

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA



**PROGRAMA OFICIAL
DE POSGRADO**
Ingeniería y Producción Industrial

**MÁSTER OFICIAL EN
SEGURIDAD INDUSTRIAL Y MEDIO AMBIENTE**

**ESTUDIO DE VIABILIDAD
DE LA REUTILIZACIÓN
DE LAS AGUAS RESIDUALES DEPURADAS
DE UNA PLANTA PETROQUÍMICA
MEDIANTE TECNOLOGÍA DE MEMBRANA**

TESIS DE MASTER

Autor: DAVID SANZ ESCRIBANO

Directores: DR. JAIME LORA GARCÍA
DR. JOSÉ M. GOZÁLVEZ ZAFRILLA

Octubre 2007

PREFACIO

Esta tesis de master ha sido realizada en el Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM), dentro del Grupo I+D+i de Procesos de Membrana, Tratamiento de Efluentes y Optimización (PROMETEO).

Las líneas de investigación se enmarcan en el campo de la ingeniería medioambiental y completan los estudios de Ingeniería Química, especialización Medio Ambiente, con la obtención del título de Master de Posgrado Oficial en Seguridad Industrial y Medio Ambiente, bajo el programa de doctorado en Ingeniería y Producción Industrial.

*Quiero agradecer a toda mi familia, a mi
chica, a mis amig@s, y a mis compañer@s de
trabajo en el Departamento de Ingeniería
Química y Nuclear, todas las fuerzas y el
apoyo que me han dado durante este año y
cuatro meses para terminar, por fin, este
trabajo. De verdad os grito:*

¡Muchas gracias!

INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	3
CAPITULO 1. ANTECEDENTES	
1.1. AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES.....	5
1.1.1. Origen, características principales y marco legal.....	5
1.1.2. Alternativas de gestión.....	8
1.1.3. El sector petroquímico	9
1.2. REUTILIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES	10
1.2.1. Sistemas de tratamiento terciario de aguas residuales.	10
1.2.2. Normativa, calidades y usos del agua regenerada.....	13
1.2.3. Situación actual de la reutilización de aguas en españa.....	17
1.2.4. Tecnología de membranas en la reutilización de aguas.....	19
1.2.5. Pre-tratamiento de sistemas de OI.....	22
1.3. ESTUDIO DE REUTILIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES EN UNA INDUSTRIA PETROQUÍMICA	25
1.3.1. Procesos de fabricación.....	25
1.3.2. Características y consumos de agua en la planta	27
1.3.3. Tratamiento de aguas residuales de la planta petroquímica.....	28
1.3.4. implementación de un sistema de oi para la reutilización de las aguas residuales y tratamiento de agua municipal	33
CAPITULO 2. ESTUDIO DE ALTERNATIVAS	
2.1 SISTEMAS CON MEZCLA DEL EFLUENTE Y DEL AGUA MUNICIPAL.....	35
2.1.1 Alternativa A: mezcla inicial de ambas corrientes.....	35
2.1.2 Alternativa B: pretratamiento específico para el efluente.....	37
2.2 TRATAMIENTO INDEPENDIENTE DE EFLUENTE SECUNDARIO Y AGUA MUNICIPAL	44
2.3 SISTEMA DE REUTILIZACIÓN PROPUESTO.....	46
2.3.1 Línea de tratamiento de agua municipal	46
2.3.2 Línea de tratamiento del efluente de la EDARI.....	47

CAPITULO 3. DISEÑO Y SIMULACION DEL SISTEMA PROPUESTO

3.1.	SISTEMA OSMOSIS INVERSA PARA TRATAMIENTO DEL AGUA MUNICIPAL	49
3.2.	SISTEMA OSMOSIS INVERSA PARA TRATAMIENTO DEL EFLUENTE SECUNDARIO.....	53
3.3.	PRETRATAMIENTO SISTEMA DE OI DEL AGUA MUNICIPAL	59
3.3.1	Bombeo inicial.....	59
3.3.2	Filtros de arena.	59
3.3.3	Dosificación de productos químicos	60
3.3.4	Filtros de cartuchos.....	62

CAPITULO 4. ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO ESPECÍFICO PARA SISTEMA DE OI DE EFLUENTE SECUNDARIO

4.1	ENSAYOS DE DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE ENSUCIAMIENTO.....	64
4.1.1	Procedimiento experimental	64
4.1.2	resultados	64
4.1.3	conclusiones	65
4.2	ENSAYOS PRELIMINARES DE MF Y UF	66
4.2.1	Procedimiento experimental	66
4.2.2	Resultados.....	67
4.2.3	Conclusiones.....	68
4.3	ENSAYOS CON MEMBRANAS DE UF DE BAJO CORTE MOLECULAR.....	69
4.3.1	Procedimiento experimental	69
4.3.2	resultados	70
4.3.3	conclusiones	71
4.4	ENSAYOS DE NF	72
4.4.1	Procedimiento experimental	72
4.4.2	Resultados.....	72
4.4.3	conclusiones	73
4.5	ENSAYOS DE FILTRACIÓN CON CARBON ACTIVO.....	74
4.5.1	Procedimiento experimental	75
4.5.2	resultados	77
4.5.3	conclusiones	78
4.6	MICROANÁLISIS DE LOS FILTROS SDI	79
4.6.1	Preparación de las muestras.....	79
4.6.2	Características del equipo de meb	80
4.6.3	Resultados.....	81
4.6.4	Conclusiones.....	84

CAPITULO 5. ANÁLISIS DE COSTES E IMPACTOS AMBIENTALES PREVISTOS

5.1	ANÁLISIS DE COSTES	85
5.1.1	Calculo de costes para los sistema de OI diseñados	85
5.1.2	estimación de costes de pretratamientos	91
5.1.3	estimación costes totales	92
5.2	IMPACTOS AMBIENTALES PREVISTOS.....	93
5.2.1	Impacto Ambiental de la descarga del concentrado de OI.....	94

CAPITULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1	REUTILIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES	97
6.2	SISTEMA PROPUESTO PARA LA PLANTA PETROQUÍMICA	97
6.3	PRETRATAMIENTO ESPECÍFICO DE OI PARA EFLUENTE SECUNDARIO	98
6.4	RECOMENDACIONES	100

BIBLIOGRAFIA.....	101
-------------------	-----

NOMENCLATURA.....	104
-------------------	-----

ANEXO 1 RESULTADOS SIMULACIÓN DE SISTEMAS OI...	105
---	-----

ANEXO 2 RESULTADOS ENSAYOS DE REALIZADOS.....	131
---	-----

ANEXO 3 ARTÍCULOS CIENTÍFICOS PRESENTADOS.....	146
--	-----

INTRODUCCIÓN

Es un hecho conocido que, actualmente, ciertas áreas de nuestro planeta se enfrentan a una escasez de recursos hídricos hasta ahora inéditas y que las previsiones a medio y largo plazo no indican que la situación vaya mejorar. Estas zonas poseen un modelo actual de demanda creciente debido al desarrollo económico y al aumento de la población. En el caso de España estas zonas deficitarias de agua se sitúan principalmente en la franja mediterránea y en los archipiélagos Canario y Balear. El fuerte incremento del turismo, la agricultura y el deterioro del medio hídrico contribuyen a aumentar dicho déficit.

En este momento, existen diferentes soluciones posibles. En el ámbito sociopolítico se puede racionalizar la gestión de la demanda y potenciar una serie de acciones institucionales que fomenten el ahorro y la concienciación por este problema. En el aspecto técnico, las alternativas son principalmente el trasvase entre cuencas, la reutilización de las aguas residuales y la desalación de aguas salobres y marinas. Tras la aprobación del Real Decreto sobre el Plan Hidrológico Nacional (Ley 2/2004), se ha impulsado de manera prioritaria la desalación y reutilización de aguas residuales en el conjunto de las cuencas deficitarias, como soluciones para incrementar los recursos hídricos disponibles.

En el caso que nos ocupa, el de una industria petroquímica situada en la Comunidad Valenciana, la disponibilidad de agua de calidad para procesos y diferentes servicios auxiliares se ha visto afectada por la escasez de recursos hídricos y el empeoramiento de los que actualmente se encuentran disponibles en el área de acción de dicha empresa situada a 1 km. del mar Mediterráneo. Por otro lado, un volumen de agua considerablemente elevado es vertido continuamente al mar, mediante un colector submarino, en forma de efluente final de la estación de depuradora de aguas residuales de la empresa.

Ante esta situación, se plantea el aprovechamiento de este efluente que, tras un tratamiento adecuado, se transforme en agua de calidad para los diferentes consumos de la factoría. Para ello, se ha pensado en la tecnología de membranas como la técnica más adecuada debido a las propias características de dicho efluente y a la sinergia con la situación de impulso a la desalación de agua de mar y reutilización de aguas residuales en el ámbito español y europeo.

OBJETIVOS

El objetivo de la presente tesis de Master en Seguridad Industrial y Medio Ambiente, es el desarrollo de un sistema basado en un proceso de Ósmosis Inversa (OI) para la reutilización de aguas residuales depuradas, procedentes de una industria petroquímica.

De forma más específica, los objetivos concretos que contempla este proyecto son los siguientes:

- Proponer un sistema de recuperación de aguas residuales depuradas basado en tecnología de membranas y que contemple además el tratamiento de las aguas municipales suministradas actualmente a la empresa.
- Estimación del comportamiento de proceso de OI con los parámetros de recuperación deseados y las características de efluente y agua osmotizada obtenida.
- Estudio experimental del pretratamiento necesario para el sistema de OI que no puede ser sometido a simulación mediante software comercial de fabricantes de membranas debido al carácter específico de la corriente de alimento.
- Análisis de costes y consideraciones de impacto ambiental previstos que generaría la implantación del sistema de recuperación propuesto.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.1. AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

1.1.1. ORÍGEN, CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES Y MARCO LEGAL

El sector industrial utiliza alrededor de un 25% del total de agua consumida por el ser humano. Las necesidades de agua en la industria son diversas dependiendo de los sistemas o procesos existentes en la factoría. En ciertos tipos de industria como papeleras, de textil y de curtidos, alimentarias, cerveceras, lácteas, de automóviles, de producción de energía eléctrica,... el agua representa un papel esencial para la producción. Este hecho se refleja en los grandes consumos de agua de dichas industrias (ver tabla 1.1) y a su vez en el volumen de aguas residuales que son generadas.

Tabla 1.1 Consumo medio aproximado de agua en diversos tipos de industria [1].

Industria	Consumo de agua
Papelera	29 m ³ /ton papel
Cervecera	10-15 m ³ /m ³ cerveza
Láctea	140 m ³ /m ³ leche
Azucarera	8 m ³ /ton azúcar
Automóvil	450 m ³ /coche
Textil	100 m ³ /ton tela
Producción energía	63 m ³ /MWh

En ciertos casos el agua de vertido no difiere significativamente del agua de partida. Sin embargo, en la mayoría de los casos los efluentes industriales presentan una elevada carga contaminante. Dicha contaminación puede cuantificarse a través de diversos parámetros de composición como demanda biológica de oxígeno, demanda química de oxígeno o sólidos en suspensión, y a su vez mediante el análisis de composición en sustancias específicas tanto orgánicas como inorgánicas. Estos compuestos, a diferencia de aquellos presentes en las aguas residuales domésticas, no se eliminan por un tratamiento

convencional, bien por estar en concentraciones elevadas, o bien por su naturaleza química.

Las características de las aguas residuales industriales pueden variar considerablemente tanto entre los diferentes tipos de industria como dentro de factorías del mismo sector. En las tablas 1.2 y 1.3 aparecen los principales compuestos contaminantes de origen industrial en agua y el porcentaje de participación de emisiones directas en la Unión Europea.

Tabla 1.2 Contaminantes inorgánicos en agua clasificados por actividad.

Arsénico y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (22%). Industria química inorgánica de base o fertilizantes (20%) Producción de cemento y materiales cerámicos (18%) Plantas de procesado de residuos peligrosos (10%)
Cadmio y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (66%)
Cromo y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (87%)
Cobre y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (23%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (18%) Industria Química Orgánica de base (12%) Plantas de combustión (12%)
Cianuros	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (80%) Industria Química Orgánica de base (10%)
Fluoruros	Industria química inorgánica de base o fertilizantes (54%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (22%) Industria Química Orgánica de base (17%)
Plomo y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (40%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (15%) Industria Química Orgánica de base (12%) Refinerías de petróleo y gas (12%)
Mercurio y sus compuestos	Industria química inorgánica de base o fertilizantes (31%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (18%) Industria Química Orgánica de base (14%)
Níquel y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (44%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (13%) Industria Química Orgánica de base (13%)
Fósforo	Industria química inorgánica de base o fertilizantes (25%) Industria Química Orgánica de base (22%) Industria de la madera y papel (18%) Industrias lácteas, mataderos y otras (13%)
Zinc y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (33%) Industria Química Orgánica de base (23%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (16%) Industria de la madera y papel (11%)

Fuente: *The European Pollutant Emission Register*

Tabla 1.3 Contaminantes orgánicos en agua clasificados por actividad.

Benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (BTEX)	Industria Química Orgánica de base (56%) y xilenos (BTEX) Industrias del petróleo y del gas (17%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (11%)
Cloroalcanos	Industria química inorgánica de base o fertilizantes (100%)
Órgánicos halogenados	Instalaciones para la producción de pasta de papel (86%)
1,2 Dicloroetano (DCE)	Productos químicos orgánicos de base (63%) Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (36%)
Diclorometano (DCM)	Productos químicos orgánicos de base (48%) Industria farmacéutica (30%)
Dioxinas y furonas	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (41%) Instalaciones de combustión (19%) Productos químicos orgánicos de base (17%) Instalaciones para eliminación de residuos peligrosos (15%)
Fenoles	Productos químicos orgánicos de base (47%) Refinerías de petróleo y de gas (23%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (11%)
Hexaclorobenceno Hexaclorobutadieno Hexaclorciclohexano	Productos químicos orgánicos de base (~90%)
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH)	Tratamiento de superficies con disolventes orgánicos (33%) Refinerías de petróleo y de gas (27%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (21%) Productos químicos orgánicos de base (13%)
Hidrofluorocarburos	Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (48%) Productos químicos orgánicos de base (41%)
Tetracloroetileno	Tratamiento de superficies con disolventes orgánicos (43%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (26%) Productos químicos orgánicos de base (12%) Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (12%)
Tetraclorometano	Productos químicos orgánicos de base (93%)
Triclorobencenos	Productos químicos orgánicos de base (56%) Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (44%)
1,1,1-Tricloroetano	Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (100%)
Tricloroetileno	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (32%) Productos químicos orgánicos de base (31%) Tratamiento de superficies con disolventes orgánicos (24%)
Triclorometano (Cloroformo)	Productos químicos orgánicos de base (43%) Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (40%) Industria farmacéutica (15%)

Fuente: *The European Pollutant Emission Register*

De este modo, muchos de los compuestos orgánicos e inorgánicos que se han identificado en aguas residuales industriales son objeto de regulación especial debido a su toxicidad o a sus efectos biológicos a largo plazo. De acuerdo a *ley 16/2002 de prevención y control integrado de la contaminación*, se consideran límites de concentración en el agua para las siguientes sustancias:

- Sustancias que ejercen una influencia desfavorable sobre el balance de oxígeno (computables mediante parámetros agregados tales como DBO, DQO, COT).
- Compuestos órgano-halogenados y sustancias que puedan generarlos en el medio acuático.
- Sustancias y preparados cuyas propiedades cancerígenas o mutagénicas puedan afectar a la reproducción en el medio acuático.
- Hidrocarburos persistentes y sustancias orgánicas tóxicas persistentes y bioacumulables.
- Biocidas y productos fitosanitarios.
- Cianuros.

1.1.2. ALTERNATIVAS DE GESTIÓN

A la hora de reducir la cantidad de contaminantes presentes en las aguas residuales industriales así como que la carga contaminante residual que está presenta en los diferentes efluentes, son tres las opciones de actuación:

- a) Control en el punto de generación de la corriente de agua residual.
- b) Pre-tratamiento y/o tratamiento primario para descarga al colector de aguas municipales y posterior tratamiento en la Estación Depuradora de Aguas Residuales Urbanas (EDARU). En este caso se deben cumplir unos valores límite de contaminantes presentes en el efluente vertido a la EDARU.
- c) Tratamiento integral en la propia planta industrial para reutilización directa en la empresa o vertido directo al medio. En este caso la Estación Depuradora de Aguas Residuales Industrial (EDARI) deberá cumplir con los límites de vertido impuestos por la normativa de aplicación.

1.1.3. EL SECTOR PETROQUÍMICO

Es posible clasificar las distintas corrientes de aguas residuales que se producen en una industria perteneciente al sector petroquímico en función del origen de las mismas. Así se establecen las siguientes seis categorías [2]:

- I.* Aguas procedentes de procesos de producción durante operación normal.
- II.* Efluentes de servicios auxiliares como producción de energía y sistemas de enfriamiento.
- III.* Aguas sanitarias de áreas administrativas, baños, vestuarios, comedor, etc.
- IV.* Aguas de lluvia contaminadas procedentes de área de producción.
- V.* Aguas de lavado de tanques de almacenamiento de producto final.
- VI.* Mezclas de vertidos procedentes de fugas o derrames.

La gran combinación de operaciones unitarias presentes en una planta de procesos petroquímicos hacen muy difícil la generalización entorno a las características de las aguas residuales producidas. Así pueden encontrarse compuestos químicos derivados del petróleo y gas natural. En su mayor parte se trata de hidrocarburos y otras sustancias como aceites, lubricantes, gas oil, fuel oil, compuestos orgánicos, etc [3] Todo ello se traduce en elevados valores carga contaminante sobretodo de grasas, DQO, COT, así como grandes cantidades de sólidos totales disueltos y bajas concentraciones de sólidos suspendidos. Además, los valores de pH suelen situarse muy por encima del valor de 7 [4].

Por otro lado, hay que considerar la tremenda variabilidad en los valores de concentración para un mismo parámetro hasta en un mismo día [5]. El amplio rango de concentraciones de los distintos parámetros hace a veces muy difícil el diseño de sistema de tratamiento de aguas residuales.

Por otro lado, no siempre todos ellos pueden finalmente ser tratados por procesos convencionales de depuración si los límites de vertido que se exigen son muy estrictos. Cuando esto sucede es necesario aplicar otros procesos de depuración adicionales, o bien segregar los efluentes más conflictivos y no enviarlos al tratamiento común.

1.2. REUTILIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES

Normalmente, la gestión típica de aguas residuales tanto urbanas como industriales, finaliza con el vertido de las aguas al medioambiente (figura 1.1). Con ello se fomenta una pérdida y sobreexplotación de recursos, contribuyendo además a la degradación del medio receptor ya que en general nunca se alcanza un grado de depuración completo.

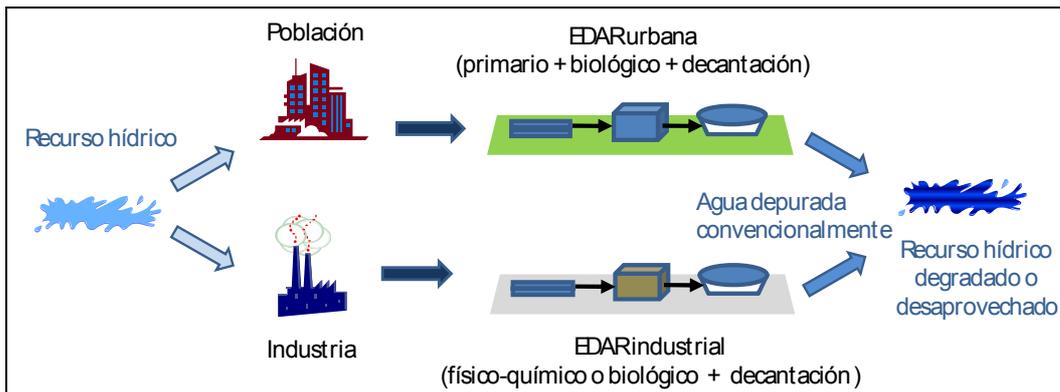


Figura 1.1- Situación actual de tratamiento de efluentes sin reutilización.

La utilización directa de esta agua depurada es cada vez más restringida debido a los problemas que presenta (elevada salinidad, presencia de patógenos, elevada carga orgánica o presencia de sustancias tóxicas). Incluso para uso agrícola, los tratamientos de depuración convencionales no resultan suficientes, precisándose de tratamientos adicionales. Además se está produciendo un aumento de los usos industriales y recreativos que requieren una calidad del agua aún mayor.

Los factores mencionados, la necesidad de nuevos recursos hídricos y las exigencias medioambientales van a obligar a tratar el agua depurada para su reutilización mediante los denominados tratamientos terciarios.

1.2.1. SISTEMAS DE TRATAMIENTO TERCIARIO DE AGUAS RESIDUALES.

Normalmente las estaciones depuradoras de aguas residuales cuentan con una serie de tratamientos primarios seguidos de otros tratamientos secundarios (reactor biológico y decantación). Estos procesos son normalmente insuficientes para obtener un agua de calidad aceptable para destinarla a otros usos.

Por todo ello, se hace necesario la presencia de un sistema de tratamiento denominado TRATAMIENTO TERCIARIO que mejore la calidad del agua depurada y haga posible su reutilización directa.

Estos tratamientos deben considerar los siguientes aspectos:

- El origen y la calidad del agua de partida.
- La calidad del agua a reutilizar (condiciones sanitarias y composición química).
- La garantía de suministro, almacenamiento y distribución.
- Los campos de aplicación y utilización del agua regenerada.

Las tecnologías disponibles y empleadas en los tratamientos terciarios actuales son normalmente de dos tipos, en función de si sólo es preciso una desinfección del agua, o bien, si es necesaria además una desalación de las aguas a tratar.

Procesos de desinfección

Entre las principales técnicas de desinfección se encuentran las siguientes:

- Desinfección mediante tratamientos extensivos (lagunaje, infiltración, percolación,...).
- Desinfección con cloro.
- Desinfección con otros reactivos químicos que no sean el cloro o sus derivados (bromo, ácido peracético, ozono, pH alto o bajo,...).
- Desinfección mediante radiación Ultravioleta (UV).
- Desinfección mediante técnicas de membrana como la Microfiltración (MF) y Ultrafiltración (UF).

Procesos de desalación

Si se dispone de aguas de vertido con un determinado nivel de concentración en sales disueltas y se desea alcanzar agua de cierta calidad, es necesario implementar sistemas de desalación. Estos sistemas engloban las técnicas de separación por membrana y las técnicas evaporativas. El uso directo de técnicas evaporativas se realiza sólo en algunos países con un bajo coste de la

energía, cuando existe calor residual industrial disponible o de forma testimonial en algunas instalaciones solares.

En el resto, se plantea como primera alternativa las técnicas de membrana y una posterior gestión de sus concentrados.

De este modo, en España en la mayor parte de las plantas de tratamiento terciario con desalación de agua, se emplea alguna de las siguientes técnicas de membrana:

- Electrodialisis reversible (EDR).
- Nanofiltración (NF).
- Ósmosis Inversa (OI).

La misión de estos sistemas es reducir la conductividad del agua a reutilizar y se pueden utilizar para el tratamiento parcial o completo del agua a obtener según la tecnología utilizada.

Pre-tratamientos

Tanto en los casos de desinfección y como en los de desalación se requiere de un sistema de pre-tratamiento del agua con el objetivo de reducir al máximo posible los sólidos en suspensión, la materia orgánica no disuelta y los coloides presentes en el agua. Entre estos pre-tratamientos encontramos generalmente alguno o varios de los siguientes procesos:

- Tratamientos físico-químicos tales como coagulación, floculación y filtración y/o decantación.
- Filtración (arena, anillas,...).
- Técnicas de membrana como MF y/o UF que en algunos casos puede estar ya presente en el tratamiento secundario. Este es el caso de los Bio Reactores de Membranas (BRM).

Gestión de los concentrados.

En las plantas de tratamiento terciario de aguas residuales se debe disponer de las medidas adecuadas que garanticen la correcta gestión de los residuos sólidos y líquidos generados. Se debe hacer especial hincapié en aquellas plantas que disponen de sistemas de desalación por ósmosis inversa ya que se genera una

corriente de concentrados en sales que debe ser gestionada medioambientalmente. La gestión de los concentrados depende de las características concretas de los mismos, que a su vez dependen de la calidad del agua de partida y del proceso de membrana aplicado, así como de la ubicación de la planta.

En general, la práctica habitual consiste en el vertido a cauce público cuando los efluentes concentrados cumplen con la legislación vigente en cuanto a su escaso impacto en el medio natural. Sólo en aquellos casos en los que esta vía no es posible, se plantean sistemas de evaporación térmica cuyo alto coste debe ser necesariamente subvencionado por la Administración.

Otras técnicas disponibles basadas en procesos de evaporación de bajo consumo energético están todavía en proceso de desarrollo [6]. Las técnicas de evaporación son las más adecuadas, desde el punto de vista medioambiental, para continuar la concentración de los efluentes concentrados, ya que permiten conseguir, un residuo sólido más fácil de gestionar que el residuo líquido de partida, una corriente de líquido reutilizable en el proceso y al mismo tiempo conservar el medio natural. En los procesos convencionales de evaporación la energía necesaria es suministrada en forma de vapor, siendo uno de los principales inconvenientes el coste económico y ambiental asociado a la energía térmica necesaria para generarlo. Por ello, la utilización del proceso de evaporación de bajo consumo energético puede considerarse como una de técnica de gran potencial de desarrollo en el futuro para la gestión de los concentrados.

1.2.2. NORMATIVA, CALIDADES Y USOS DEL AGUA REGENERADA

Una vez aplicados los correspondientes tratamientos el agua regenerada puede ser reutilizada en muy diversos campos. La utilización del agua depurada estará condicionada por su calidad, y a su vez esta calidad dependerá del tipo de tratamiento o tratamientos efectuados.

Entre la normativa de nivel internacional cabe citar por su importancia la normativa de la OMS, actualmente todavía en revisión, y la actualización por parte de la U.S. Environmental Protection Agency, EPA, de la normativa para reutilización de aguas residuales en los Estados Unidos (2004).

En cuanto a la normativa, en España no existe actualmente una normativa que defina los usos a los que se puede destinar el agua regenerada en función de su calidad. En 1999 el CEDEX realizó una propuesta de calidades mínimas exigidas para la reutilización directa de efluentes depurados según los distintos usos posibles [7]. A partir de ella, el ministerio de Medio Ambiente ha elaborado un proyecto de real decreto por el que se establecen las condiciones básicas para la reutilización de las aguas depuradas [8]. En esta propuesta de Real Decreto se establecen definiciones, tipo de infraestructuras, requisitos de las plantas de reutilización, y lo que en nuestro caso se considera de especial interés: los usos y calidades para el agua reutilizada. De manera que se prohíbe el uso de agua reutilizada en:

- a) Para el consumo humano, salvo situaciones de declaración de catástrofe en las que la autoridad sanitaria especificará los niveles de calidad exigidos a dichas aguas.
- b) Para los usos propios de la industria alimentaria, tal y como se determina en el artículo 2.1 b) del Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.
- c) Para usos de refrigeración en instalaciones hospitalarias y similares.
- d) Para el cultivo de moluscos filtradores en acuicultura.

En la tabla 1.4 se indica los diferentes usos para el agua reutilizada agrupados en 5 categorías:

Tabla 1.4. Usos y calidades previstas para el agua reutilizada [8].

	<p>CALIDAD 1.1 RESIDENCIALES:</p> <ul style="list-style-type: none"> a) Riego de jardines privados. b) Descarga de aparatos sanitarios. c) Sistemas de calefacción y refrigeración de aire. d) Otros usos domésticos.
I. Usos urbanos	<p>CALIDAD 1.2 SERVICIOS URBANOS:</p> <ul style="list-style-type: none"> a) Riego de zonas verdes urbanas (parques, campos deportivos y similares). b) Baldeo de calles. c) Sistemas contra incendios. d) Lavado industrial de vehículos. e) Fuentes y láminas ornamentales.

Tabla 1.4. Continuación.

II. Usos agrícolas	CALIDAD 2.1	a) Riego de cultivos con sistema de aplicación del agua que permita el contacto directo del agua regenerada con las partes comestibles para alimentación humana en fresco.
	CALIDAD 2.2	a) Riego de productos para consumo humano con sistema de aplicación de agua que no evita el contacto directo del agua regenerada con las partes comestibles, pero el consumo no es en fresco sino con un tratamiento industrial posterior. b) Riego de pastos para consumo de animales productores de leche o carne. c) Acuicultura.
	CALIDAD 2.3	a) Riego localizado de cultivos leñosos que impida el contacto del agua regenerada con los frutos consumidos en la alimentación humana. b) Riego de cultivos de flores ornamentales, viveros, invernaderos sin contacto directo del agua regenerada con las producciones. c) Riego de cultivos industriales, viveros, forrajes ensilados, cereales y semillas oleaginosas.
III. Usos Industriales	CALIDAD 3.1	a) Aguas de proceso, limpieza y refrigeración industrial, excepto en la industria alimentaria. b) Otros usos industriales.
IV. Usos recreativos	CALIDAD 4.1	a) Riego de campos de golf
	CALIDAD 4.2	a) Estanques, caudales circulantes de uso recreativo accesibles al público (excepto baño)
	CALIDAD 4.3	a) Estanques, masas de agua y caudales circulantes ornamentales, en los que está impedido el acceso del público al agua
V. Usos ambientales	CALIDAD 5.1	a) Recarga de acuíferos por percolación localizada a través del terreno
	CALIDAD 5.2	a) Recarga de acuíferos por inyección directa
	CALIDAD 5.3	a) Riego de bosques, zonas verdes y de otro tipo no accesibles al público. b) Silvicultura.
	CALIDAD 5.4	a) Otros usos ambientales (mantenimiento de humedales, caudales mínimos y similares)

Cada categoría se subdivide en usos específicos, resultando un total de 12 usos. Como novedad importante se incorpora el riego de campos de golf como uso

de manera independiente. El fomento del uso de aguas residuales para atender las necesidades de riego de los campos de golf resulta necesario para no disminuir recursos hídricos destinados a otros usos preferentes, tales como el abastecimiento a la población, regadíos, usos agrarios e industriales.

Tabla 1.5. Criterios de calidad para la reutilización de aguas [8].

Calidad	Criterios de calidad				Otros Criterios
	Biológica		Físico-química		
	Huevos de Nematodos intestinales	Escherichia Coli	Sólidos en Suspensión	Turbidez	
1.1	<1 huevo/10L	0 ufc*/100 mL	<10 mg/L	<2 NTU	Legionella spp.
1.2	<1 huevo/10L	200 ufc/100 mL	<20 mg/L	<10 NTU	<1000 ufc/L (1)
2.1	<1 huevo/10L	200 ufc/100 mL	<20 mg/L	<10 NTU	Legionella spp. <1000 ufc/L (1)
2.2	<10 huevo/10L	1000 ufc/100 mL	<35 mg/L	No se fija limite	Taenia saginata y Taenia Solium: <1 huevo/L (2)
2.3	<10 huevo/10L	10000 ufc/100 mL	<35 mg/L	No se fija limite	-
3.1	No se fija limite	1000 ufc/100 mL	<35 mg/L	<15 NTU	Legionella spp. <1000 ufc/L (1)
4.1	<1 huevo/10L	200 ufc/100 mL	<20 mg/L	<10 NTU	
4.2	<1 huevo/10L	200 ufc/100 mL	<20 mg/L	<10 NTU	Legionella spp. <1000 ufc/L (1) PT <2 mg P/L (3)
4.3	No se fija limite	1000 ufc/100 mL	<35 mg/L	No se fija limite	PT <2 mg P/L (3)
5.1	No se fija limite	1000 ufc/100 mL	<35 mg/L	No se fija limite	NT <10 mg N/L (4)
5.2	<1 huevo/10L	0 ufc/100 mL	<10 mg/L	<2 NTU	NO ₃ <25 mg NO ₃ /L
5.3	No se fija limite	No se fija limite	<35 mg/L	No se fija limite	
5.4	Calidad mínima requerida se estudiará caso por caso				

(*) ufc: Unidades formadoras de colonias. (1) Si existe riesgo de aerosolización. (2) Si se riegan pastos de animales productores de carne. (3) Fósforo total, suma del fósforo inorgánico y orgánico presente en la muestra en aguas estancadas (4) Nitrógeno total, suma del nitrógeno inorgánico y orgánico presente en la muestra.

En cuanto a los criterios de calidad, en la tabla 1.5 se establecen los criterios de calidad para los usos anteriormente descritos. En estos criterios destaca la limitación de la presencia de *Legionella spp* cuando se prevea riesgo de aerosolización en los usos urbanos y uso en cultivos de invernadero, riego de cultivos para consumo en crudo y frutales regados por aspersión. Como novedades también importantes cabe citar que se incorpora el fósforo total en los usos en estanques, masas de agua y caudales circulantes, de uso recreativo u ornamental y que se introducen indicadores para el control de virus en los usos residenciales y en recarga de acuíferos por inyección directa. Finalmente apuntar que los usos domiciliarios y la recarga directa de acuíferos son los que exigen una mayor calidad en las aguas; y el uso menos restrictivo es el relacionado con riego de bosques y zonas verdes no accesibles al público, que no fija límite para la turbidez ni para huevos de nematodos.

Aparte de este proyecto de Real Decreto que será de carácter nacional, existen además criterios y normativas de reutilización en distintas cuencas hidrográficas y comunidades autónomas. En la comunidad valenciana se manifiesta en dos documentos:

- 1º Plan Director de Saneamiento y Depuración. (Incluye reutilización).
- 2º Plan Director de Saneamiento y Depuración (2004). Incluye directrices, objetivos, criterios y actuaciones de reutilización

1.2.3. SITUACIÓN ACTUAL DE LA REUTILIZACIÓN DE AGUAS EN ESPAÑA

A la hora de cuantificar este hecho se ha tomado como base las referencias aportadas por el Instituto Nacional de Estadística. Así, en la Tabla 1.6 se muestra la distribución de los efluentes residuales generados en nuestro país y en la Comunidad Valenciana en el año 2004. Cabe destacar que la mayor parte de los efluentes depurados (94%) son vertidos sin ser reutilizados.

Tabla 1.6. Recogida y destino de las aguas residuales en España y en la Comunidad Valenciana.

Volumen	España		Comunidad Valenciana	
	hm ³	%	hm ³	%
Volumen de aguas residuales recogidas	6427	100	1007	100
Volumen total de agua vertida	6027	93.8	823	81.8
Volumen total de aguas residuales reutilizadas	393	6.2	184	18.2

Fuente: Instituto Nacional de Estadística (2004)

Si se analiza los distintos usos del agua que sí es depurada y reutilizada, tal como se recoge en la figura 1.2, destaca su escasa aplicación directa en la industria (menor del 1%).

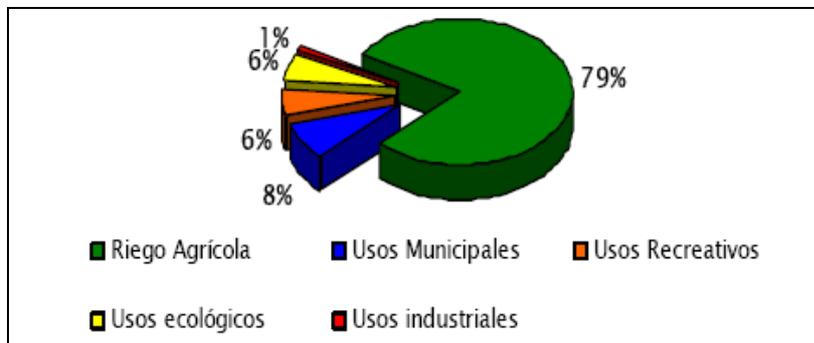


Figura 1.2 –Diferentes usos de reutilización de aguas residuales depuradas en España (2005) [9].

A su vez las administraciones públicas están impulsando dicha reutilización, signo de ello es el proyecto de Real Decreto [8] para la reutilización de aguas depuradas y de modificación parcial del reglamento del dominio público hidráulico. Este proyecto pretende desarrollar una nueva política del agua basada en la gestión eficiente de los recursos, estableciendo además los posibles usos del agua regenerada.

En cuanto a los diseños actuales de plantas de reutilización de aguas, como sucede habitualmente en otros ámbitos de la tecnología, no existe un estándar homogéneo que sirva para todos los casos posibles. De hecho, las primeras instalaciones de reutilización de este tipo de agua requieren en la mayoría de los casos modificaciones continuas en el diseño que incrementan notablemente los costes de inversión y explotación. En España existe una gran experiencia tanto en el diseño como en la operación de plantas desaladoras, estaciones depuradoras convencionales y planta de reutilización mediante sistemas de desinfección [10].

Con motivo del aumento de concentración salina de los efluentes y de las calidades requeridas para los usos del agua reutilizada, en los últimos años se han introducido diferentes sistemas de desalación basados en la tecnología de membranas por los que se obtiene un agua de calidad que cumplen los parámetros necesarias para uso tanto agrícola como industrial.

1.2.4. TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS EN LA REUTILIZACIÓN DE AGUAS.

Dentro de los tratamientos terciarios aquellos que incluyen procesos de desalación utilizan en su mayor parte la tecnología de membranas para alcanzar tanto la calidad como el grado de recuperación necesarios.

Se denominan procesos o tecnologías de separación por membrana a una serie de técnicas que, mediante el uso de membranas, permiten llevar a cabo una separación molecular en un fluido, sea éste gas o líquido. La fuerza impulsora del proceso puede ser de diversa índole existiendo procesos que emplean un potencial eléctrico y otros que utilizan una diferencia de presión.

Estas técnicas se han desarrollado mucho en los últimos años, existiendo en la actualidad muchas instalaciones que las utilizan (desaladoras de agua, sistemas de ablandamiento de aguas, separación, concentración y purificación en la industria, etc.) ya que son técnicas muy selectivas, en las que no se emplea productos químicos y por ello para muchas aplicaciones son mucho más económicas que cualquier otro tipo de proceso de separación. La aplicación de este tipo de técnicas como tratamiento terciario en depuración de aguas también tiene cabida, sobretodo si se pretende la reutilización de agua.

Las técnicas de membranas se pueden clasificar atendiendo a su fuerza impulsora. De entre todas las técnicas, en los procesos de reutilización de aguas se encuentran fundamentalmente dos tipos:

- a) **Potencial eléctrico:** Electrodialisis. La electrodialisis es un proceso de desalación por medio de la separación electroquímica en el cual los iones son transferidos por medio de membranas paralelas semipermeables aniónicas y catiónicas, desde una solución menos concentrada por efecto de un campo eléctrico de corriente continua. Las membranas son sumergibles, están cargadas y son conductoras eléctricas de aniones y

cationes. Existen diversos tipos y configuraciones de electrodiálisis. El de mayor implantación en el campo de la desalación es el de la electrodiálisis Reversible (EDR). En la EDR la polaridad de los electrodos se invierte varias veces por hora (normalmente cada 20 minutos) lo que provoca una autolimpieza de las membranas.

b) Procesos basados en la presión. Los procesos de membrana usados con más frecuencia son Microfiltración (MF), Ultrafiltración (UF), Nanofiltración (NF) y Ósmosis Inversa (OI). Todos estos son procesos que utilizan como fuerza impulsora un incremento de presión. Estos procesos trabajan según el principio de flujo. Una bomba transporta la alimentación tangencialmente sobre la membrana. La membrana, formada generalmente por compuestos de polímeros, ofrece una resistencia al paso de diferentes materias disueltas/solubles, en primer lugar debido al tamaño de las moléculas y luego también por la carga y solubilidad. Así, se consiguen dos corrientes: una de permeado que cae normalmente sin presión y posee una menor concentración de partículas disueltas/solubles que la alimentación; y por otro lado el concentrado, que cuenta con una mayor cantidad de materia.

En el caso de la reutilización de aguas residuales, los sistemas más empleados son los que utilizan la presión como fuerza impulsora ya que la carga contaminante residual de las aguas ya depuradas es separada con una mayor eficiencia y se eliminan las sustancias disueltas orgánicas e inorgánicas. De manera que, tanto en el caso de aguas urbanas [11-14] como de aguas industriales [15] existen un gran número de estudios que muestran el proceso de reutilización mediante tecnologías de membranas como un sistema eficaz.

Entre los diferentes sectores industriales, el textil es uno de los que más aplicación muestra de reutilización de aguas mediante procesos de membrana en los últimos años [16-19]. En el caso de sector petroquímico también se encuentran diferentes estudios fundamentales y de aplicación [20,21].

Diseño de sistemas de reutilización basados en tecnología de membranas.

El diseño de una planta de reutilización de aguas basada en tecnología de membranas requiere de un gran conocimiento de las características del agua a tratar para configurar el adecuado pre-tratamiento, como garantía del buen funcionamiento de las membranas empleadas. La mayor parte de los sistemas de reutilización con tecnología de membranas incluyen sistemas de NF o OI. Por tanto, es evidente que sin un estudio científico de la fase de pre-tratamiento la vida media de una instalación puede verse reducida considerablemente como consecuencia de un ensuciamiento prematuro y creciente de la superficie activa de las membranas.

Por otro lado, se debe considerar la adecuada gestión de los concentrados que como se ha apuntado en el apartado 1.2.1 Esta etapa es necesaria siempre que exista un proceso de desalación mediante procesos de membrana.

A continuación se muestra un esquema de un proceso de recuperación de aguas residuales urbanas basada en tecnología de membranas (figura 1.3) El agua obtenida mediante dichos sistemas podría emplearse en usos agrícolas, lúdicos o industriales disminuyendo la presión sobre los recursos hídricos disponibles. En este diseño destaca además el empleo de un sistema de evaporación energéticamente eficiente que resuelve el problema de la gestión de concentrados sin ocasionar impactos ambientales graves.

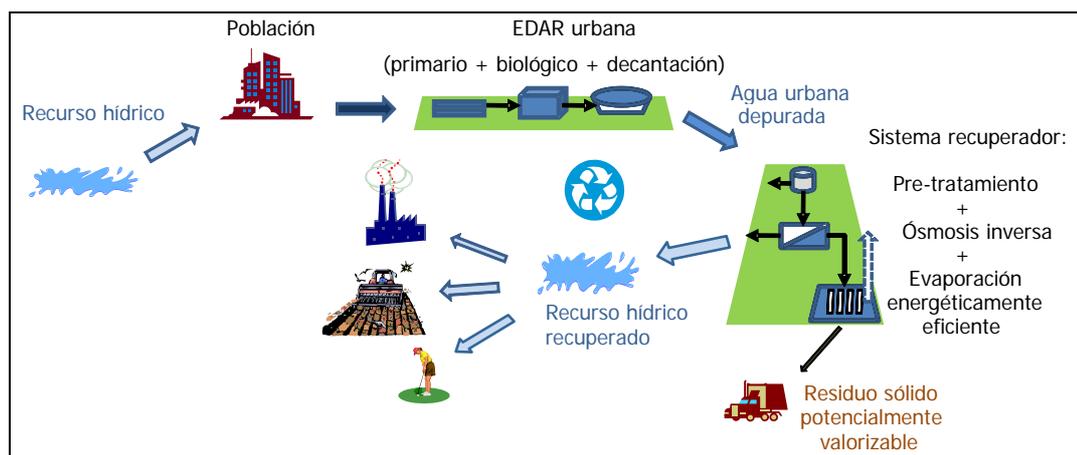


Figura 1.3. Ciclo recuperativo propuesto para las aguas residuales urbanas.

En el caso industrial (figura 1.4) el planteamiento general idéntico pero el objetivo es la reutilización del agua en la propia industria de manera que los aportes necesarios sean únicamente los destinados a compensar las pérdidas intrínsecas al sistema de recuperación.

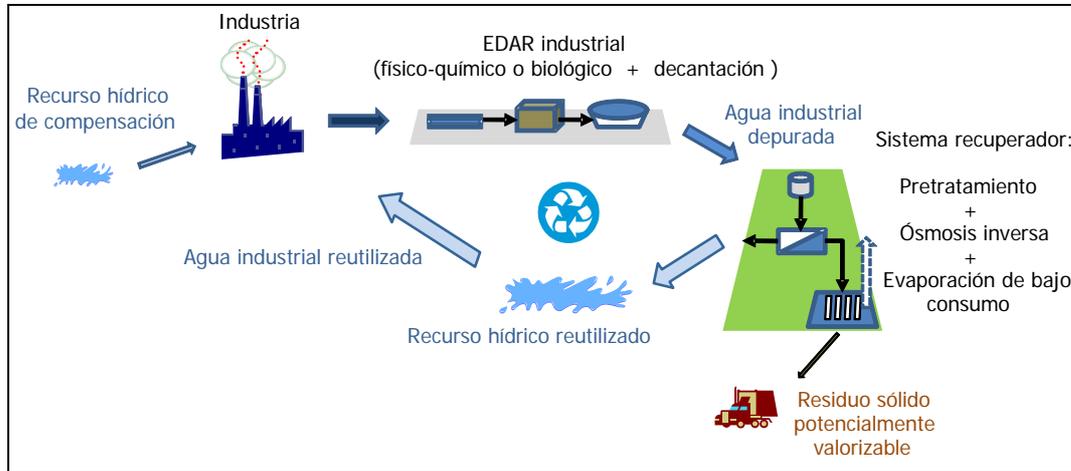


Figura 1.4. Ciclo recuperativo propuesto para las aguas en la industria.

1.2.5. PRE-TRATAMIENTO DE SISTEMAS DE OI

La tecnología de OI es muy sensible al ensuciamiento por coloides o sustancias de tipo orgánico [22-24]. Este ensuciamiento redundará en un reemplazo excesivo de las membranas y en una disminución de la eficiencia del sistema (menor producción y mayor consumo energético). Por este motivo resulta imprescindible la introducción de pretratamientos que dejen el efluente del sistema biológico en condiciones de ser tratado en el sistema de OI de forma rentable [25]. El éxito de estos pretratamientos permitirá extender a un mayor número de situaciones la posibilidad de aplicar OI para reutilizar agua.

A la hora de diseñar el esquema de pre-tratamiento más adecuado, hay que tener en cuenta problemas particulares que no aparecen en el tratamiento de un agua de origen natural:

- Existencia de sustancias no habituales en las aguas naturales, muchas de ellas con un alto poder de ensuciamiento y en elevada concentración.
- Creciente concentración de sustancias problemáticas debido a la reutilización de un porcentaje importante del agua.
- Gran variabilidad de las condiciones del efluente a tratar, intrínseca a muchos procesos productivos.

Estas diferencias implicarán que el esquema general de pre-tratamiento difiera del que utilizan los sistemas de OI que se utilizan para tratar aguas naturales.

Una particularidad importante va a ser la necesidad de introducir una etapa previa con membranas de microfiltración (MF) o ultrafiltración (UF). Estas tecnologías permiten asegurar la calidad del efluente a la entrada del sistema de OI presentando además las siguientes ventajas:

- Un consumo energético bajo en los sistemas actuales que permiten su utilización efectiva.
- Reducen, frente a otros sistemas, el espacio necesario para el tratamiento del agua.
- Son sistemas modulares, fácilmente ampliables y combinables con otros procesos.
- Son procesos adaptables a diferentes situaciones y que consiguen una reducción a medida de las sustancias perjudiciales para el sistema de OI.
- Fácil control de la operación.

A nivel mundial existe una tendencia a la utilización de UF o MF en los pretratamientos de OI [26]. Aunque eso sí, debe demostrarse previamente su eficacia ya que determinadas sustancias orgánicas de bajo peso molecular no son rechazadas por dichas tecnologías de manera que pueden llegar al proceso de OI provocando una disminución drástica en la efectividad del proceso. Los fabricantes de membranas de OI advierten de que altas concentraciones de COT en aguas no naturales que se desean osmotizar representan un serio riesgo de ensuciamiento. En muchos casos se especifica a la hora de diseñar las plantas de OI que este factor de ensuciamiento irreversible disminuye el flux de la membrana entre un 5-15%. Los límites de este factor depende precisamente a de una baja o una alta concentración en COT. Dichos fabricantes recomiendan incluir un pretratamiento específico para reducción del COT cuando este supera concentraciones de 3 mg/L [27].

En este sentido se debe apuntar que la NF puede ser introducida como pretratamiento a la OI en sistemas de reutilización de aguas residuales urbanas y/o industriales. La NF podría eliminar los contaminantes presentes en el efluente

secundario como el COT y la Demanda Química de Oxígeno (DQO), así como reducir la concentración en sales bivalentes (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc) presentes en el agua alimento en un alto porcentaje. Paralelamente, se deben considerar los protocolos de limpieza de las membranas de NF y mejoras en el pretratamiento de cara a optimizar la etapa de NF logrando una elevada conversión del proceso.

1.3. ESTUDIO DE REUTILIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES EN UNA INDUSTRIA PETROQUÍMICA

La presente tesis de master pretende realizar un estudio aplicado de la reutilización de aguas residuales depuradas en una industria petroquímica concreta. A continuación se desarrollarán diversos puntos para el conocimiento del entorno y características principales tanto de la empresa como del sistema de reutilización de aguas que se pretende desarrollar.

1.3.1. PROCESOS DE FABRICACIÓN

La empresa basa sus procesos de fabricación en la producción de *caprolactama* que a su vez es materia prima para la producción de *nylon 6*. Además de estos dos productos principales, destacamos los siguientes sub-productos obtenidos en la planta estudiada:

- *Policarbonatodiol (PCD)*: Materia prima empleada en la fabricación de resinas de poliuretano, es un producto ecológico, sustitutivo del PVC.
- *1,5 Pentanodiol (PDL)*: Materia prima para resinas de poliéster, tintas de Impresoras y la Industria farmacéutica.
- *Sulfato amónico*: Es un fertilizante empleado en el tratamiento de aguas, curtido de cueros, procesos retardantes de flama, como nutriente en procesos de fermentación, teñido de textiles, tratamiento de metales y alimentación animal.
- *Hexanodiol*: Es un alcohol de fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ que suele emplearse como disolvente en diversas reacciones químicas y como base para la formación de poliésteres que a su vez se emplean en la fabricación de poliuretanos.

Fabricación de Caprolactama

La caprolactama es una amina cíclica de fórmula $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, que se presenta en forma de cristales blancos o escamas de carácter higroscópico. La caprolactama se utiliza principalmente como compuesto base para la fabricación de fibras sintéticas como: Perlon, Celón, Enkalon, Lilion, Nurel y Nylon. Este último es el de mayor importancia y para el que se destina la mayor parte de la caprolactama producida en el mundo. Actualmente se sintetiza principalmente a

partir de la ciclohexanona, por una oximación y una posterior reacción ordenamiento de Beckman de la oxima formada. Este proceso genera 4,5 Kg de sulfato amónico por Kg de caprolactama.

Fabricación de Nylon a partir de Caprolactama

El nylon es un polímero sintético que pertenece al grupo de las poliamidas. Es una fibra manufacturada la cual está formada por repetición de unidades con uniones amida entre ellas. Las sustancias que componen al nylon son poliamidas sintéticas de cadena larga que poseen grupos amida (-CONH-) como parte integral de la cadena polimérica. Existen diferentes tipos de Nylon siendo el nylon 6 y el nylon 6,6 los de mayor interés comercial.

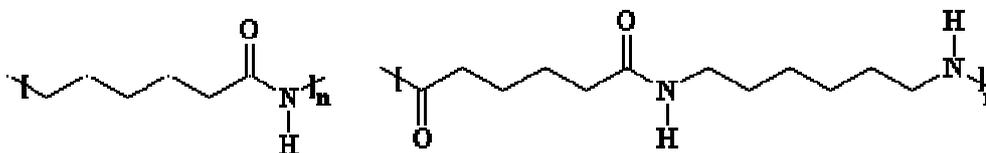


Figura 1.5. Representación de Nylon 6 y Nylon 6,6

Su estructura, tal y como se advierte en la figura 1.5 es similar. Sin embargo, sintetizar nylon 6 es totalmente diferente a nylon 6,6. En primer lugar, el nylon 6 se obtiene a partir de una sola clase de monómero, llamado caprolactama, que rompe su estructura alifática cerrada para permitir la unión lineal y formación del polímero (ver figura 1.6). En cambio el nylon 6,6 se sintetiza a partir de dos monómeros, el cloruro de adipilo y la hexametildiamina.

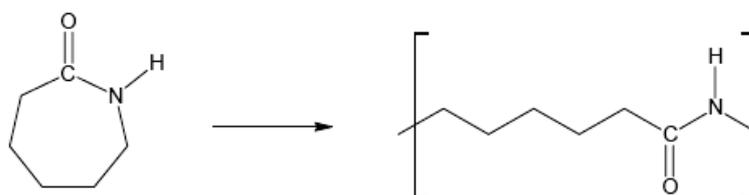


Figura 1.6. Síntesis de nylon 6 a partir de Caprolactama

El nylon 6 se obtiene calentando caprolactama a unos 250 °C en presencia de aproximadamente 5-10% de agua. La pureza de la Caprolactama es esencial para obtener un nylon con características de calidad estándares, sobretodo es necesario un bajo contenido de humedad para que la polimerización aniónica tenga lugar.

1.3.2. CARACTERÍSTICAS Y CONSUMOS DE AGUA EN LA PLANTA

La empresa de producción de caprolactama y nylon 6, consume un caudal medio de 300 m³/h de agua municipal procedente de un pozo cercano. Esta agua, según un análisis encargado por la Empresa, presenta las siguientes características:

Tabla 1.7. Características analíticas del agua municipal utilizada.

Parámetro	Unidades	Valor puntual
pH	Unidad pH	7.2
Conductividad	μS/cm	1300
Carbonatos	mg/L	<10.0
Bicarbonatos	mg/L	266
Cloruros	mg/L	95.7
Sulfatos	mg/L	261.1
Nitratos	mg/L	113.7
Calcio	mg/L	151.2
Magnesio	mg/L	41.4
Sodio	mg/L	63.0
Potasio	mg/L	<2.0
Amoniaco	mg/L	<0.1
Fluor	μg/L	171
Estroncio	mg/L	1.568
Bario	μg/L	51
Hierro	μg/L	<10
Manganeso	μg/L	<5
Sílice (SiO ₂)	mg/L	10.95
CO ₂ libre	mg/L CO ₂	23.7
Sales disueltas	mg/L	945
Dureza	°F	54.8
Gérmenes totales a 37° C	ufc/mL	5
Bacterias anaerobias	ufc/mL	<1

Esta agua denominada agua municipal, es empleada en la planta en diferentes puntos de manera que se divide en varias corrientes de acuerdo con su utilización. En la tabla 1.8. se muestran algunas de las principales corrientes así como el consumo medio y las características necesarias. En el caso del agua ablandada el agua municipal se somete a un proceso de ablandamiento químico mientras que el agua desmineralizada se obtiene tras un proceso de intercambio iónico. Conviene señalar que estos procesos son realizados en la propia factoría y que en la etapa de limpiezas y regeneración de los equipos se producen importantes volúmenes de aguas residuales que deben ser tratados en la EDARI.

Tabla 1.8. Principales características y consumos de agua municipal.

Utilización	Características	Consumo medio (m ³ /h)
Torres de enfriamiento	Propias de agua municipal	110
Proceso	Agua ablandada. Conductividad >1000 μ S/cm	40
Proceso	Agua desmineralizada. Conductividad \approx 1 μ S/cm	60
Incendios	Propias de agua municipal	50

1.3.3. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA PLANTA PETROQUÍMICA

El tratamiento de los efluentes residuales de la Empresa se lleva a cabo en una EDARI. El objetivo es eliminar aquellos contaminantes que sobrepasan su valor límite de vertido para que no causen modificaciones en el ecosistema receptor, en este caso el mar mediterráneo.

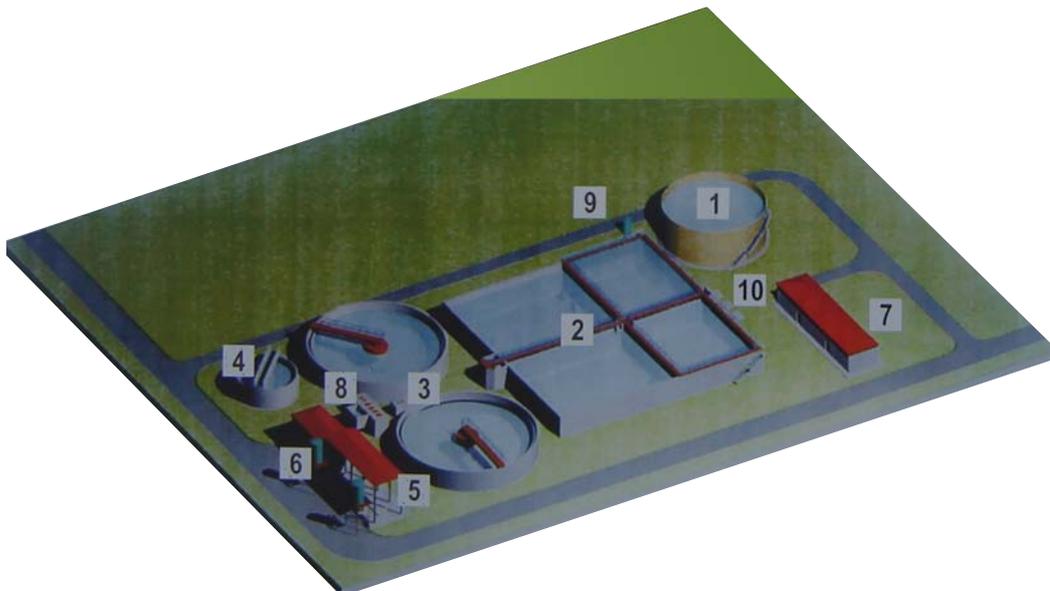


Figura 1.7. Esquema de la EDARI perteneciente a la planta petroquímica.

- | | |
|--------------------------------------|---|
| 1. Tanque de homogeneización | 6. Tolvas de fangos |
| 2. Reactor biológico | 7. Subestación eléctrica |
| 3. Decantadores secundarios | 8. Arquetas de vertidos y recirculación |
| 4. Espesador | 9. Tanque de ácido fosfórico |
| 5. Deshidratación y secado de fangos | 10. Soplantes de aire |

La EDARI instalada dentro de la factoría petroquímica (figura 1.7) se encuentra dividida en varias fases de tratamiento. A continuación se describen brevemente cada una de estas etapas.

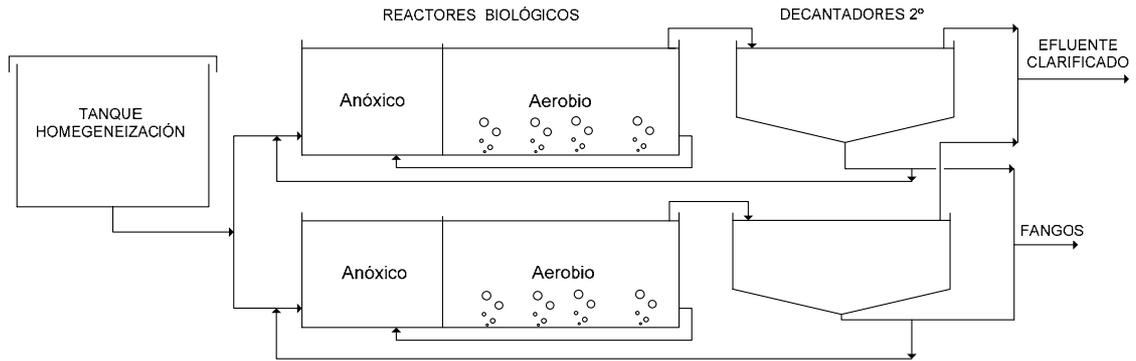


Figura 1.8. Diagrama principales procesos EDARI de la empresa.

Homogeneización

Atendiendo a la gran irregularidad de las aguas residuales procedentes de la planta de fabricación de productos químicos, es del todo imprescindible su homogeneización antes de proceder a cualquier tipo de depuración. Interesa pues, que los efluentes originados en las distintas secciones de la fábrica sean conducidos a un gran depósito en agitación.

De este modo, la EDARI cuenta con un tanque de homogeneización que dispone de agitadores mecánicos en el fondo. La salida del tanque de homogeneización posee un caudal uniforme y estable necesario para el posterior tratamiento. Como se observa en la figura 1.8 esta salida se divide en dos corrientes de entrada a los reactores de tratamiento biológico.

Tratamiento biológico

Este tratamiento persigue la eliminación de la materia orgánica (DBO, DQO), cuya presencia en las aguas causa la disminución del oxígeno por degradación biológica, producción de olores por degradación anaerobia, coloración de las aguas y crecimiento de algas. La eliminación de materia orgánica es llevada a cabo por microorganismos, que la utilizan como sustrato para desarrollar sus procesos metabólicos. Existen diversas variantes pero los más importantes son: lechos bacterianos, biodiscos y fangos activos. En el proceso de fangos activos, los microorganismos se encuentran dispersos en forma de flóculos

en un depósito (reactor biológico) que hay que mantener aireado y con el aporte de nutrientes adecuado.

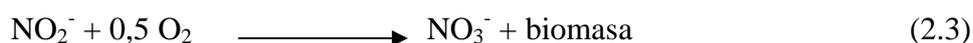
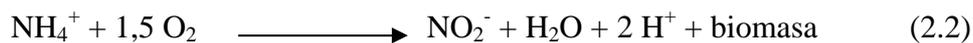
La EDARI de la empresa dispone de un tratamiento de fangos activos a través de una doble línea de reactores biológicos con un volumen total de 10000m³. Estos reactores se dividen físicamente en dos etapas:

A. Etapa anóxica: En esta etapa se introduce la corriente de salida del tanque de homogeneización y otra corriente de recirculación de fangos procedente de la etapa aerobia del reactor. Esta corriente de recirculación contiene gran cantidad de nitratos que aportan el oxígeno necesario para eliminar la DQO.



B. Esta etapa se lleva a cabo con agitación suave en la parte anóxica del reactor biológico

C. Etapa aerobia: Se encuentra a continuación de la etapa anóxica, separada físicamente y en ella se introduce aire a presión a través de unas soplantes. Este aire aporta el oxígeno necesario para la degradación aerobia de la materia orgánica. A su vez, se produce la reacción de formación de nitratos a partir del nitrógeno amoniacal. Este proceso se conoce como nitrificación y se desarrolla en dos etapas (1.2 y 1.3).



El efluente tratado en la PTAR de la empresa presenta un elevado contenido en amonio lo que implica la necesidad de reducir el nitrógeno amoniacal primero a nitratos (nitrificación) y posteriormente a nitrógeno inerte (desnitrificación). De ahí la presencia de estas dos etapas (anóxica y aerobia). Tras la desnitrificación el contenido en nitrógeno en el reactor es elevado en relación con la cantidad de fósforo. De ahí que para mantener la relación Nitrógeno/Fósforo idónea para el desarrollo de los microorganismos sea necesario añadir fósforo en forma de ácido fosfórico.

Por otro lado el efluente llega de proceso a una temperatura elevada (30°C aprox.) lo que implica una elevada actividad biológica en el reactor facilitando así la eliminación de la carga contaminante.

Decantación

Tras un determinado tiempo de residencia las dos corrientes de licor mixto son llevadas a los decantadores circulares donde el agua clarificada se separa de los fangos. Parte de estos fangos se recirculan al digestor para mantener la concentración de microorganismos constante. El resto de fangos es conducido a un sistema de tratamiento de fangos

Tratamiento de fangos

Los fangos separados en el decantador y que no son recirculados al reactor biológico son llevados a un espesador de fangos por gravedad el cual eleva la concentración de sólidos del fango. De este espesador, se obtienen dos corrientes: por un lado el fango espesado y por otro lado, una corriente líquida que es recirculada al tanque de homogeneización. El fango espesado, previa adicción de cierta cantidad de polielectrolito, pasa a unas centrifugas donde aumenta aún más el porcentaje de materia seca. De este modo, el residuo sólido final posee una relación peso/volumen adecuada para su evacuación final a vertedero como fango deshidratado.

Efluente final de vertido

El agua clarificada que sale de los decantadores se considera el efluente final de vertido. Esta agua residual ya depurada y cumpliendo los límites de sus parámetros de contaminación es vertida al mar Mediterráneo a través de un emisario submarino situado a una distancia de unos 800 m de la costa y a una profundidad de aproximadamente 10 m. A continuación, se muestran (Tabla 1.9) los parámetros esperados, según la empresa, para el efluente final salida de la EDARI. Según reconoce la empresa, de forma totalmente excepcional, podrían producirse concentraciones puntas de amonio y DQO de hasta 1.600 mg/L.

Tabla 1.9.-Características analíticas del efluente final de la EDARI de la empresa.

Parámetro	Unidades	Valor	Rango
pH		8.20	7.06 – 8.60
Conductividad	μS/cm	8770	5000 – 14000
Nitratos	mg/L NO ₃ ⁻	81.00	0 – 150
Nitritos	mg/L NO ₂ ⁻	67.00	0 – 70
Amonio	mg/L NH ₄ ⁺	15	0 – 64 (*)
DQO	mg/L	55	0 – 125(*)
DBO5	mg/L	40	4 – 250
TDS	mg/L	5214	
MES	mg/L	44.00	0-35
Dureza Total	° F	37.00	
Dureza Cálcica	° F	12.20	
TAC	° F	186.00	
Calcio	mg/L Ca ²⁺	48.70	
Magnesio	mg/L Mg ²⁺	70.30	
Sodio	mg/L Na ⁺	1.698	
Carbonatos	mg/L CO ₃ ²⁻	326.00	
Bicarbonatos	mg/L CO ₃ H	1.876	
Cloruros	mg/L CL ⁻	351	
Sulfatos	mg/L SO ₄ ²⁻	2.514	
Oxidabilidad KMnO4	mg/L O2	9.90	
TOC	mg/L	12.70	
Fluoruros	mg/L F	0.43	
Sílice	mg/1 SiO ₂	12.40	
Hierro Total	mg/L Fe	0.14	
Hierro Disuelto	mg/L Fe ²⁺	0.01	
Manganeso	mg/L Mn ²⁺	<0.01	
LSI		1.10	
pH saturac.	(a 20°C)	7.05	
Color Apar.	uc Pt-Co	94.00	
Color Real	uc Pt-Co	24.00	
Aluminio	mg/L AL	<0.08	
Fósforo total	mg/L	0.2	0-2
Aceites y grasas	mg/L	1.6	0-10
Hidrocarburos	mg/L	1.1	0-10
Toxicidad	U.T.	<2.15	0-5

1.3.4. IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA DE OI PARA LA REUTILIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES Y TRATAMIENTO DE AGUA MUNICIPAL

Ante el creciente problema de la escasez de agua en la región donde se encuentra instalada la factoría, el aumento del precio del agua municipal y la disminución de calidad del agua municipal se plantea la instalación de una planta reutilización de agua basada en un proceso de OI. De modo que se desea disponer de una instalación de OI que utilice gran parte del efluente final de vertido descrito en el apartado anterior junto al agua de red suministrada a la empresa.

Dicha planta tendrá que estar diseñada para tratar tanto ese agua de vertido como el agua municipal, de manera conjunta o por separado.

Por otro lado, de acuerdo a las necesidades de agua de la planta las especificaciones requeridas para el agua tratada son:

- Caudal medio: 350 m³/h
- pH: 7-8
- Dureza Total: < 5 mg CaCO₃/L
- Conductividad: < 100 µS/cm

En cualquier caso el concentrado así como el resto de corrientes de rechazo, deben contar con las características adecuadas que permitan su vertido al mar cumpliendo con la normativa medioambiental.

Con todo esto, se ha decidido que la planta de reutilización de aguas sea capaz de tratar el caudal actual de consumo en la empresa (efluente EDARI + agua municipal). Lo ideal sería, en un principio, alcanzar una proporción del 50% de cada una de las corrientes. Sin embargo, puede darse el caso que esta proporción aumente o disminuya en función de las calidades del agua residual depurada. En situaciones anómalas de operación de la planta. la instalación podría trabajar sólo con efluente o sólo con agua municipal.

Además, para alcanzar los elevados factores de servicios requeridos, se estima conveniente que la planta sea diseñada en forma modular con un mínimo de tres líneas de tratamiento en paralelo, de tal manera que durante operaciones de mantenimiento que se realicen sobre una línea manteniendo el resto permanezcan operativas.

Por último se debe tener muy presente la importancia del pretratamiento del sistema de OI (apartado 1.2.5) cuando el agua a tratar no es de origen natural como en este caso lo es el efluente final de vertido de la EDARI de la empresa.

CAPITULO 2

ESTUDIO DE ALTERNATIVAS

2.1 SISTEMAS CON MEZCLA DEL EFLUENTE Y DEL AGUA MUNICIPAL

Una primera alternativa de diseños del sistema de reutilización de aguas residuales de la EDARI de la planta petroquímica bajo estudio es la mezcla del efluente secundario con el agua municipal suministrada a la empresa. Las características del agua de vertido de la EDARI son elevada salinidad y cierto nivel de COT que podrían ocasionar problemas de operación por ensuciamiento y deterioro irreversible de las membranas de OI.

2.1.1 ALTERNATIVA A: MEZCLA INICIAL DE AMBAS CORRIENTES

En este caso se plantea la mezcla total del efluente y del agua municipal en una proporción aproximada del 50 %. De este modo se conseguiría un efecto dilución de la carga residual contaminante que podría beneficiar tanto a la operación de pre-tratamiento como al sistema de OI.

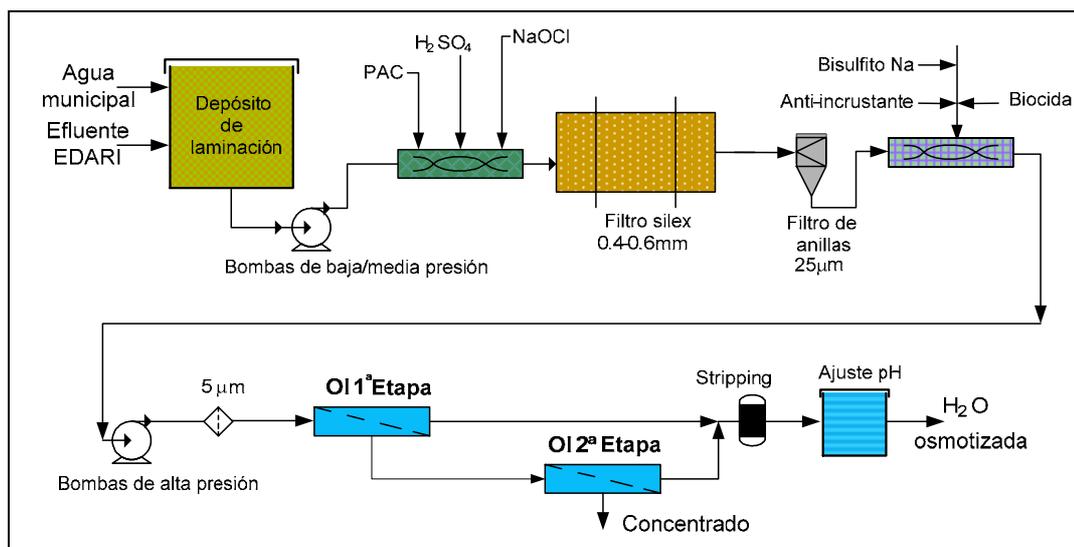


Figura 2.1- Esquema planta de tratamiento de con mezcla inicial de efluente y agua municipal.

En la figura 2.1 se describe de forma resumida un sistema propuesto en el caso de que las corrientes de agua municipal y efluente secundario se mezclasen desde el inicio. El proceso propuesto se podría definir como un modelo estándar del tratamiento de aguas salobres procedentes de fuentes naturales. En este sentido aparece un primer gran inconveniente al no tener en cuenta las características propias del agua a tratar, desde el punto de vista de la materia orgánica y coloidal, que podría afectar seriamente al comportamiento de las membranas de OI. Esto podría mejorarse con el sistema de filtro de anillas introducido como pretratamiento adicional

Después de la mezcla, y una vez dosificados el hipoclorito, el agente coagulante (PAC) y el ácido sulfúrico para ajustar el pH, se emplea un filtro de sílex/antracita y a continuación, el citado filtro de anillas (figura 2.2). Antes de introducir el agua filtrada en los módulos de membranas de OI, se dosifica a la alimentación con un antiincrustante específico, se añade bisulfito sódico (reductor) para eliminar cualquier presencia de hipoclorito. En algunos casos, si es necesario está prevista la adición de biocida para eliminar la presencia microbiana. Finalmente se dispone de un filtro de seguridad de 5 μm que siempre precede a la filtración por OI.

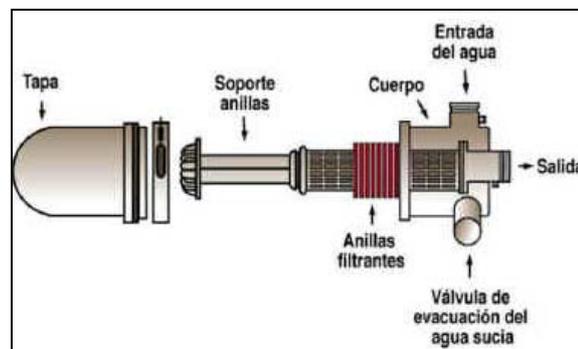


Figura 2.2- Esquema de un filtro de anillas

La parte de OI se compondría de tres líneas con dos etapas. Tras ellas, el agua osmotizada se somete a una operación de stripping para la eliminación de CO₂ y una vez ajustado el pH puede ser consumida en la planta petroquímica.

Inconvenientes de la alternativa A

Como se ha advertido el principal problema podría surgir al no considerar un pretratamiento específico tratándose de aguas residuales no naturales. Así pues, podría ser un proceso operativamente poco viable, ya que no tiene en cuenta las características del agua de la EDARI, que requieren un pre-tratamiento especial de afino. Es decir, no parece acertado enviar este tipo de agua a las membranas de OI con solo pre-tratamiento tradicional de filtración de partículas.

Por otro lado, el sistema de OI de un solo paso y doble etapa podría no garantizar la calidad del agua a reutilizar en cuanto al parámetro de conductividad se refiere ($<100 \mu\text{S}/\text{cm}$) debido a las elevadas concentraciones del efluente. El problema surge al seleccionar membranas de OI que ofrezcan un elevado rechazo de sales pero a costa de una mayor presión de operación, un menor grado de recuperación y un aumento del ensuciamiento. Ante esta situación se plantea la alternativa de realizar un doble paso de OI que alcance la calidad necesaria sin presentar los efectos anteriores.

2.1.2 ALTERNATIVA B: PRETRATAMIENTO ESPECÍFICO PARA EL EFLUENTE

Debido a los problemas de operación en el sistema de OI que pudiera ocasionar el efluente de vertido de la EDARI por su carga contaminante residual, se propone separar el pretratamiento de esta corriente de la del agua municipal. La materia orgánica presente en el agua de vertido de la EDARI es en su mayor parte de origen no natural y está presente en un rango de concentraciones por encima del valor aconsejado por el fabricante de membranas [27] para ser introducido en el sistema de OI. Por ello, se debe evitar que estas sustancias atraviesen el pretratamiento y llegue a la filtración final de OI en esa elevada concentración. Además del problema por la particularidad del efluente a tratar, se debe considerar las posibles fluctuaciones de composición del mismo, ya que los rangos de concentraciones son bastante amplios y las puntas de concentración son habituales.

Por todo ello, en este segundo caso se propone introducir un sistema de MF o UF como pretratamiento para la corriente de efluente de la EDARI. A la hora de seleccionar las membranas de MF/UF debe tenerse en cuenta las siguientes cuestiones:

- Tipo de instalación:* Puede ser membranas sumergidas en un tanque a modo de reactor biológico de membrana, o introducidas en carcasa presurizada. En el sistema de membrana sumergida, las fibras filtrantes se encuentran sumergidas dentro del agua a filtrar. En la figura 2.3 se representa el esquema de funcionamiento de un sistema de membrana sumergido. El permeado fluye desde el exterior de las fibras hacia el interior al crear un vacío mediante una bomba de succión. Los sólidos del agua a tratar permanecen en el exterior de la membrana.

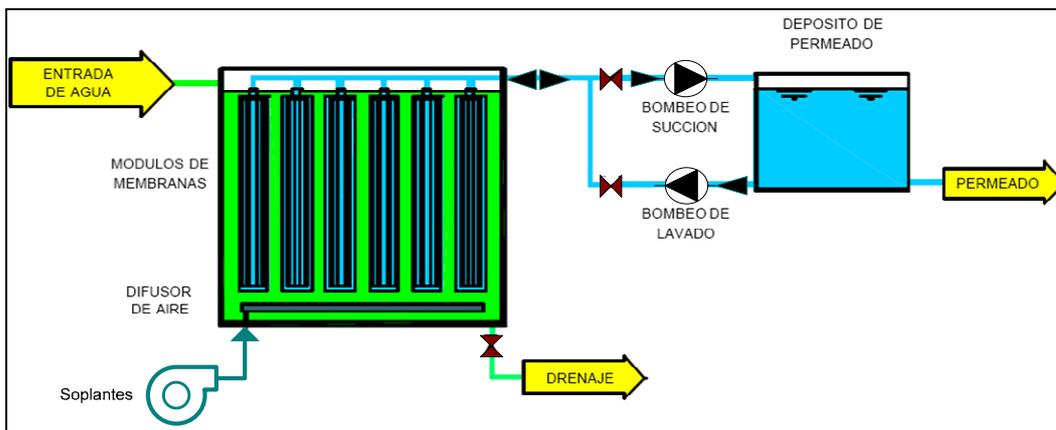


Figura 2.3 Esquema de funcionamiento sistema MF/UF (membrana sumergida).

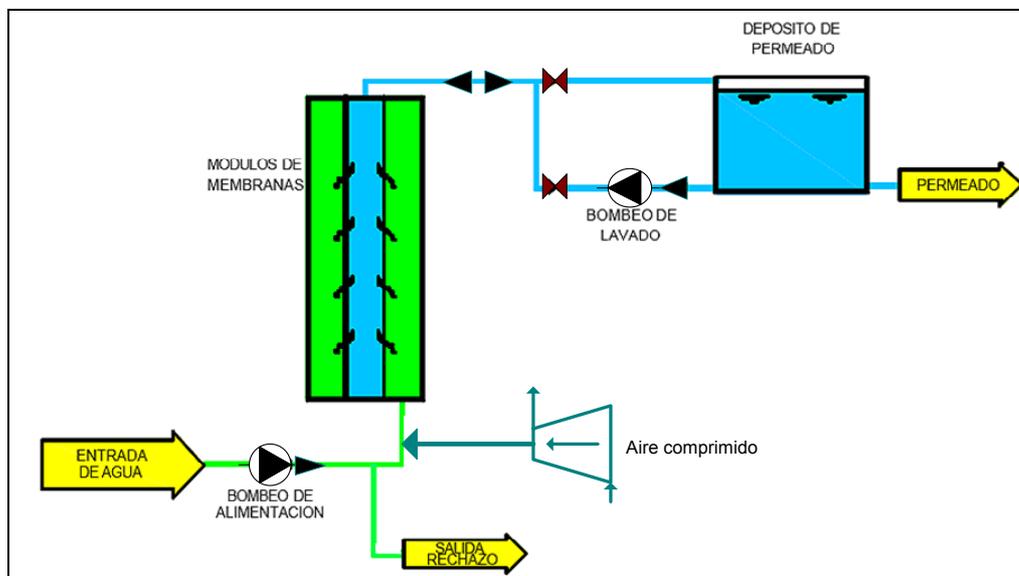


Figura 2.4 Esquema de funcionamiento sistema de MF/UF (membrana en carcasa presurizada).

En el caso de membranas introducidas en carcasa presurizada, el agua a filtrar es impulsada sobre la superficie de la membrana (ver figura 2.4). Las membranas se incluyen en el interior de un módulo o carcasa con diferentes conexiones de entrada y salida de alimento y permeado.

En ambos casos, las partículas sólidas presentes en el agua son acumuladas sobre la superficie de externa de la membrana, formando una capa de ensuciamiento que va aumentando durante el ciclo de filtración. Para mantener un caudal constante de permeado, es necesario aumentar la presión de filtración a medida que aumenta el ensuciamiento de la membrana, hasta un tiempo o presión determinada en el que se realiza un contralavado.

- *Tipo de configuración de membrana:* En este caso las opciones son modulo plano, arrollamiento en espiral, modulo tubular y de fibra hueca.

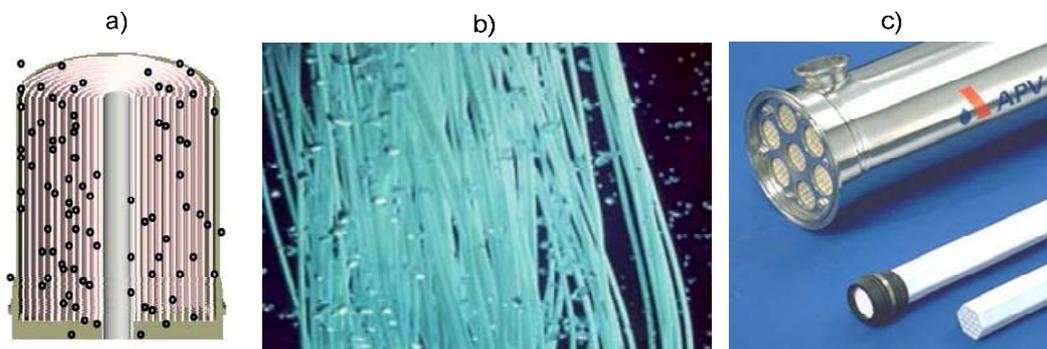


Figura 2.5-Ejemplos de configuración de membranas de UF en arrollamiento en espiral (a) fibra hueca (b) y tubular(c).

- *Modo de operación:* Se puede realizar la filtración en un solo paso, filtración tipo batch o una diafiltración.
- *Características de la membrana:* se refiere al material (polivinildifluoro-PVDF, polietersulfona-PES, triacetato de celulosa,...) y al tamaño de poro (0.02-0.2 μm).

Habitualmente los procesos de MF/UF como pretratamiento del sistema de OI para la reutilización de aguas residuales suelen ser membranas de fibra hueca, de material PVDF o PES, de un solo paso de filtración y sumergidas o en carcasa presurizada en función de las variables de operación. Así pues se plantean dos alternativas de pretratamiento con MF/UF sumergida o en carcasa presurizada.

Alternativa B1: UF sumergida.

A continuación se propone la alternativa de diseño con UF sumergida como pretratamiento para el efluente final de vertido de la EDARI (ver figura 2.6). El pretratamiento incluye además un paso por filtro tipo tamiz estático de $0.5 \mu\text{m}$. Previo a la UF se dosifica coagulante (cloruro férrico) en un taque de coagulación que puede estar unido o no al tanque de UF. En este sentido existe un sistema compacto de coagulación+floculación+UF patentado por ZENON (ver figura 2.7) que podría ser implantado directamente. En ese caso el tamaño de poro propuesto para la UF es de $0.02 \mu\text{m}$, aunque podría variar en función del pilotaje.

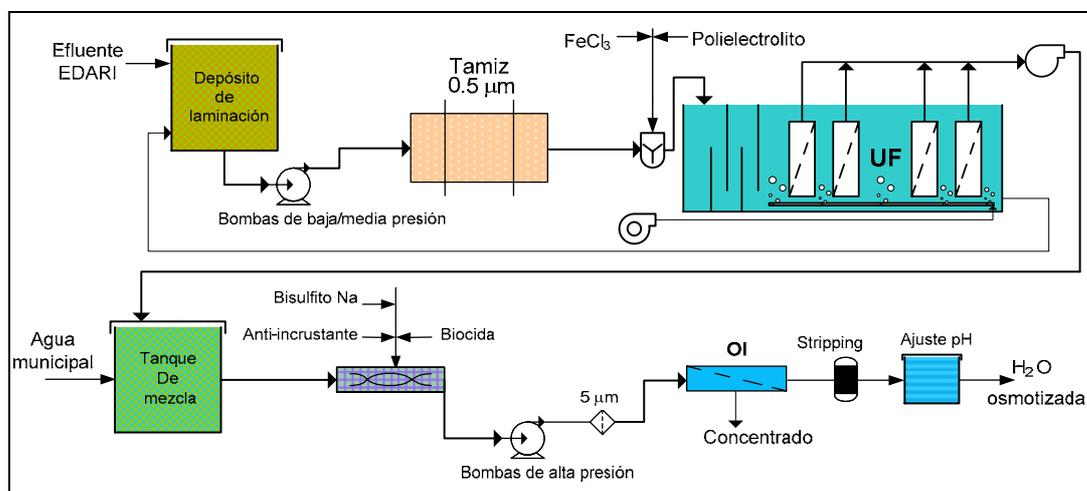


Figura 2.6.- Sistema de reutilización con UF sumergida.

Este sistema de UF seleccionado es más compacto que otros sistemas al incluir la coagulación-floculación en el mismo depósito. Las membranas Zeeweed® presentan garantías en cuanto a eliminación de SS y de la turbidez, reduciendo el SDI en algunos casos por debajo de 2. El fabricante (ZENON) tiene reconocido prestigio a nivel mundial en la fabricación e instalación de membranas, de modo que presenta gran número de ejemplos de aplicación de su sistema en reutilización de aguas residuales industriales [28].

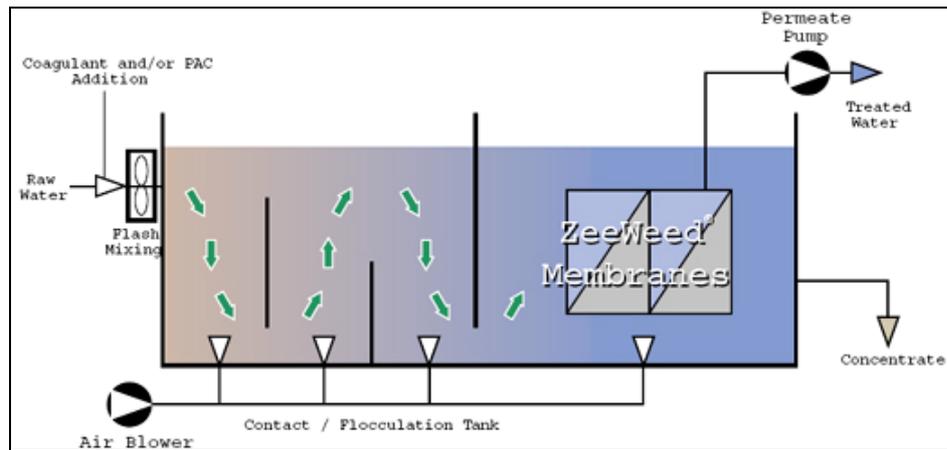


Figura 2.7. Sistema coagulación+floculación+UF sumergida (por ZENON®).

Tras el pretratamiento específico, el permeado se mezcla con el agua municipal y pasaría a la etapa de OI. Antes de introducirla en las membranas de OI, se dosifica a la alimentación, anti-incrustante (ácido fosfórico), dispersante y bisulfito de Na. La parte de OI se compone de tres líneas con dos etapas y/o doble paso en función de las membranas seleccionadas.

Inconvenientes de la alternativa B1.

Desde el punto de vista técnico el diseño parece viable aunque presenta ciertos inconvenientes. En primer lugar, a pesar de la compacidad ofrecida por el sistema de coagulación+floculación+UF sumergida no parece muy acertado realizar la importante obra civil necesaria. El coste que supone una instalación de esta envergadura no parece justificado cuando el espacio disponible es suficiente. El sistema de UF sumergida parece más adecuado en el caso de que se desee contar con un BRM para la reutilización de aguas partiendo de una situación en la que bien el sistema biológico, o el espacio útil para construir la planta de reutilización, son insuficientes. De modo que tendría más sentido adaptar los reactores biológicos (actualmente en buen funcionamiento en la EDARI) como BRM, introduciendo en los reactores las membranas adecuadas y readaptando el sistema de tuberías, bombas y soplantes para una operación diferente.

Aún en este caso, el coste económico de la instalación de pre-tratamiento planteado sería considerablemente mayor por lo que parece claro descartar en diseño de UF sumergida.

Alternativa B2: UF en carcasa presurizada.

Este sistema se considera una variante del anterior y presenta ciertas diferencias. Se introduce en primer lugar un tanque llamado de laminación que actuaría de regulador de caudal y puntas de concentración. A continuación se implementa un sistema de pretratamiento “intensivo” para el agua de salida de PTAR formado por un proceso físico-químico (coagulación + floculación + decantación lamelar) seguido de 3 líneas de UF con membranas en carcasa presurizada.

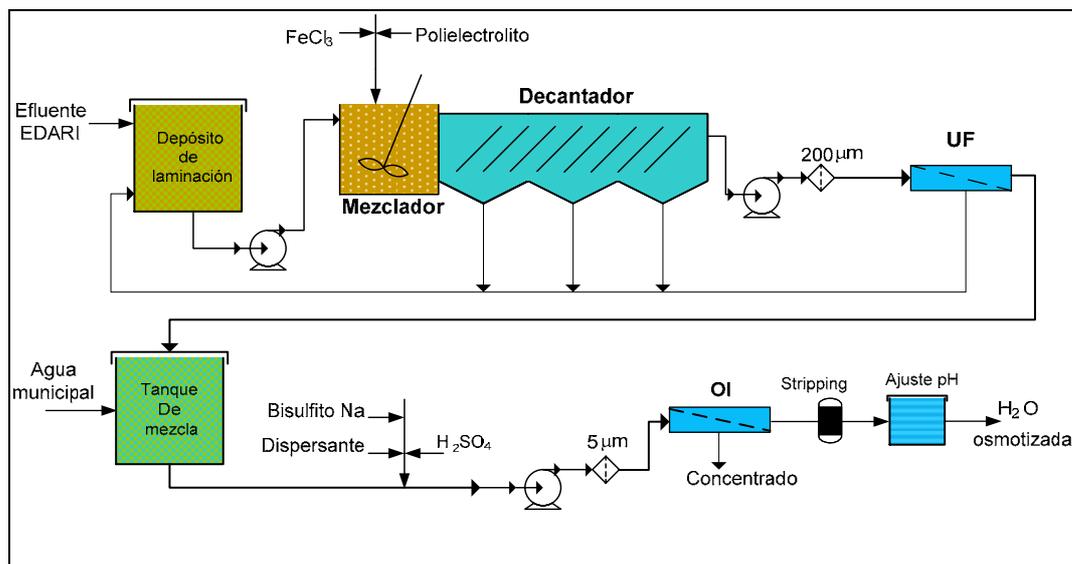


Figura 2.8. Sistema de reutilización con UF en carcasa presurizada.

Las membranas de UF pueden ser seleccionadas entre los diferentes fabricantes sin variar el esquema básico de operación que consta de diferentes ciclos de filtración y limpieza bien con el mismo permeado o con productos químicos.

Tras la UF, el efluente es mezclado con el agua municipal y a continuación se realiza la filtración de seguridad por cartucho de 5 μm y se dirige al sistema de ósmosis inversa. El sistema de ósmosis inversa estaría formado por 3 líneas con doble paso y/o dos etapas. A la alimentación se le añade anti-incrustante, bisulfito de sodio y ácido.

Inconvenientes de la alternativa B2.

En este último diseño, se ha resuelto disponer de un pretratamiento específico para el efluente secundario, separado del agua municipal, de manera que no suponga unos costes de instalación inviables y que además se proteja a las membranas de OI. De todos modos, se debe comprobar que la etapa de UF es capaz de reducir la materia orgánica en forma coloidal presente en el agua residual depurada. Así, se deberá estudiar si el porcentaje de eliminación de COT en la operación de UF así como los posibles efectos sobre el sistema de OI.

Pero, sin duda la gran cuestión que debe formularse es si es conveniente mezclar el efluente clarificado de la EDARI con el agua municipal. La calidad de esta última en cuanto a salinidad se refiere se pierde sobremanera al mezclarla con el agua residual depurada. No parece tener mucha lógica empeorar las condiciones de un agua que puede ser tratada de manera sencilla mediante una OI clásica y sin problemas operacionales. La única limitación de este diseño es que si se desea cumplir con los requerimientos de la planta petroquímica todo el agua osmotizada debe cumplir con la exigencia de concentración en sales disueltas menor de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

2.2 TRATAMIENTO INDEPENDIENTE DE EFLUENTE SECUNDARIO Y AGUA MUNICIPAL

En vista de los inconvenientes de los sistemas del capítulo anterior, se plantea dar solución al problema de la reutilización de aguas residuales junto al tratamiento del agua municipal desde un punto de vista diferente. De este modo, se considera conveniente separar el pretratamiento y sistema de OI que trata la corriente de agua municipal (1), de los pretratamientos y sistema de OI para el efluente secundario de la EDARI de la empresa petroquímica (2):

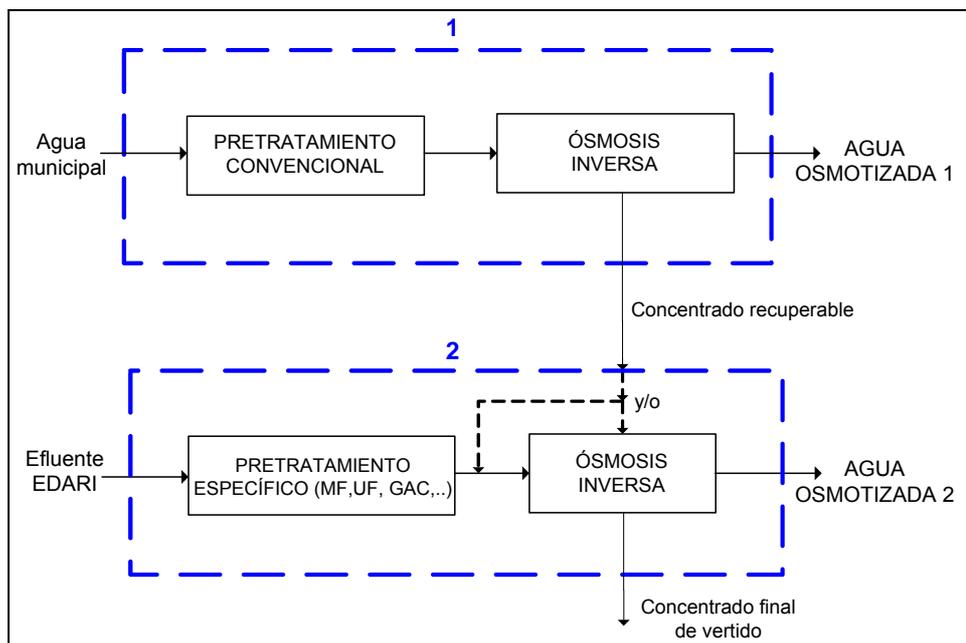


Figura 2.9.-Esquema de reutilización de efluente EDARI y tratamiento de agua municipal.

El disponer de una línea de tratamiento independiente alimentada sólo con agua municipal produciría las siguientes ventajas:

- Disponer de más de la mitad del caudal de agua requerida con una óptima calidad :

Calidad A \Rightarrow <10 mg/L SDT; <20 mg/L μ S/cm.

Calidad B \Rightarrow >10 mg/L SDT; >20 mg/L μ S/cm.

- La garantía de contar con una línea agua recuperada que no plantea problemas de funcionamiento al conocerse perfectamente los parámetros de operación de la OI con agua salobre sin presencia de sustancias orgánicas coloidales.
- Al disponer de un concentrado (concentrado recuperable) del sistema de OI de agua municipal con características similares a las del efluente de la EDARI (5000 ppm SDT), se podría optar por mezclar ambas corrientes de manera que, si el valor de COT no ha conseguido reducirse lo suficiente a la salida del sistema de UF, al mezclar ambas corrientes se produciría un efecto positivo de dilución de la carga contaminante.

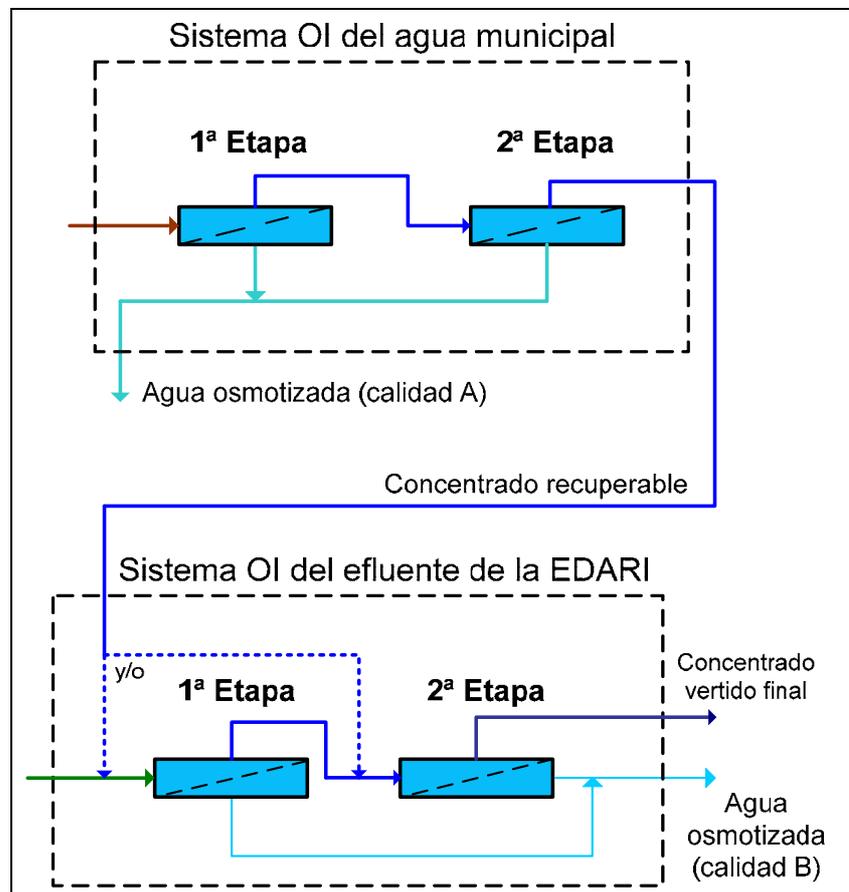


Figura 2.10.-Sistemas de OI para cada línea de tratamiento: efluente EDARI y agua municipal.

2.3 SISTEMA DE REUTILIZACIÓN PROPUESTO

Tras exponer las diferentes alternativas y analizar sus ventajas e inconvenientes se ha decidido optar por un sistema de OI para reutilización de aguas residuales depuradas de la planta petroquímica con dos líneas de tratamiento una para el efluente de la EDARI y otra para el agua de suministro municipal (ver figura 2.11). El pretratamiento de cada una de ellas será diferente y no habrá mezcla de ambas corrientes salvo la posible interacción entre el concentrado de la línea de agua municipal y el efluente de la EDARI.

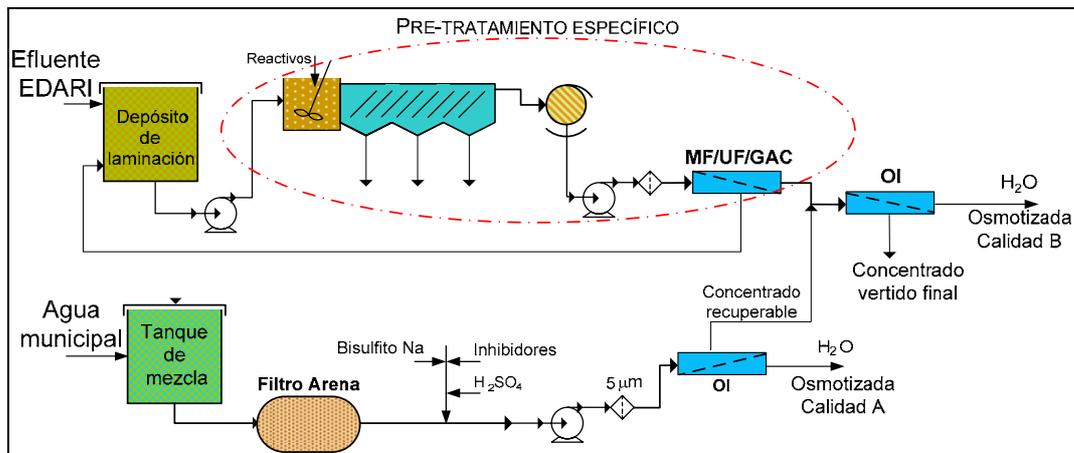


Figura 2.11.- Sistema de tratamiento y reutilización de aguas propuesto.

2.3.1 LÍNEA DE TRATAMIENTO DE AGUA MUNICIPAL

La línea de tratamiento de agua municipal puede asimilarse a un sistema convencional de OI para aguas salobres y como tal contaría con un pretratamiento conocido. La utilización de técnicas de separación por membrana a presión para cualquier proceso, ya sea desalación de aguas, concentración de productos o depuración de aguas residuales, conlleva, además de la propia operación en los módulos de membranas, toda una serie de pretratamientos y postratamientos. El agua a tratar debe llegar a la membrana en las mejores condiciones posibles para reducir en la medida de lo posible problemas tales como el ensuciamiento (fouling, scaling, polarización por concentración) o la degradación de la membrana (ataque de cloro libre, bacterias, pH fuera de rango...). Por ello, el agua antes de penetrar en las membranas deberá ser tratada.

Se propone como pretratamiento de esta línea los siguientes sistemas:

- Filtración por arena convencional.
- Filtración de cartucho.

El sistema de OI deberá disponer seguramente de una doble etapa y contar con membranas de OI específicas para el tratamiento de aguas salobres. Además, la planta de OI deberá disponer de los elementos habituales que se disponen en este tipo de plantas instaladas, en su mayoría, para la desalación de agua de mar.

2.3.2 LÍNEA DE TRATAMIENTO DEL EFLUENTE DE LA EDARI

Respecto a la línea de tratamiento del efluente de la EDARI, se debería seguir considerando un estudio del pretratamiento que pueda incluir etapas de coagulación, floculación, decantación, filtros de partículas, MF o UF. Además, el sistema de OI podría disponer de una doble etapa para satisfacer el grado de recuperación deseado. En ese caso, el concentrado obtenido en la OI del agua municipal puede ser mezclado con el efluente de la EDARI una vez este ha pasado por el pretratamiento, o bien efectuarse una mezcla con el concentrado de la 1ª etapa.

Por ello, debe realizarse un estudio en profundidad del pre-tratamiento de la línea de efluente secundario así como sobre las posibles combinaciones de mezclas y configuraciones de este sistema de OI de doble etapa, en función de las calidades necesarias del agua osmotizada para los diferentes usos en la planta petroquímica.

CAPITULO 3

DISEÑO Y SIMULACIÓN DEL SISTEMA PROPUESTO

3.1. SISTEMA OSMOSIS INVERSA PARA TRATAMIENTO DEL AGUA MUNICIPAL

El sistema de OI que va a tratar el agua municipal se diseña en base a los al caudal y características de agua a tratar. En el capítulo anterior se de estudio de las diferentes alternativas se ha decidido que esta línea sea independiente del efluente de la EDARI y por lo tanto deberá tratar aproximadamente el 50% de las necesidades de la planta. Esta proporción se podrá reducir o aumentar en función de los usos y el funcionamiento de la otra línea de tratamiento de efluente secundario.

A partir de las especificaciones para el agua tratada exigida para el uso en la planta petroquímica, y de los datos analíticos del agua municipal, se ha realizado el cálculo y la simulación de diversas configuraciones posibles de OI con el software comercial IMSdesign proporcionado por Hydranautics [29].

Se realizan diversas pruebas de simulación hasta obtener la mejor relación entre el número de etapas, la cantidad de elementos de membrana, las calidades de permeado y los requerimientos energéticos. Como se ha señalado en el capítulo 2, al optar por el diseño independiente de las líneas de tratamiento municipal y de efluente es posible aprovechar el concentrado de la línea de agua municipales e introducirlo junto con el efluente de la EDARI en su sistema de OI consiguiendo una mayor conversión global del proceso. De este modo se presentan tres soluciones de simulación para la el sistema de OI de la línea de agua municipal:

- *Simulación n° 1:* OI de agua municipal sin considerar una posterior recuperación de concentrado y 75% de conversión.
- *Simulación n° 2:* OI de agua municipal con posterior recuperación de concentrado en sistema de OI de efluente secundario y 75% conversión.
- *Simulación n° 3:* ídem simulación n° 2 pero conversión del 80 %.

Simulación n°1.

En este caso se aumenta el valor de corriente de alimentación para con una conversión del 80% alcanzar un caudal de permeado de 218.5 m³/h que junto al obtenido en el sistema de OI para el efluente de la EDARI con 175 m³/h de alimentación y 75% de conversión alcance los 350 m³/h totales necesarios en la planta petroquímica.

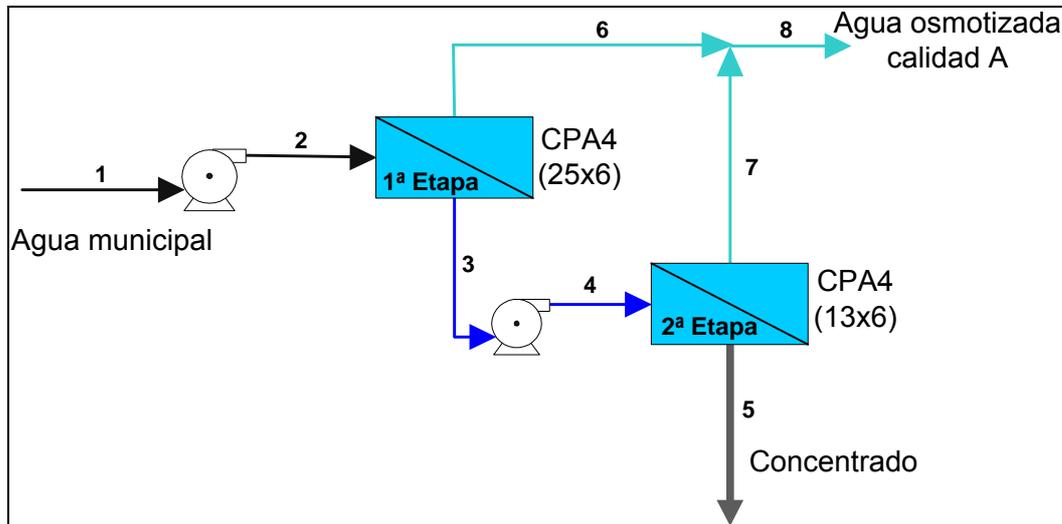


Figura 3.1.- Esquema sistema de OI de la simulación n°1.

Tabla 3.1.- Valores del caudal, presión y concentración de las corrientes del esquema.

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8
Caudal (m ³ /h)	273.1	273.2	130.4	130.4	54.6	142.7	75.8	218.5
Presión (bar)	0	15.8	14.1	17.1	15.5	0	0	0
SDT (ppm)	1020.3	1009.6	2110.3	2110.3	5016.6	4.5	14	7.8

En la figura 3.1. y su correspondiente tabla se presenta un esquema de la combinación final seleccionada. El resto de datos facilitados por el programa de simulación (cálculo de caudales específicos, concentraciones, requerimientos energéticos, etc) se presentan en el ANEXO 1.

Conviene señalar que la calidad del permeado se ajusta al rango de conductividad y SDT designado en el capítulo anterior.

Simulación n°2.

Otra posibilidad de operación para el sistema de OI de agua municipal es reducir el caudal de alimentación y aprovechar la corriente de rechazo para extraer mayor cantidad de agua osmotizada en la línea de tratamiento de efluente de la EDARI. De este modo, se reduce el consumo de agua municipal y se minimiza el volumen de residuos generados por este sistema.

Realizados los cálculos de simulación pertinentes se ha optado por disponer de un sistema de OI de dos etapas con una alimentación de 233.3 m³/h y un 75 % de conversión de manera que la corriente de rechazo (58.3 m³/h) sea enviado al sistema de OI de tratamiento de efluente de la EDARI.

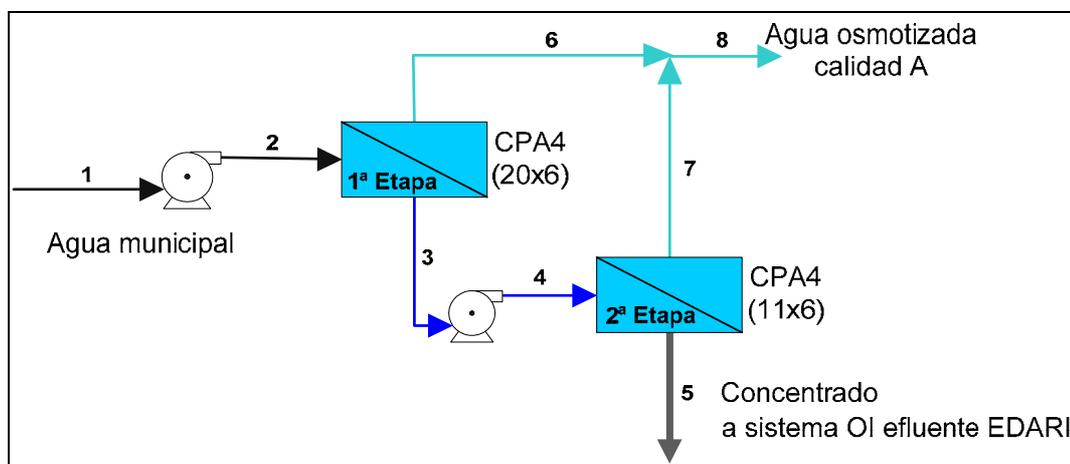


Figura 3.2.- Esquema sistema de OI de la simulación n°2.

Tabla 3.2.- Valores del caudal, presión y concentración de las corrientes del esquema.

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8
Caudal (m ³ /h)	233.3	233.4	121.2	121.2	58.3	112.2	62.8	175
Presión (bar)	0	15.6	13.8	16.8	14.9	0	0	0
SDT (ppm)	1020.3	1009.6	1940.2	1940.2	4017.6	4.3	11.5	6.9

La corriente de permeado con un caudal de 175 m³/h cumple con los requisitos de calidad A y podrá ser reutilizada bien directamente bien mezclada, en proporciones adecuadas, con el agua osmotizada del sistema de OI del efluente de la EDARI.

Simulación n°3.

En este último ensayo de simulación se mantienen la opción de recuperar el concentrado en el sistema de OI del efluente de la EDARI y además el porcentaje de recuperación se aumenta hasta un 80%. El esquema de módulos de membrana necesarios sería:

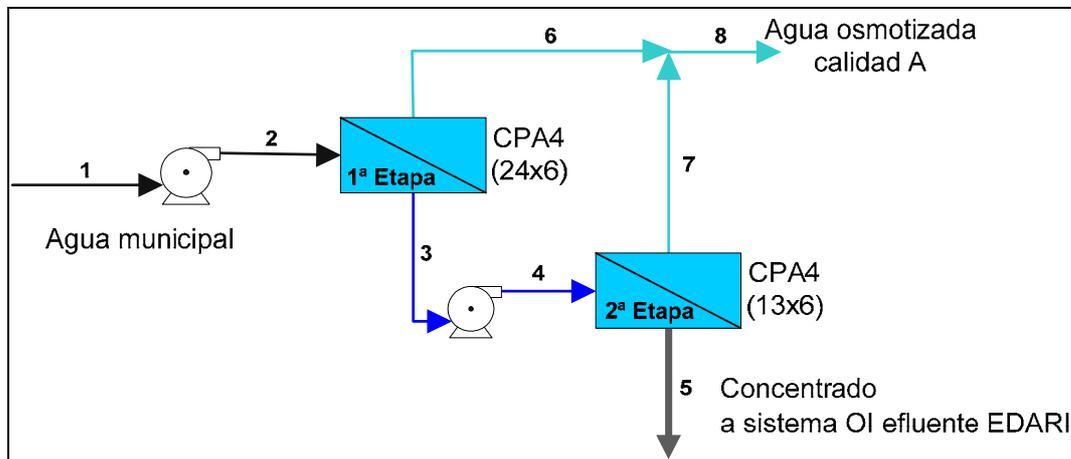


Figura 3.3.- Esquema sistema de OI de la simulación n°3.

Tabla 3.3.- Valores del caudal, presión y concentración de las corrientes del esquema.

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8
Caudal (m ³ /h)	270	270	130.9	130.9	54.0	139.1	76.9	216
Presión (bar)	0	16	14.3	17.3	15.7	0	0	0
SDT (ppm)	1020.3	1009.6	2072.3	2072.3	5004.2	4.3	13.6	7.6

Tras aumentar la conversión y elevar también el consumo de agua municipal se estaría reduciendo la recuperación de agua residual ya que para alcanzar los 350 m³/h de consumo en la factoría tan solo serían necesarios 134 m³/h. Pero, hay que señalar que todas estas combinaciones dependerán de la calidad del efluente secundario y su variabilidad con el tiempo. Mediante estas simulaciones se intenta cubrir las distintas situaciones posibles y demostrar la gran flexibilidad del proceso de OI.

3.2. SISTEMA OSMOSIS INVERSA PARA TRATAMIENTO DEL EFLUENTE SECUNDARIO

La otra línea principal de tratamiento de aguas del sistema propuesto en el capítulo 2, la línea de reutilización de aguas residuales ya depuradas en la planta petroquímica, esta basada de nuevo en un sistema de OI. Pero a diferencia del sistema desarrollado en el apartado anterior este sistema debe disponer de un sistema de pretratamiento específico por tratarse de aguas origen no natural y poseer una carga orgánica residual. Este pretratamiento será objeto de estudio mediante ensayos experimentales en el capítulo 4 de la presente tesis de master.

Al igual que en el apartado 3.2., se realizaron diversas pruebas con el programa comercial *IMSdesign* para calcular el sistema de OI que mejor cumple las condiciones requeridas al proceso. En este caso, existe la limitación de que el caudal medio de efluente de la EDARI tiene un valor de $175 \text{ m}^3/\text{h}$ de manera que la conversión del proceso deberá ajustarse para que junto al perneado del sistema de OI del agua municipal el total de agua osmotizada alcance los $350 \text{ m}^3/\text{h}$ de consumo en la factoría. En esta simulación se ha seleccionado un tipo membrana que el fabricante cataloga como específica para el tratamiento de efluentes, ya que su estructura trata de minimizar el efecto de ensuciamiento. Además este tipo de membrana opera en un rango de presión inferior al de la seleccionada para el agua municipal, de modo, que el ahorro energético de bombeo tendría un efecto positivo en el proceso.

Así, en primer lugar, se realizaron cuatro simulaciones (ver tabla 3.2) de sistemas de OI al 75% de conversión, basadas en:

- *Composición analítica del efluente:* se tomaron dos composiciones analíticas diferentes; clase 1 (Cond. $\sim 5000 \text{ mS/cm}$) y clase 2 (Cond. $\sim 8500 \text{ mS/cm}$) que cubren los límites inferior y superior, respectivamente, del rango de concentraciones del efluente secundario.
- *Mezcla con concentrado de la OI de agua municipal:* Puede realizarse o no la mezcla de la alimentación del sistema a simular con la corriente de concentrado del sistema de OI de la simulación nº2.

Por último, en concordancia con el sistema para el agua municipal de la simulación nº3, se realizó una simulación nº7 con las consideraciones de la simulación nº6 pero con menor grado de conversión (57.5%).

Tabla 3.4- Clasificación de simulaciones a realizar para el sistema de OI del efluente.

Mezcla con concentrado de la OI de agua municipal	Composición analítica del efluente	Conversión	Simulación
NO	Calidad 1	75%	Simulación nº4
SI	Calidad 1	75%	Simulación nº5
NO	Calidad 2	75%	Simulación nº6
SI	Calidad 2	75%	Simulación nº7
SI	Calidad 2	57.5%	Simulación nº8

Simulación nº4.

Los resultados del cálculo realizados se muestran a continuación:

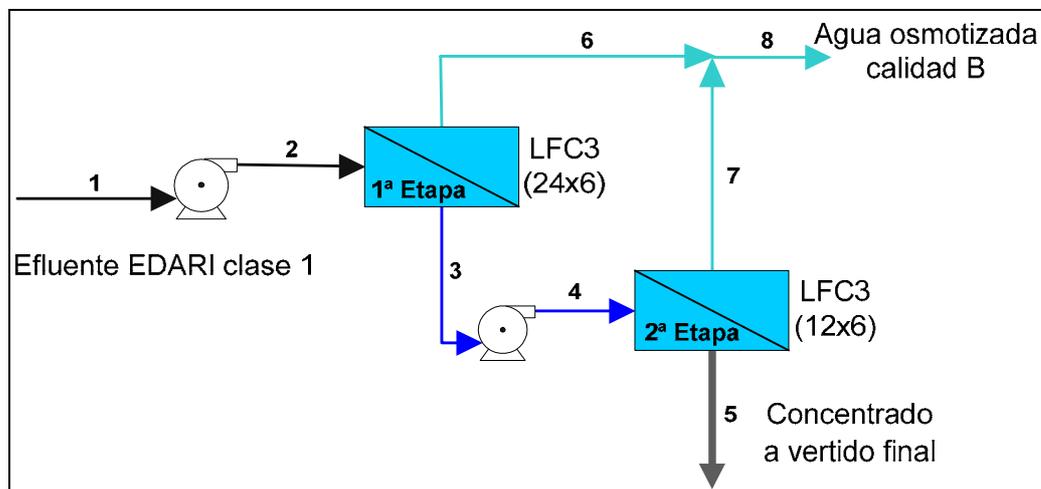


Figura 3.4.- Esquema sistema de OI de la simulación nº4.

Tabla 3.5.- Valores del caudal, presión y concentración de las corrientes del esquema.

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8
Caudal (m ³ /h)	175	175	82.1	82.1	43.8	93	38.3	131.3
Presión (bar)	0	9.5	8.6	11.6	10.5	0	0	0
SDT (ppm)	3846.8	3811.6	8043	8043	14932.9	72.0	183.4	104.5

Como se ha precisado en el capítulo 2, el agua osmotizada obtenida en esta OI de efluente secundario se mezclará con el agua osmotizada del sistema de OI del agua municipal si se desea alcanzar la calidad exigida para reutilización en la planta petroquímica (Cond. <100 µS/cm~65 ppm SDT). Si se observa los valores de la tabla 3.6, se puede afirmar que la calidad del mismo cumpliría el requerimiento exigido.

Tabla 3.6.- Características de la mezcla de las corrientes de agua osmotizada obtenidas en la simulación n°1 y n°4.

Parámetro	Unidades	Valor	ión	mg/L	ión	mg/L
pH		6.29	Ca	0.6	HCO ₃	11.1
Turbidez	NTU	0	Mg	0.2	SO ₄	4.7
Conductividad	µS/cm	66	Na	11.8	Cl	2.9
CO ₂	mg/L	15.9	K	0	F	0
H ₂ S	mg/L	0	NH	0.1	NO ₃	12.8
Temperatura	°C	25	Ba	0	B	0
SDI	15min	0	Sr	0.007	SiO ₂	0
SDT	mg/L	44	CO	0		
Fe	mg/L	0				

Simulación n°5

Los resultados del cálculo realizado son:

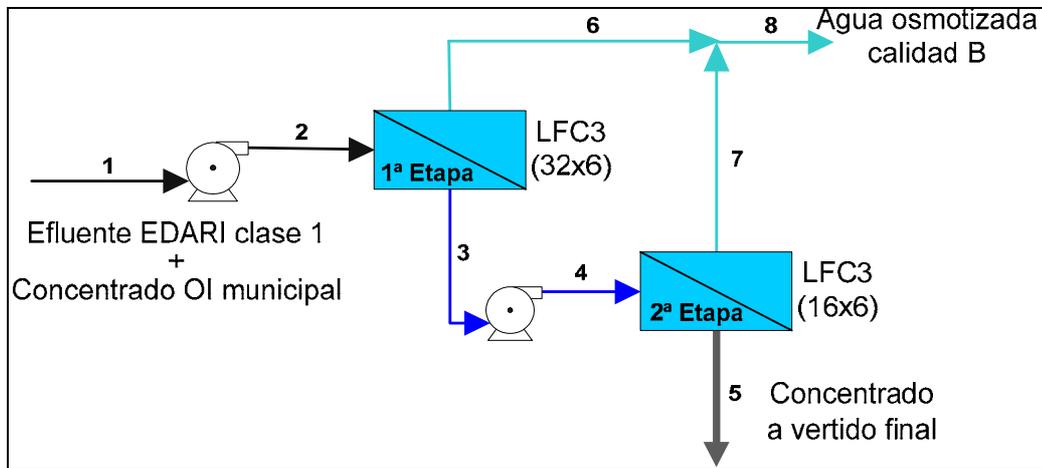


Figura 3.5.- Esquema sistema de OI de la simulación n°5..

Tabla 3.7.- Valores del caudal, presión y concentración de las corrientes del esquema

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8
Caudal (m³/h)	233.3	233.4	110	110	58.3	123.4	51.6	175
Presión (bar)	0	9.4	8.5	11.5	10.4	0	0	0
SDT (ppm)	3875.9	3834.1	8052.6	8052.6	15017.5	73.7	184.3	106.3

Se comprueba que tanto el arreglo de n° de elementos de membrana como los requerimientos energéticos (ver ANEXO 1) son mayores. En cuanto a las características de agua osmotizada, estas son muy parecidas al de la opción anterior. Esto es debido a que, como ya se ha apuntado en el razonamiento de la mezcla de concentrado con efluente de EDARI, las concentraciones en sale de ambas corrientes son muy similares y apenas afecta al resultado final del permeado.

Simulación n°6

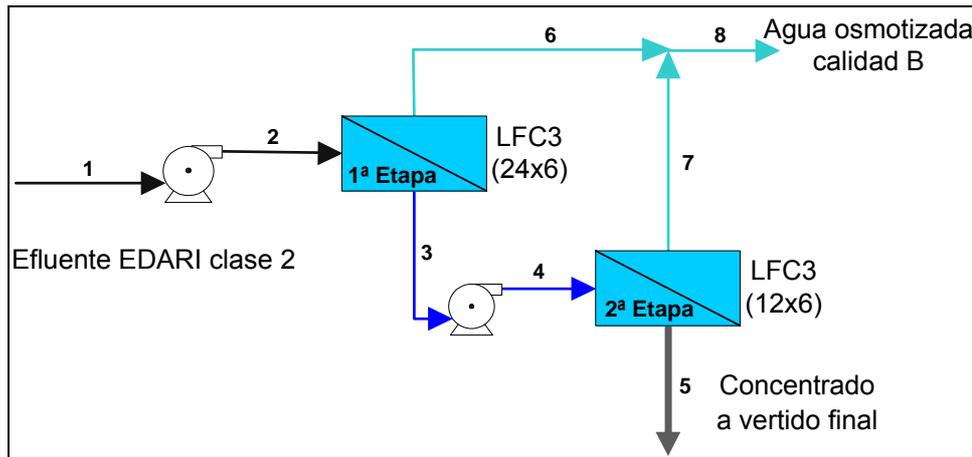


Figura 3.6.- Esquema sistema de OI de la simulación n°6.

Tabla 3.8.- Valores del caudal, presión y concentración de las corrientes del esquema.

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8
Caudal (m ³ /h)	175	175	71.3	71.3	43.8	103.7	27.6	131.3
Presión (bar)	0	12.6	11.8	14.8	13.8	0	0	0
SDT (ppm)	6088.2	6082.5	14781.2	14781.2	23848.3	101.6	381.8	160.5

La clase 2 de efluente, presenta una concentración en sales bastante elevada, que se ajusta más a la analítica facilitada por la empresa (tabla 1.9) de manera que la calidad del permeado en este caso será bastante inferior si se mantiene el sistema de doble etapa y un solo paso.

Efectivamente la concentración en SDT del permeado (corriente 8) es algo elevada si se desea cumplir las exigencias del agua a reutilizar. De modo, que se realiza una comprobación de los valores de la mezcla de esta corriente con la del agua osmotizada de calidad A obtenida en la OI de agua municipal.

Tabla 3.9.- Características de la mezcla de las corrientes de agua osmotizada obtenidas en la simulación n°2 y n°6.

Parámetro	Unidades	Valor	ión	mg/L	ión	mg/L
pH		6.51	Ca	0.5	HCO ₃	22.4
Turbidez	NTU	0	Mg	0.3	SO ₄	11.6
Conductividad	µS/cm	135	Na	25	Cl	12.8
CO ₂	mg/L	11.5	K	0	F	0
H ₂ S	mg/L	0	NH ₄	0.3	NO ₃	11.3
Temperatura	°C	25	Ba	0	B	0
SDI	15min	0	Sr	0.008	SiO ₂	0
SDT	mg/L	84	CO ₃	0		
Fe	mg/L	0				

Los resultados de la mezcla (tabla 3.9) muestran que se estaría un 35% por encima de la conductividad máxima requerida. De manera, que el sistema no cumpliría perfectamente con las exigencias de calidad de agua para la planta petroquímica.

Simulación n^o7

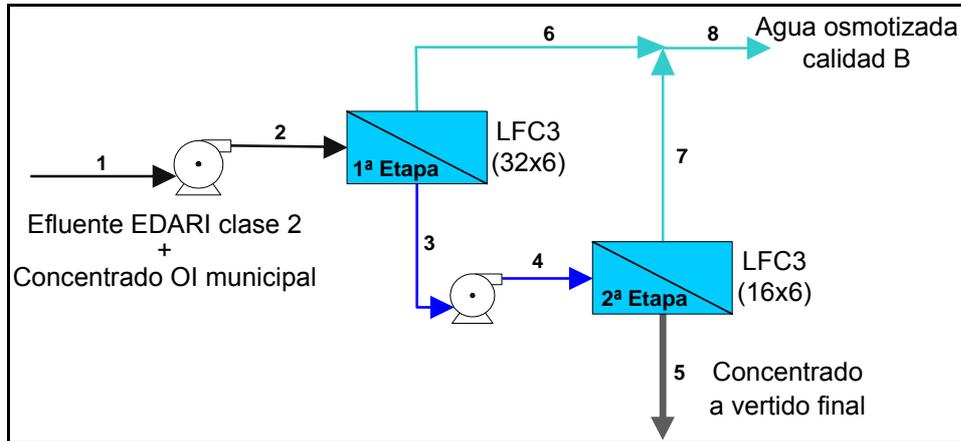


Figura 3.7.- Esquema sistema de OI de la simulación n^o7.

Tabla 3.10.- Valores del caudal, presión y concentración de las corrientes del esquema

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8
Caudal (m ³ /h)	233.3	233.4	100.1	100.1	58.3	133.2	41.8	175
Presión (bar)	0	11.5	10.6	13.6	12.6	0	0	0
SDT (ppm)	5293.3	5267.9	12158.1	12158.1	20642.5	93.9	299.5	143

En este caso se comprueba que la mezcla del concentrado tiene un efecto positivo y el valor de SDT para el permeado se reduce respecto al valor del caso anterior. Sin embargo, al realizar la mezcla de permeado como el del caso anterior sigue sin cumplirse la exigencia de conductividad < 100 mS/cm (ver Tabla 3.11).

Tabla 3.11.- Características de la mezcla de las corrientes de agua osmotizada obtenidas en la simulación n^o2 y n^o7.

Parámetro	Unidades	Valor	ión	mg/L	ión	mg/L
pH		6.55	Ca	0.9	HCO ₃	17.1
Turbidez	NTU	0	Mg	0.4	SO ₄	8.3
Conductividad	µS/cm	119	Na	21.1	Cl	9.3
CO ₂	mg/L	8.10	K	0.1	F	0
H ₂ S	mg/L	0	NH ₄	0.2	NO ₃	18.2
Temperatura	°C	25	Ba	0	B	0
SDI	15min	0	Sr	0.012	SiO ₂	0
SDT	mg/L	76	CO ₃	0		

Simulación n°8

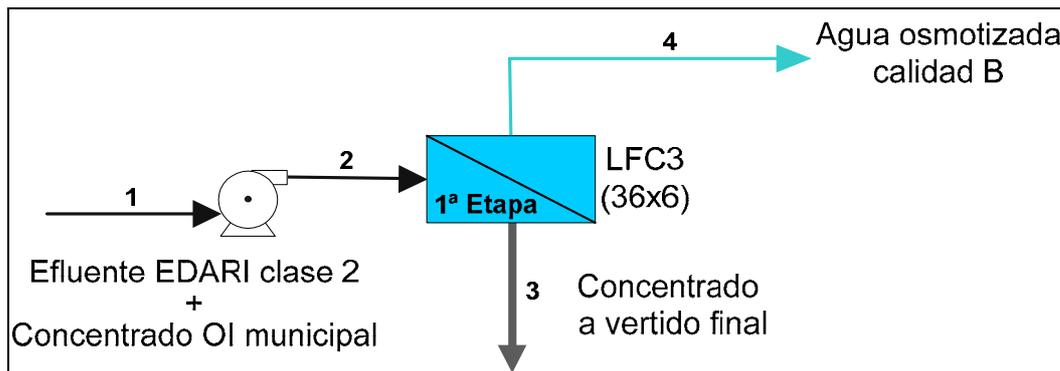


Figura 3.8.- Esquema sistema de OI de la simulación n°8.

Tabla 3.12.- Valores del caudal, presión y concentración de las corrientes del esquema

Corriente	1	2	3	4
Caudal (m ³ /h)	233.5	233.5	100.2	133.3
Presión (bar)	0	10.6	9.9	0
SDT (ppm)	5293.3	5267.9	12138.5	105.9

Esta última simulación simplemente se ha basado en la premisa de la simulación n°3 de aumentar el caudal y conversión de la línea de OI para el agua municipal. Es un hecho lógico que si el efluente de la EDARI presenta ciertas puntas de conductividad y su nivel de SDT es tan elevado que impiden obtener un agua osmotizada recuperable, se recurra a la línea de OI de agua municipal y tan solo se aproveche el caudal de permeado de la 1ª etapa de la OI del efluente secundario.

NOTA: Los cálculos realizados con el programa IMSdesign son sólo orientativos. y se debería comprobar mediante operación en planta piloto que tanto el flux como el rechazo son verdaderamente los indicados en este capítulo. En el caso de no ajustarse a lo obtenido en esta simulación, se debería modificar el diseño.

3.3. PRETRATAMIENTO SISTEMA DE OI DEL AGUA MUNICIPAL

Las características del agua municipal (tabla 1.7) son las propias de un agua salobre de pozo. De manera que el sistema de OI contará los siguientes elementos de pretratamiento instalados típicamente en los sistemas de OI que tratan este tipo de aguas:

- Sistema de bombeo inicial
- Sistema de filtración por arena
- Dosificadores de hipoclorito
- Dosificadores de bisulfito
- Dosificadores de antiincrustante
- Sistema de filtros de cartucho
- Sistema de bombeo a alta presión
- Sistema de lavado automático de membranas
- Sistema de dosificación de disolución reguladora de pH

3.3.1 BOMBEO INICIAL

El agua municipal captada en el pozo debe ser bombeada hasta la planta petroquímica. En este caso la empresa suministradora del agua municipal dispone ya del equipo necesario y solo sería necesario realizar las conexiones con la línea de tratamiento de agua que se pretende desarrollar.

3.3.2 FILTROS DE ARENA.

Los filtros de arena se caracterizan por contar con una o varias capas de material filtrante de granulometría variable, que se colocan en capas de distinto espesor. Los filtros comerciales disponibles son de antracita, arena o granate, en lechos simples o múltiples (multicapa), lavado por retorno de agua sola o por retorno de agua y aire. También pueden utilizarse otro tipo de filtros mecánicos de tipo autolimpiante. Con este tipo de filtración se puede eliminar los sólidos en suspensión y flotantes así como parte de la materia coloidal con tamaños

superiores a (50-200 μm). Es posible la mejora de la filtración añadiendo capas de tierras de diatomeas, celulosa, carbón activo etc.

Es muy importante que el diseño de este equipo sea adecuado, con velocidades de filtración bajas ($5 \text{ a } 6 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) para filtros lentos a presión y de ($10 \text{ a } 12 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) para filtros rápidos a presión y con un sistema de lavado apropiado. El lavado suele realizarse en tres etapas con aire, agua y aire+agua.

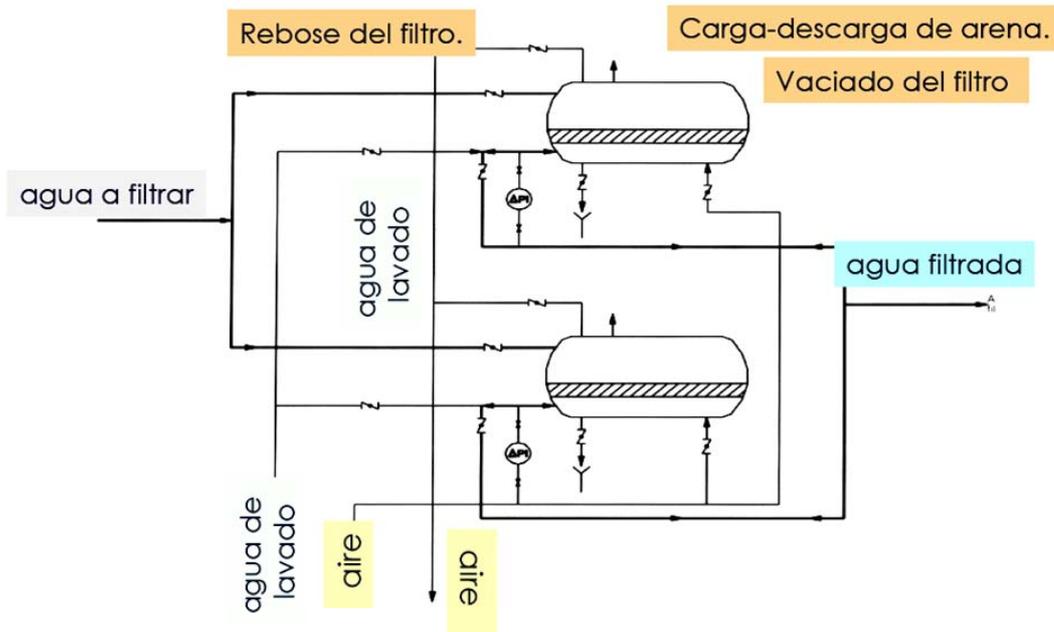


Figura 3.9.-Esquema de funcionamiento de filtro de arena a presión.

En este caso se ha optado por un sistema de filtros rápidos a presión con limpieza convencional cuando la pérdida de carga en los filtros supere una presión de 2 bar. El sistema debe contar además con un sistema de tuberías y conexiones que permitan la operación de lavado (ver figura 3.9).

3.3.3 DOSIFICACIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS

Después de pasar por los filtros de arena, el agua a tratar debe ser acondicionada químicamente antes de pasar a la OI. Para ello se adicionan diferentes productos químicos:

Desinfección.

Mediante la adición de hipoclorito sódico se intenta evitar la aparición de microorganismos y bacterias en el circuito. Hay que señalar que esta adición nunca debe ser continua ni tampoco fijada en un momento determinado para evitar que ciertas poblaciones de bacterias prevalezcan sobre otras al encontrarse en diferentes ciclos de desarrollo.



Figura3.10.-fotografía de sistema para adición de hipoclorito sódico.

Regulación de pH

Se añade ácido sulfúrico para el ajuste de pH. Se realiza fundamental para lograr la correcta separación de sales mediante la OI. Normalmente se trabaja con un pH ligeramente ácido para minimizar la posible precipitación de sales.

Reductor

Habitualmente las membranas de OI están compuestas de poliamida, la cual es atacada por el cloro libre de manera que se debe impedir que este llegue a la superficie de la membrana. Mediante la adición de bisulfito o metabisulfito de sodio se evita la presencia de cloro libre residual en el agua de manera que puede ser filtrado mediante membranas de poliamida sin atacarlas químicamente.

Estabilizantes

Este tipo de productos químicos (inhibidores y antiincrustantes) son añadidos para evitar posibles depósitos de sales al superarse en ciertos puntos del proceso el índice de saturación de determinadas sustancias. Los fabricantes de membranas indican los productos recomendados y determinan las cantidades que deben añadirse.

3.3.4 FILTROS DE CARTUCHOS.

Este tipo de filtros siempre debe colocarse por motivos de seguridad antes de las membranas, estableciéndose dos niveles de tamaños: un nivel de filtración intermedio (25 - 10 μm), y otro mínimo de 5 μm . Deben diseñarse con velocidades específicas menores a 8 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$. Suelen ser bobinados (de propileno) o inyectados en masa.

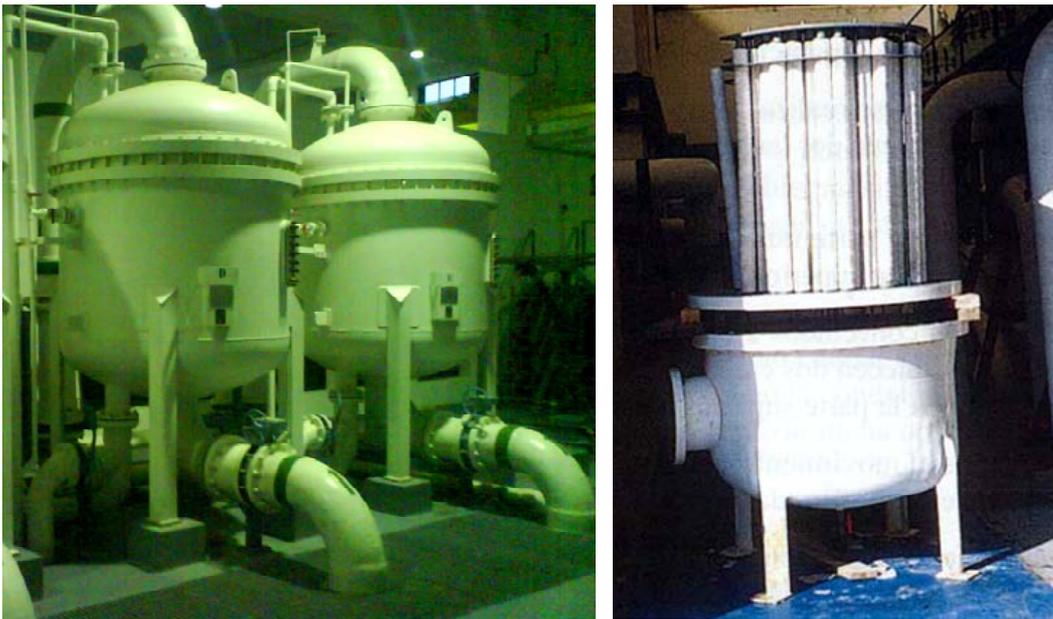


Figura 3.11.- Fotografías de equipos de filtros de cartucho.

CAPITULO 4

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO ESPECÍFICO PARA SISTEMA DE OI DE EFLUENTE SECUNDARIO

El proceso de pre-tratamiento previo a un sistema de OI es muy importante para la conservación de las membranas y por tanto para el balance económico de la OI. En este caso los métodos convencionales en sistemas de OI apuntados en el apartado anterior (filtros de arena y filtros de cartucho) son insuficientes para tratar la carga contaminante presente en el efluente secundario de la EDARI de la planta petroquímica bajo estudio en esta tesis de master.

Al observar la composición del agua bruta, se ha comprobado que entre los contaminantes se encuentran presentes sólidos suspendidos, microorganismos, materiales orgánicos solubles, coloides y otras sustancias que no serían retenidos en su mayor parte por pretratamientos convencionales. De manera que se realizaron diferentes ensayos con el agua residual depurada para establecer tanto el potencial de ensuciamiento de dichas aguas como el proceso más efectivo para la eliminación de sustancias.

Se realizaron ensayos para determinar el índice de ensuciamiento de las membranas, también conocido por el término “Silt Density Index” (SDI). Por otro lado se estudió mediante ensayos de filtración en planta piloto con diferentes membranas de MF, UF y NF, el comportamiento del agua de vertido y la eliminación de carga orgánica. Además se realizó diversas pruebas de filtración por carbón activado granular para comprobar la reducción de COT.

Por último, se realizaron microanálisis de filtros de SDI colmatados con el objeto de identificar las sustancias presentes.

4.1 ENSAYOS DE DETERMINACIÓN DE ÍNDICE DE ENSUCIAMIENTO

El índice de densidad de sedimentos (Silt Density Index = SDI) o índice de "ensuciamiento" es un procedimiento sencillo desarrollado para estimar el grado de bloqueo o "ensuciamiento" de las membranas debido a la contaminación en forma de partículas coloidales. Los coloides son la fuente de obstrucción más peligrosa, dado que un análisis de agua estándar no revelará la contaminación por coloides. Los coloides son partículas más grandes que las moléculas, pero no lo suficientemente grandes como para ser vistas a través de un microscopio convencional. Cualquier coloide de menos de $1\mu\text{m}$ debe ser considerado como una amenaza para la membrana. Los coloides se componen de partículas de arcilla (o barro) mezcladas con ácidos orgánicos y microorganismos.

4.1.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los procedimientos detallados de medición de SDI los proporciona la American Society for Testing and Materials (ASTM) bajo el número D 4189-82 "Método de Prueba Estándar para el Índice de Ensuciamiento (SDI) del Agua". Este procedimiento de medida de SDI determina la caída en el flujo a través de una membrana de 47 mm de diámetro y con un tamaño de poro de $0.45\mu\text{m}$. Este tamaño de poro es susceptible de ser obstruido por materia coloidal y no por arena o incrustantes. La disminución en el flujo de agua es representado entre 1 a 100 unidades. Un rápido taponamiento indica niveles altos de contaminación coloidal por lo que el SDI será un número grande relativamente en comparación con el agua con bajas tendencias a ensuciarse. De este modo se realizaron diversos ensayos siguiendo este método de prueba estándar con el objeto de caracterizar el agua de salida de la PTAR de la Empresa. A continuación se describe el procedimiento seguido

4.1.2 RESULTADOS

Debido al elevado nivel de ensuciamiento del agua se descartó el ensayo estándar de SDI pasándose a emplear un ensayo modificado. En este otro ensayo se calculó un porcentaje de taponamiento midiendo el flujo inicial (Q_i) y el flujo a los 15 minutos (Q_f).

$$\% \text{ taponamiento} = \frac{Q_i - Q_f}{Q_i}$$

Este porcentaje de taponamiento del filtro dividido entre el intervalo de 15 minutos nos puede dar una idea del valor del SDI.

Los resultados medios obtenidos con agua de vertido de tres días distintos, situaron un valor de SDI > 6 (ver ANEXO 2). Además se comprobó la formación de una capa de color verdoso sobre la superficie del filtro (ver figura 4.1)

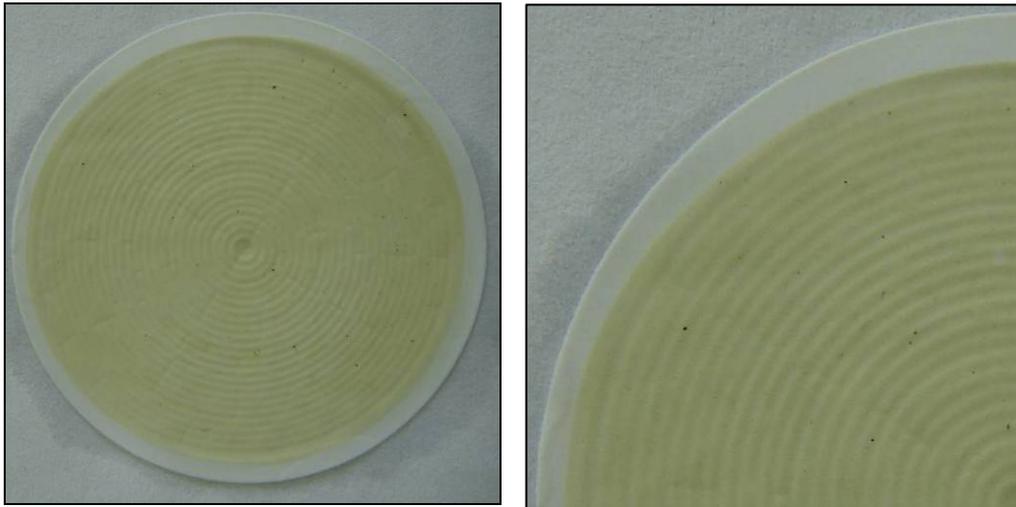


Figura 4.1.- Fotografías filtro SDI de 0,45 μm ensayado.

4.1.3 CONCLUSIONES

Al parecer el agua de vertido de la empresa presenta características muy negativas a la hora de realizar una operación de OI sin un pretratamiento adecuado. La colmatación del filtro de 0.45 μm en el ensayo de SDI, aunque nos impide dar un dato fiable del valor del ensuciamiento, nos advierte de la alta probabilidad de obstrucción de la membrana por la presencia de materiales coloidales. Ello indica la necesidad de introducir algún pretratamiento como son los sistemas de microfiltración y ultrafiltración. Las fotografías de la figura 4.1 muestran claramente la presencia de materia adherida a la superficie de la membrana en periodos de trabajo relativamente cortos.

Por otro lado, el valor medio del SDI obtenido en los tres días es bastante próximo y su desviación estándar es mínima. Esto nos permite establecer cierta estabilidad en las características del agua de salida de la EDARI de la Empresa en cuanto a ensuciamiento se refiere.

4.2 ENSAYOS PRELIMINARES DE MF y UF

Dentro de los posibles pretratamientos de una planta de ósmosis inversa se encuentran la MF y la UF. De manera que tras realizar la medida de SDI y ver su valor tan elevado, se hizo necesario el estudio de una filtración con membranas de MF y UF para intentar retener esas sustancias que taponaban el filtro SDI. Ambos procesos fueron ensayados con el mismo sistema de planta piloto con la diferencia de que se utilizaron distintos tipos de membrana y se operó a distintas presiones.

4.2.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Una vez recogida la muestra procedente del decantador secundario de la EDARI de la planta petroquímica, se procede a realizar un mínimo pretratamiento que consiste en la adición de cierta cantidad de biocida DBNPA hasta concentración 5ppm. A continuación se hace pasar el agua por una malla filtrante (aprox. 200 μ m).

En la realización de estos ensayos se ha utilizado un dispositivo de planta piloto (ver figura 4.2) que cuenta con un modulo de filtración plana denominado MinitanTM marca Millipore[®].

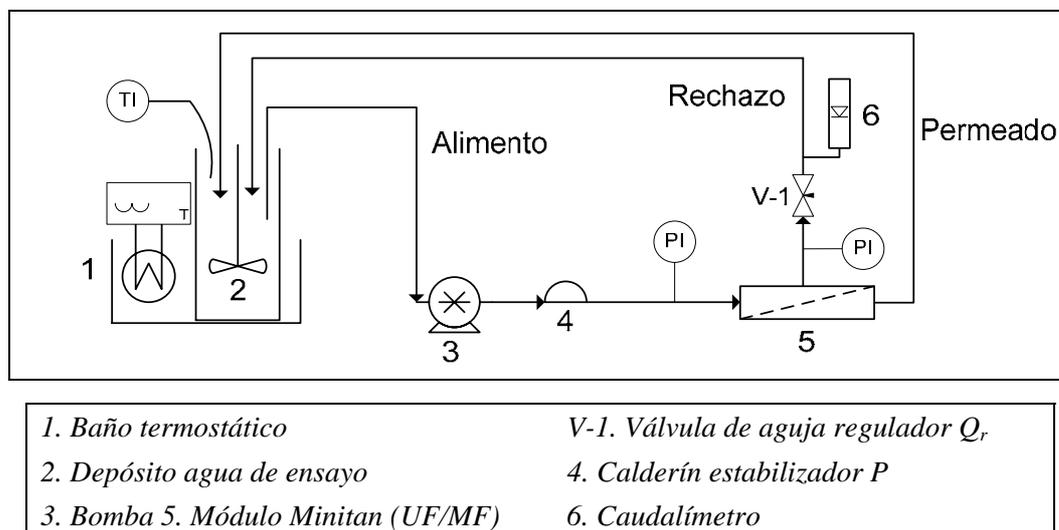


Figura 4.2. Esquema del sistema de MF/UF instalado

Una vez se ha recortado y colocado la membrana dentro del modulo Minitan, se procede a su lavado con agua destilada durante 30 min. Tras este tiempo y manteniendo el agua destilada, se caracteriza la membrana para distintas

presiones, esto es, fijado un caudal de rechazo (Q_r) se varia la presión y se anota el caudal de permeado (Q_p).

Tabla 4.1. Membranas marca Nadir® ensayadas.

Membrana	Tamaño de poro/ Corte molecular	Material
MV-020	0.20 μm	PVDF
MP-005	0.05 μm	PES
UP-150	150 kDa	PES
UP-005	5 kDa	PES
UH-004	4 kDa	PESH

Las experiencias consistieron en obtener la respuesta estacionaria de varias membranas sometidas a distinta presión transmembranal (PTM) entre 0.5 y 1.2 bar y se fijo la velocidad tangencial en $0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Se ensayaron dos membranas de MF (MV020 y MP005) y una membrana de UF alto corte molecular (UP150). En todos los ensayos la temperatura se mantuvo constante ($T^a = 25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$) al igual que el caudal de rechazo ($Q_r=54 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$).

Se operó a recirculación total de permeado y rechazo hasta estabilización del flujo de permeado. Las variables de respuesta estudiadas en el permeado fueron densidad de flujo, turbidez, DQO y COT.

4.2.2 RESULTADOS

En la figura 4.3 se muestran los resultados de densidad de flujo de las membranas ensayadas en la fase preliminar. Se obtuvieron resultados parecidos independientemente de su tamaño de corte molecular. En los primeros 30 min, se observó un fuerte descenso del flux. Este hecho se explica por la rápida obstrucción de los poros grandes por la materia coloidal. El flux para 0.5 m/s de velocidad tangencial se estabilizó cerca de $50 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$, resultando poco dependiente de la PTM.

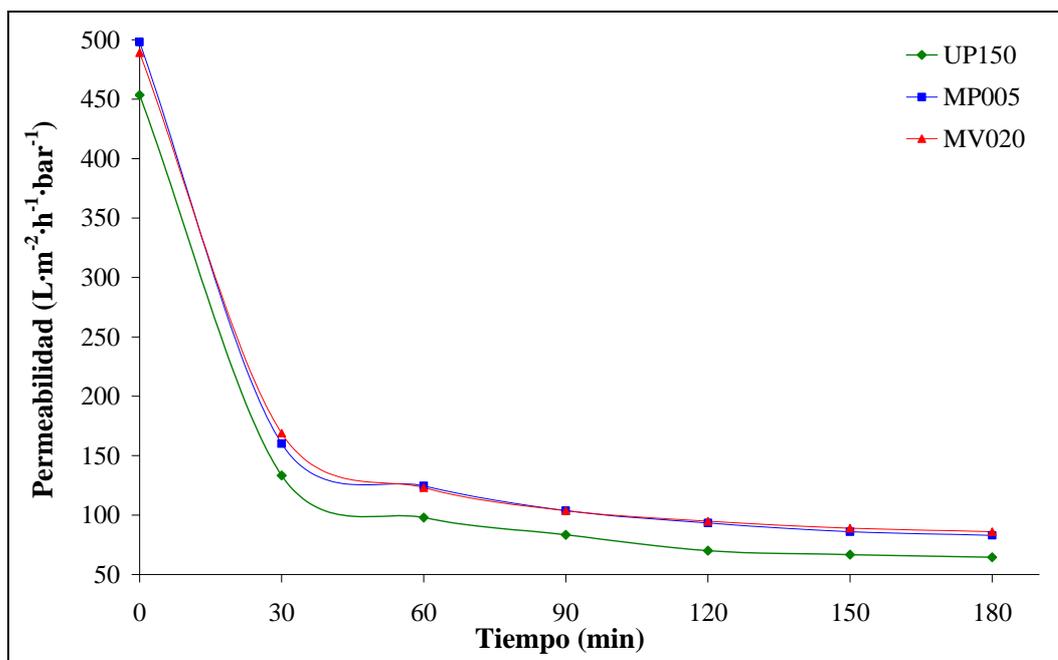


Figura 4.3. Evolución del flux en las membranas de alto corte molecular. Efluente secundario como alimento. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ bar}$, $v_{tan} = 0.5\text{ m/s}$

En todos los ensayos se observó que existía un importante descenso del flux durante los primeros instantes de operación. Este fenómeno de descenso del flux es debido a que al comenzar la filtración se forma en la superficie de la membrana una capa gel que limita el paso de fluido a través de la misma.

4.2.3 CONCLUSIONES

A la vista de los resultados, para las tres membranas es la capa gel quien parece controlar el flux y este no varía demasiado con el aumento o disminución de la presión. Además, en todos los casos el flux parece estabilizarse entorno a $70\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ después de unas 3 horas de operación. Es por ello que concluimos que la presión de operación no adquiere mucha importancia y que en la operación de una planta a escala real se trabajaría a presiones más bajas aumentando en gran número el flujo a través de la membrana.

En los ensayos, la disminución de la turbidez se acercó al 90%; si bien, la eliminación de COT y DQO no ligada a la materia coloidal fue insignificante. Esto se consideró un factor de riesgo para la OI por lo que se pasó a utilizar membranas de más bajo corte molecular capaces de eliminar macromoléculas susceptibles de ensuciar las membranas de OI.

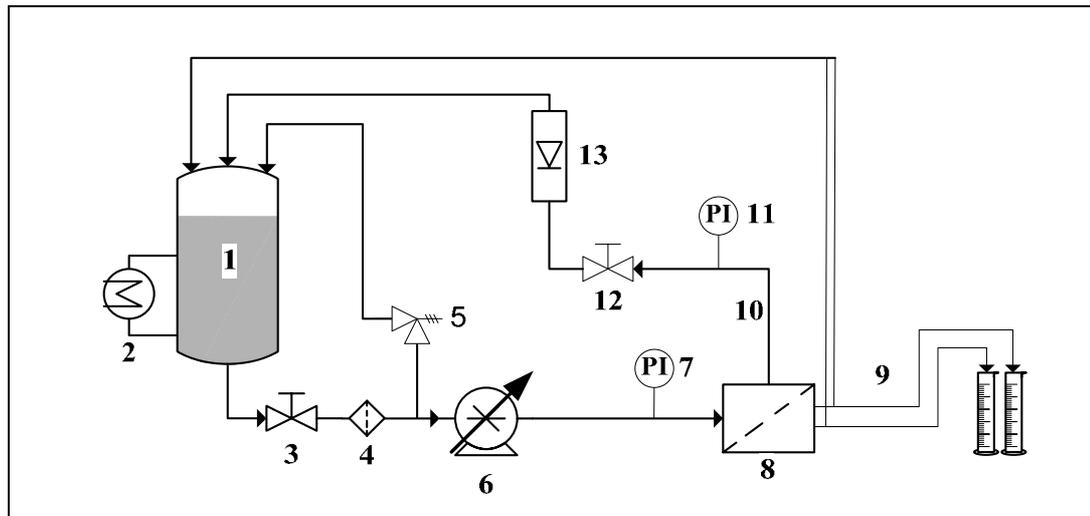
4.3 ENSAYOS CON MEMBRANAS DE UF DE BAJO CORTE MOLECULAR

Tras no observarse reducciones significativas de la materia orgánica presente en el efluente secundario, se ensayaron dos membranas de UF de bajo corte molecular (UP-005 y UH-004).

4.3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los ensayos de UF con membranas de bajo corte molecular se realizaron en una planta de escala laboratorio (figura 4.4) para la filtración en modulo plano con un area efectiva de membrana de 154 cm². En estas experiencias se dispuso además de un filtro en línea de 40 micras a la entrada del módulo de filtración.

El rango de PTM fue 1.2–2.8 bar y el de velocidad tangencial 0.75- 2.50 m/s. La temperatura se mantuvo en 30 °C por ser ajustarse más al valor promedio de salida del efluente secundario.



1. Tanque de alimentación	6. Bomba de alimentación	11. Manómetro
2. Intercambiador de calor	7. Manómetro	12. Válvula de regulación
3. Válvula de paso	8. Módulo UF	13. Rotámetro
4. Filtro de seguridad (40 μ m)	9. Permeado	
5. Válvula de seguridad	10. Concentrado	

Figura 4.3. Esquema de planta piloto de UF utilizada.

Los ensayos se realizaron a recirculación completa y las variables de respuesta estudiadas en el permeado fueron densidad de flujo, turbidez, DQO y COT.

4.3.2 RESULTADOS

A la vista de la gráfica 4.2, podemos afirmar que no existe un pronunciado descenso del flux de permeado a lo largo de todas las experiencias. Además se observa un flujo de permeado similar con efluente y con agua destilada (ver tabla 4.2), así como que una mayor presión operativa se tradujo en una mayor densidad de flujo, independientemente de la velocidad tangencial utilizada. También se observa el efecto del corte molecular, ya que las diferencias de permeabilidad de ambas membranas fueron acorde al tamaño de poro de éstas.

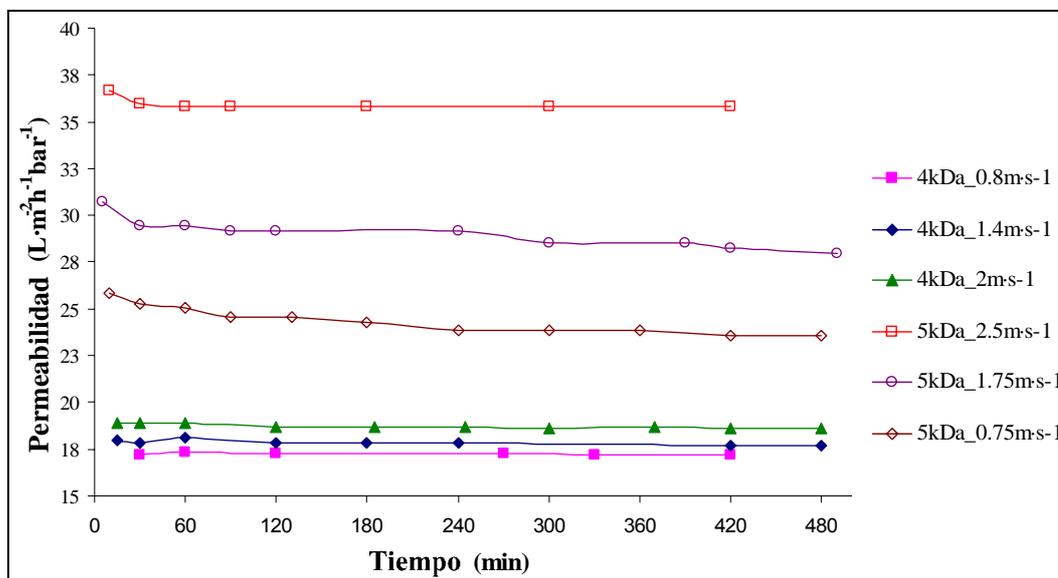


Figura 4.4. Evolución del flux en las membranas de bajo corte molecular. Efluente secundario como alimento. $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Por otro lado, el efecto de la velocidad tangencial sobre el flux en el rango estudiado no fue muy acusado. Todo ello indica que la resistencia que ejerce la capa gel que se forma en la superficie de la membrana es inferior a la que ejerce la estructura y el tamaño de poro de dicha membrana.

Por último, se comprueba que estas dos membranas de UF fueron capaces de reducir en mayor grado la turbidez y, por tanto la materia coloidal (Tabla 4.3). Además, para ambas membranas, se llegó a eliminar el valor de COT entorno a un 20%.

Tabla 4.2.- Diferentes flux estacionarios obtenidos para los ensayos de UF con efluente secundario y su comparación con el flux para agua destilada.

Membrana	Flux _{ss} H ₂ O (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	v (m·s ⁻¹)	ΔP (bar)	Flux _{ss} efluente (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	-ΔFlux (%)
UH004	43.74	2.0	2.2	40.91	6
	38.78	2.0	2.0	35.87	7
	39.94	1.4	2.2	38.86	3
	37.98	1.4	2.0	37.05	2
	38.35	0.8	2.0	37.69	2
UP005	65.67	2.5	2.4	53.18	19
	53.60	2.5	1.88	42.98	20
	55.52	1.75	2.25	50.69	10
	50.69	1.75	1.98	46.17	10
	53.85	0.75	2.2	44.84	17
	52.99	0.75	2.0	44.84	15

Tabla 4.3.- Reducción de turbidez y materia orgánica en los ensayos de UF de bajo corte molecular.

Membrana	v (m·s ⁻¹)	ΔP (bar)	% Reducción		
			Turbidez	DQO	COT
UH004	2.0	2.2	99	11	15
	2.0	2.0	98	10	15
	1.4	2.2	96	11	23
	1.4	2.0	99	9	23
	0.8	2.0	95	4	17
UP005	2.50	2.4	99	19	17
	2.50	2.0	98	19	17
	1.75	2.3	98	13	20
	1.75	2.0	98	13	20
	0.75	2.2	97	9	18
	0.75	2.0	98	9	18

4.3.3 CONCLUSIONES

A pesar de que el porcentaje de reducción tanto de DQO como de COT ha aumentado respecto a la MF y UF de los ensayos anteriores, la reducción se considera insuficiente ya que siguen presentándose concentraciones muy superiores a las recomendadas para el posterior proceso de OI. Ello indica que la materia orgánica presente en el agua sea muy probablemente de origen no natural debido a su bajo peso molecular (<4000 Da).

Es por esto que se procedió a estudiar una NF como proceso adicional de filtración para la eliminación de dicha carga orgánica residual.

4.4 ENSAYOS DE NF

Al existir todavía una concentración superior a 3 mg/L de COT en el permeado de UF del efluente secundario, se propone una etapa de NF como eliminación de dicha carga orgánica contaminante.

4.4.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los ensayos de NF se realizaron la planta piloto operada en el aptado anterior con cambios en la bomba de alimentación para alcanzar una mayor PTM (5 bar y 4.2 bar). La velocidad tangencial fue de 2 m/s. El resto del procedimiento fue similar al de los anteriores experimentos salvo que el tiempo de filtración fue superior (entorno a las 5-6 horas)

Se estudió el comportamiento de dos membranas de similares características destacando su elevada permeabilidad (ver tabla 4.4).

Tabla 4.4.- Membranas de NF ensayadas.

Membrana	Fabricante	Características de rechazo	Material
NF-270	Filmtec	Alta permeabilidad rechazo medio de ion Ca^{+2} (40-60%) y elevado rechazo de COT	Poliamida compuesta
ESNA1-LF	Hydranautics	Membrana de bajo ensuciamiento y rechazo nominal de sales ~89%	Poliamida compuesta

4.4.2 RESULTADOS

Los valores del flux en los ensayos de NF con el efluente secundario mostraron una fuerte caída del flux respecto del flux al agua destilada, en comparación a las membranas de MF y UF (ver tabla 4.5). Esto fue posible debido a un mayor ensuciamiento de las mismas causados por un pretratamiento insuficiente para las membranas de NF.

Tabla 4.5.- Diferentes flux estacionarios obtenidos para los ensayos de NF con efluente secundario y su comparación con el flux para agua destilada.

Membrana	$\text{Flux}_{\text{ss}} \text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	v (m/s)	ΔP (bar)	$\text{Flux}_{\text{ss}} \text{efluente}$ ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	$-\Delta\text{Flux}$ (%)
NF-270	100.52	2	5.2	48.16	52
	60.74	2	4.0	30.21	50
ESNA1-LF	97.76	2	5.2	55.18	43
	115.24	2	4.0	50.21	57

Si se observan los valores de la tabla 4.6 se comprueba una importante reducción de materia orgánica tanto de COT como DQO.

Tabla 4.6.- Reducción de turbidez, materia orgánica y conductividad en los ensayos de NF.

Membrana	v (m·s ⁻¹)	ΔP (bar)	% Reducción			
			Turbidez	DQO	Conductividad	COT
NF-270	2	5.2	99	66	69	59
	2	4.0	100	63	63	52
ESNA1-LF	2	5.2	99	65	72	60
	2	4.0	99	63	71	61

4.4.3 CONCLUSIONES

Ante los resultados obtenidos con las membranas de NF, se puede considerar la NF como un pretratamiento eficaz para reducir los niveles de COT que causarían daños irreversibles en las membranas de OI.

Además, se consigue, como es lógico en todo proceso de NF, notables reducciones de conductividad debido a la retención de sales bivalentes. Ello implica la obtención de un agua con cierto nivel en concentración de sales totales que posibilitaría su reutilización directa en usos de la planta petroquímica que no requieran límites muy bajos de conductividad.

Así, la principal ventaja de la NF respecto a la OI estaría en el menor consumo energético, un mayor flux y probablemente una mayor estabilidad del proceso.

Sin embargo, el problema de la NF es que es un proceso de características similares a la OI y que también podría sufrir ensuciamiento por materia orgánica aunque no tan severa como en el caso de la OI debido al aumento de la presión en esta última. En estas experiencias se ha comprobado un notable descenso de flux que sufren estas membranas de NF con el paso del efluente secundario. Esto se debe a un escaso pre-tratamiento de la alimentación que deberá ser estudiado si se pretende optimizar esta etapa de NF como alternativa a la OI.

De manera que se ha decidido estudiar otro posible pretratamiento que logre eliminar la materia orgánica residual. En este caso se ha optado por la filtración por carbón activado granular.

4.5 ENSAYOS DE FILTRACIÓN CON CARBÓN ACTIVO

Una de las funciones del carbón activo en el tratamiento de aguas es la eliminación de concentraciones residuales de agentes oxidantes como cloro y ozono, y de los derivados cancerígenos, trihalometanos, originados en estos tratamientos. El carbón activo actúa adsorbiendo estos productos o catalizando su paso a formas reducidas inofensivas.

El diseño de los filtros de carbón activo granular depende de la calidad del agua y de la disponibilidad de espacio, así como de las etapas de tratamiento necesarias. Básicamente, se pueden usar filtros abiertos o filtros cerrados a presión. La velocidad de filtración en estos filtros ronda los 5-20 m/h y la altura de lecho como mínimo de 75 cm. Los filtros se deben contra lavar con agua, ya que el contra lavado con aire puede producir abrasión y formación de finos. La velocidad de contra lavado recomendable es de 10-15 m/h, lo que provoca una expansión del lecho de carbón de aproximadamente un 20%.

El carbón activo usado en tratamiento de aguas residuales puede regenerarse una vez agotada su vida útil. Las ventajas de la regeneración son la reducción del costo para la Empresa y que se reduce considerablemente el problema de la eliminación o almacenamiento del material gastado. La regeneración puede realizarse “in situ”, en la propia instalación de la Empresa o en los sistemas de regeneración de los propios fabricantes.

El método más simple de regeneración es la desorción de las sustancias adsorbidas por tratamiento térmico o por desgasificación. Se suele hacer pasar una corriente de vapor de agua sobrecalentado o de gas inerte a alta temperatura a través del lecho de carbón. En algunos casos la regeneración se ha de llevar a cabo en condiciones de activación para descomponer y desorber las sustancias adsorbidas y es en la práctica una reactivación.

Con el objeto de determinar si la filtración por carbón activo puede mejorar la calidad del agua tratada en la hasta niveles adecuados para su introducción en el sistema de OI, se han realizado una serie de ensayos de filtración a escala de laboratorio.

4.5.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El montaje experimental consiste en un depósito de PVC con agitación, una bomba peristáltica de velocidad variable, el filtro de carbón activo granular y un caudalímetro. La bomba peristáltica puede variar su velocidad de giro, por ello se puede controlar el caudal de filtrado para que el proceso de filtración se lleve a cabo a la velocidad deseada. El filtrado se recircula al depósito de agua, para poder realizar más de un paso de filtración. En la figura 4.5 se muestra un esquema del sistema de filtración instalado en el laboratorio.

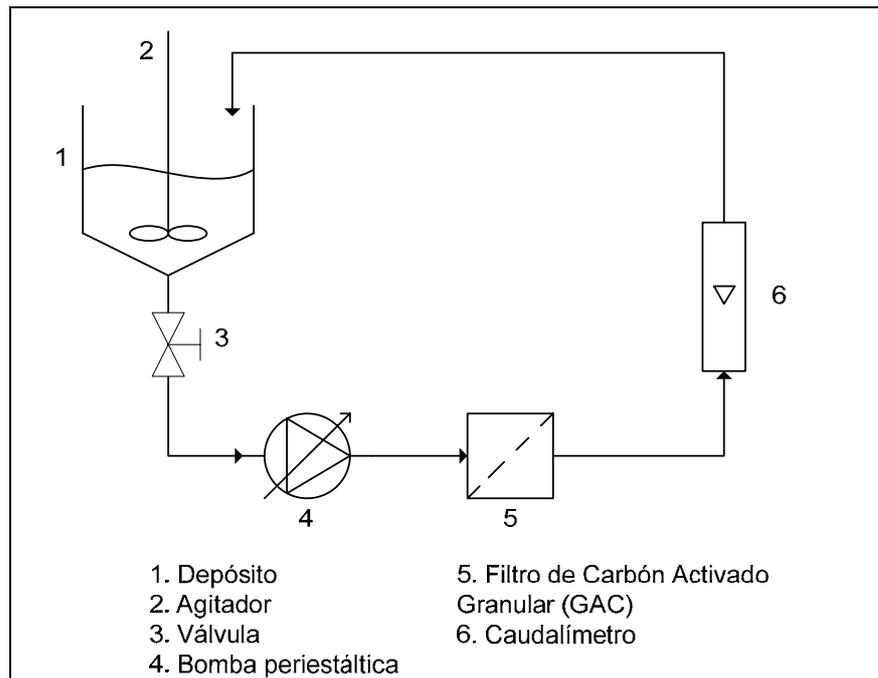


Figura 4.5. Esquema de la instalación de filtración con carbón activo.

Al igual que anteriores ensayos, tras recoger la muestra, se le añade biocida (DBNPA) hasta conseguir una concentración de 20 ppm para eliminar la actividad biológica y evitar la degradación de la muestra.

Se llevaron a cabo tres grupos de ensayos, cada uno de ellos con una muestra diferente del efluente de la planta piloto de pretratamiento. Como se ha comentado anteriormente, la velocidad de filtración con carbón activado en el tratamiento de aguas residuales suele estar en el rango de 5 a 20 m/h. Por este motivo, en cada grupo de ensayos se realizaron filtraciones a 5, 10, 12.5, 15 y 17 m/h.

Con el objetivo de que las condiciones de los ensayos sean lo más similares posible, cada ensayo se realizó con un filtro de carbón activado nuevo.

Los parámetros del agua que se han estudiado para observar la eficacia de la filtración fueron sólidos en suspensión, conductividad, turbidez, DQO y COT. A parte de estos análisis, se realizaron mediciones del SDI de algunas muestras de filtrado.

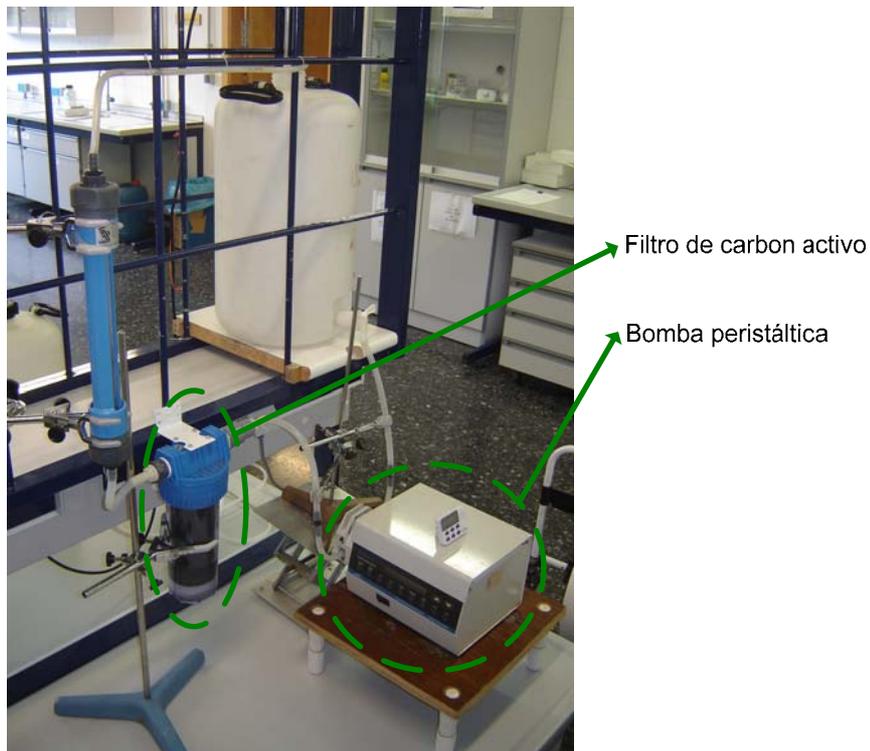


Figura 4.5. Fotografía del sistema de filtración con carbón activo.



Figura 4.6. Fotografía de los filtros usados en los ensayos

4.5.2 RESULTADOS

Los resultados de los diferentes ensayos son adjuntados en el ANEXO 2. Atendiendo a los valores de las tablas mostradas en dicho anexo se puede afirmar que no existe variación significativa entre los resultados para las tres muestras de agua. Destacar que en todos los ensayos se consiguen reducciones importantes para los valores de SS, Turbidez y DQO.

Los análisis de COT. mostraron un valor inicial de COT para la muestra de agua n°1 de 16 mg de C/L y un valor medio para los tres primeros filtrados de 2.5 mg de C/L. De manera que la reducción de COT se situaría entorno al 85%. Este dato es similar a la reducción de DQO observada en todos los casos.



Figura 4.7. Fotografía de agua de muestra inicial y de agua filtrada con carbón activo

Respecto al valor de SDI, este fue infinito en todo los ensayos con el agua filtrada, es decir, la colmatación del filtro de 0.45 μm impedía determinar el caudal de permeado tras los 15 min. de duración del ensayo.



Figura 4.8. Fotografía del filtro de 0,45 μm utilizado en el ensayo SDI.

4.5.3 CONCLUSIONES

La reducción de SS (alrededor al 30%) en SS cabe atribuirse a los sólidos más finos o a una ligera parte de la materia coloidal, ya que debemos tener en cuenta que el agua bruta era filtrada en origen.

En cuanto a la reducción entre el 80-90% de la turbidez y DQO podemos decir que la adsorción del carbón afecta principalmente a la carga orgánica o bien disuelta o en forma coloidal y que por esto se consigue un mayor eliminación de este tipo de contaminantes.

Por otro lado, se puede notar un aumento de aproximadamente una unidad de pH en todos los ensayos, hecho que podría deberse a una variación en el equilibrio calcocarbónico producida por la adsorción de CO₂ en el carbón activado. Esta adsorción de CO₂ produce además un ligero aumento de la conductividad al aumentar la concentración de sales de bicarbonato disueltas en el agua.

A la hora de analizar las distintas velocidades de filtración, se puede ver que ciertas velocidades alcanzan una reducción mayor para la turbidez y SS. Pero esta diferencia no sigue ninguna regla y por lo tanto, con estos resultados, no se puede concluir que haya una velocidad de filtración óptima sino que en el rango operado de 5 – 17 m/h la efectividad de la filtración es elevada.

Respecto a las mediciones de índice de ensuciamiento (SDI), decir que la colmatación del filtro puede deberse a la presencia bien de sustancia poliméricas de bajo peso molecular que quedan retenidos por el filtro o bien de fosfatos disueltos que se concentran en la superficie del filtro precipitando en forma de cristales. Para determinar si se trata de esto último se ha pensado realizar un análisis de microscopía electrónica de barrido con las muestras de filtro de SDI colmatadas tras ensayar el agua filtrada por carbón activo.

Finalmente, podemos concluir que el agua obtenida tras la filtración con carbón activado presenta valores de todos los parámetros (excepto SDI) dentro de los límites recomendados, además de un aspecto incoloro e inodoro, que podrían hacerla parecer como apta para el proceso de OI.

4.6 MICROANÁLISIS DE LOS FILTROS SDI

Los filtros SDI colmatados tras el ensayo con agua tratada con filtración con carbón activo, indican posibles problemas de ensuciamiento en las membranas de OI y es necesaria la mejora del pretratamiento. Para ello, se debe conocer el origen de las sustancias que provocan el taponamiento del filtro.

Se ha realizado un análisis de los filtros SDI colmatados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), con dos objetivos: observar la capa de ensuciamiento del filtro y realizar un microanálisis de los rayos X para conocer la composición de la misma.

4.6.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se obtuvieron dos tipos de muestra de filtros SDI compuestos por celulosa y con un tamaño de poro de $0,45\mu\text{m}$. El primer grupo consistía en un filtro por el que se había hecho pasar agua destilada, para obtener los surcos que se generan a la presión del ensayo pero no añadir suciedad a la muestra.

Por otro lado, se prepararon varias muestras del mismo tipo de filtro, pero en este caso colmatado por el ensuciamiento del agua residual. Se llevó a cabo la preparación de las muestras para su análisis en el MEB. Con el objetivo de observar el filtro tanto en superficie como en sección se prepararon dos disposiciones diferentes para cada muestra.

En primer lugar, para poder analizar la sección del filtro se sumerge en nitrógeno líquido fragilizando el material y haciéndolo más quebradizo. De ese modo se puede partir, dejando una sección limpia. Posteriormente se dispuso en forma vertical sobre el portamuestras, mediante un adhesivo conductor de carbono.

Las muestras de superficie también se sumergieron en nitrógeno líquido, a pesar de no ser necesario, para obtener las muestras lo más similares posible. En este caso, se depositaron horizontalmente sobre la capa adhesiva que recubría el portamuestras.

Finalmente, como toda la muestra debe ser conductora para permitir el paso de los electrones, se procedió a recubrirlas con carbono, ya que es el recubrimiento más adecuado si se va a realizar microanálisis de la muestra.

4.6.2 CARACTERÍSTICAS DEL EQUIPO DE MEB

El equipo consiste en un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-5410 equipado con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (Energy Dispersive Spectrometer - EDS) de la marca OXFORD INSTRUMENTS.

Este instrumento permite obtener imágenes de alta resolución y de apariencia tridimensional de la superficie de una muestra, realizar microanálisis (en áreas de hasta de 2 μm de tamaño) de elementos mayoritarios y obtener imágenes de electrones retrodispersados



Figura 4.9. Fotografía de equipo de microscopía electrónica de barrido utilizado.

4.6.3 RESULTADOS

Tras realizar la búsqueda de las zonas de interés en las muestras de superficie y posteriormente en la muestras de sección, se tomaron imágenes tanto con el detector de electrones secundarios como con el detector de electrones retrodispersados. Por otro lado, en los puntos que se observaba deposición de suciedad se realizó un microanálisis de los rayos X característicos con el objetivo de conocer los átomos que las formaban.

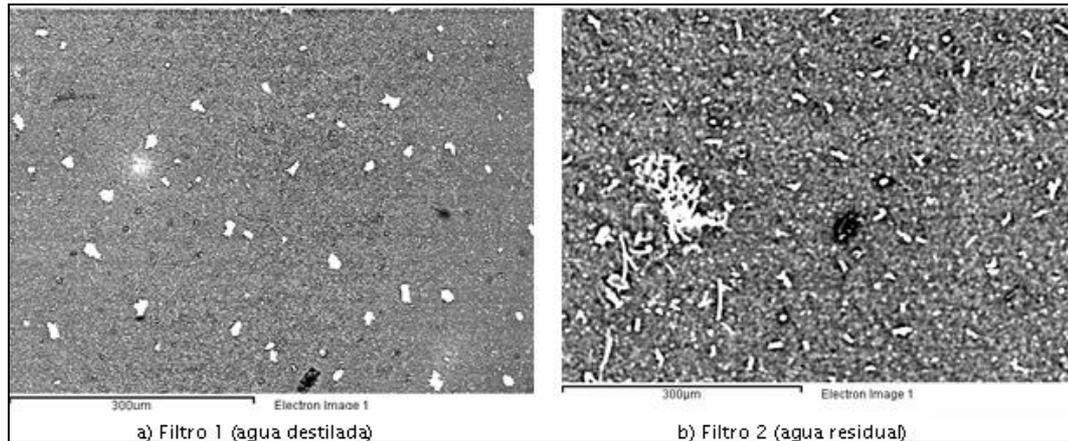


Figura 4.10. Comparación de los filtros en superficie.

En cuanto a los filtros vistos en superficie (figura 4.10), no mostraron mucha información, ya que a pesar de aparecer cierta suciedad, también lo hacía en el filtro de agua destilada, con lo que no se podía asegurar si era parte de la muestra o contaminación de la misma. De todos modos, se puede diferenciar que el ensuciamiento en los filtros colmatados es mucho más acusado.

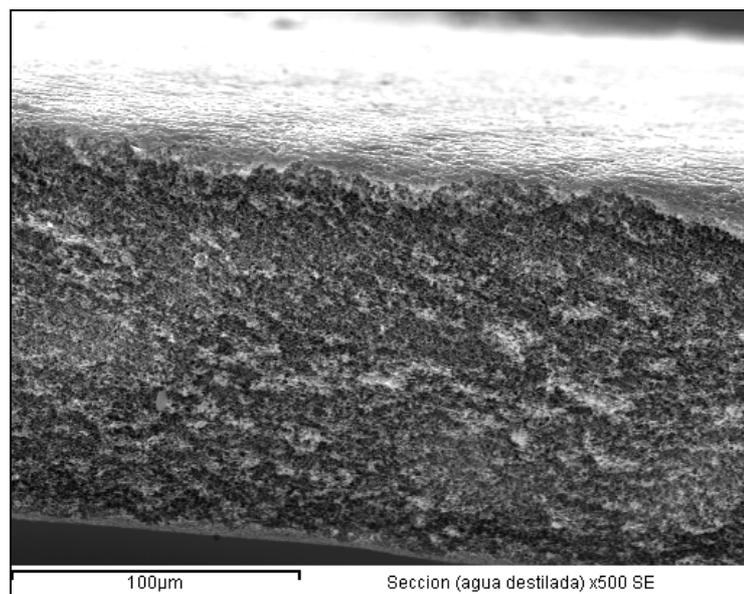


Figura 4.11. Imagen de la sección del filtro 1 (agua destilada).

Para las muestras vistas en sección, se obtuvieron imágenes en las que se podía observar tanto la estructura porosa del filtro como la suciedad acumulada en la superficie. En este caso, se muestra una imagen tomada al filtro de agua destilada (figura 4.11). Se distingue la estructura porosa pero no se observa una capa de suciedad en la superficie.

Sin embargo, en el filtro colmatado por el agua residual, además de la estructura porosa se puede ver claramente una capa superficial provocada por el ensuciamiento. No se observan cristales, se asemeja más bien a una *capa de gel*.

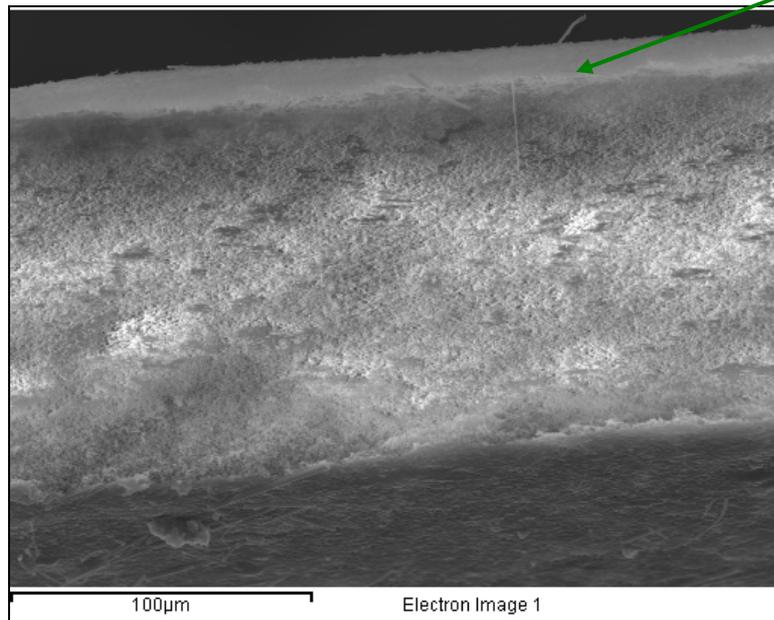


Figura 4.12. Imagen de la sección del filtro 2 (agua residual).

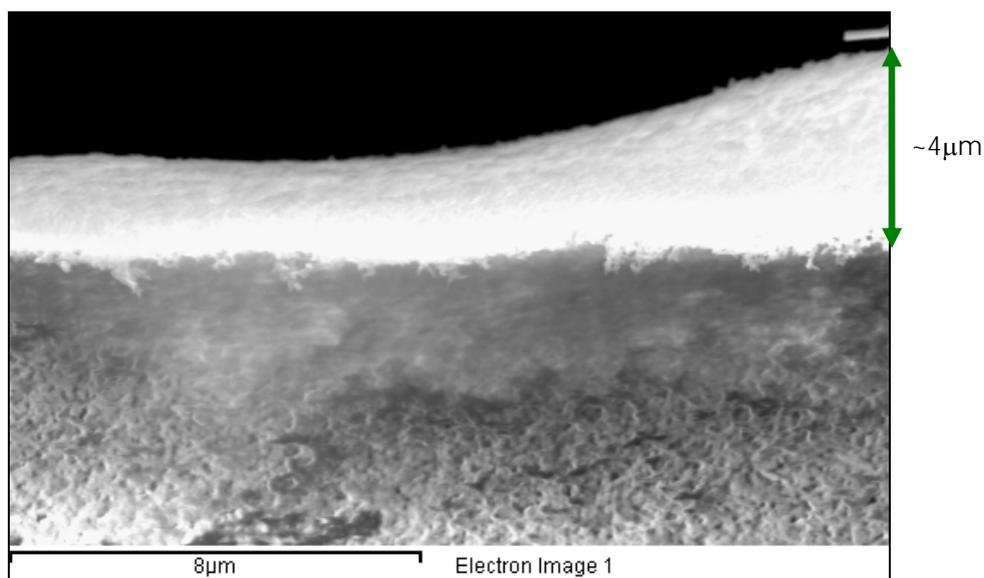


Figura 4.13. Imagen de la sección del filtro 2 (agua residual) detalle de la capa gel.

En la figura 4.13 se observa claramente la estructura densa de la capa gel bien diferenciada de la estructura porosa del filtro. Se estima además un grosor de esta capa gel de 4 μm .

Con el objetivo de determinar las posibles sustancias que forman dicha capa se realizó un microanálisis de rayos X de la zona

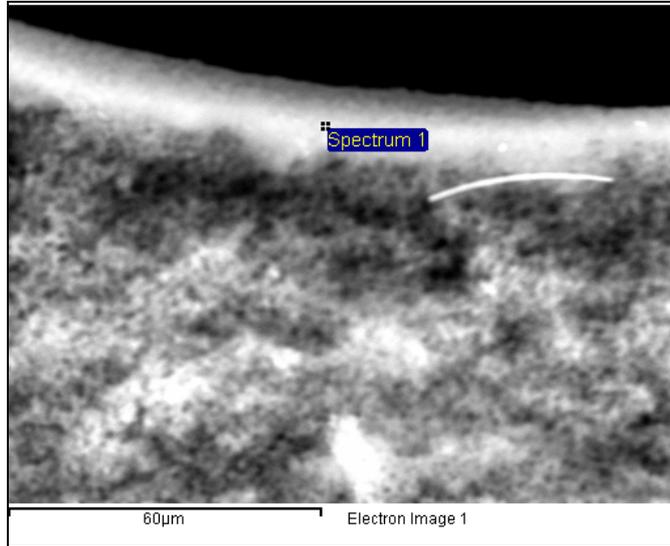


Figura 4.13. Detalle del punto donde se realizó el espectro de rayos X.

A continuación se muestra el espectro obtenido.

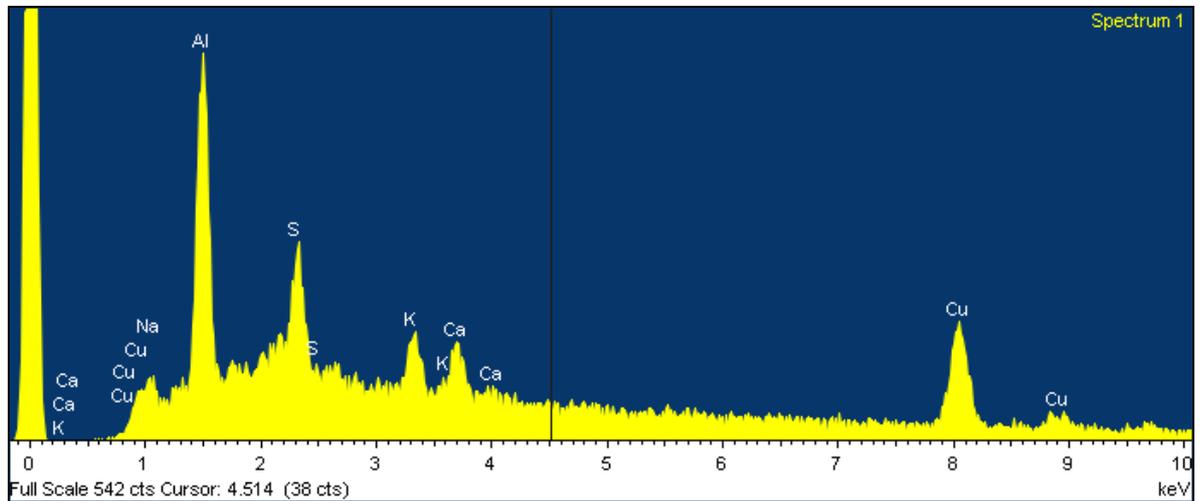


Figura 4.14. Espectro de rayos X de un punto perteneciente a la capa de ensuciamiento.

Como se puede observar, en el microanálisis se detectaron átomos de aluminio, azufre, potasio, calcio, sodio y cobre.

El resultado análisis cuantitativo fue el que se muestra a continuación en la tabla 4.7.

Tabla 4.7.- Análisis cuantitativo proporcionado por el espectro de la imagen de MEB de un punto de la capa de ensuciamiento.

Elemento	% en peso	% atómico
Al	32.87	43.85
Cu	38.77	21.96
Na	9.89	15.48
S	8.90	9.99
K	5.02	4.63
Ca	4.55	4.09

4.6.4 CONCLUSIONES

Mediante las imágenes de microscopía electrónica de barrido se ha constatado la que la colmatación de los filtros SDI se debe a la formación de una capa de suciedad. El tamaño de esta torta de ensuciamiento es considerable, esto es debido a que se realizó la filtración durante una hora con el objetivo de formar dicha capa con el suficiente espesor para observarla y analizarla. Tras la formación de la torta se retienen mayor cantidad de las sustancias que causan el taponamiento.

Por otro lado, en el microanálisis de dispersión de rayos X que se realizó en la capa de suciedad, aparecen varios metales (Al, Cu, Na, S, K y Ca). El caso del aluminio puede provenir del coagulante utilizado en el pretratamiento y el resto se puede deber a la precipitación de sales disueltas en el agua.

Sin embargo, este análisis no es concluyente, ya que no se tienen en cuenta los átomos de carbono que forman parte de los contaminantes orgánicos. Se aplicó un recubrimiento de grafito a las muestras, este hecho provocaría que los análisis cuantitativos no fueran correctos y por ello se excluyen los picos de este elemento en el espectro.

CAPITULO 5

ANÁLISIS DE COSTES E IMPACTOS AMBIENTALES PREVISTOS

5.1 ANÁLISIS DE COSTES

Los costes que asociados a los diversos procesos de reutilización de las aguas residuales están fuertemente condicionados por el origen de las mismas y por el uso al que se va a destinar el agua regenerada. La procedencia determina la clase y el nivel de los agentes contaminantes que se deben eliminar y, como se ha comprobado en la presente tesis de master, ello influye en la elección del tipo de tratamiento que se ha de aplicar.

De manera que resulta posible analizar algunos datos que nos proporcionen, aunque sólo sea a título orientativo, algunas indicaciones acerca de los costes de este tipo de procesos.

A la hora de analizar los costes del sistema de reutilización de aguas residuales depuradas mediante tecnologías de membranas, conviene separar los costes de etapas de pretratamiento de los costes asociados a los sistemas de OI.

En nuestro caso se ha realizado el cálculo de costes para el caso del sistema de OI basados en los datos de diseño y simulación del capítulo 3. Mientras que para el pretratamiento específico se han estimado los costes asociados en base a datos bibliográficos de otros estudios.

5.1.1 CALCULO DE COSTES PARA LOS SISTEMA DE OI DISEÑADOS

En base a la simulación realizada y expuesta en el capítulo 2 se considera oportuno seleccionar los datos proporcionados para el sistema de OI de agua municipal de la simulación nº3. Respecto a la línea de OI de efluente secundario procedente de la EDARI se ha optado por realizar los cálculos en base al resultado de la simulación nº7.

Tabla 5.1.- Datos de diseño sistemas de OI necesarios para el calculo de costes.

Sistema OI	Línea	Etapa	Caudal alimentación (m ³ /h)	Nº elementos
Agua municipal	1	Etapa 1	135	72
	1	Etapa 2	66	42
	2	Etapa 1	135	72
	2	Etapa 2	66	42
Efluente secundario EDARI	1	Etapa 1	117	96
	1	Etapa 2	50.4	48
	2	Etapa 1	117	96
	2	Etapa 2	50.4	48

Así pues se ha considerado que ambos sistemas de OI (agua municipal y efluente secundario) se dividan en dos líneas que a su vez cuentan con dos etapas. Los caudales de alimentación y rechazo, así como el nº de elementos de membrana en cada línea se muestran en la tabla 5.1. Con estos datos y valores específicos relativos a la inversión y amortización, se realizaron los cálculos estimativos mediante un archivo de cálculo creado mediante el programa de cálculo matemático *Mathcad 2000 Professional*.

A continuación se muestran resumidos los cálculos realizados para obtener los costes de inversión, operación y costes totales para los dos sistemas de OI considerados.

Sistema OI agua municipal (simulación nº3)

El coste de inversión fue calculado mediante el siguiente procedimiento. En primer lugar se calcula el caudal efectivo Q_F en función del caudal de rechazo, así como el número de módulos de membranas.

$Q_{F\text{tubo}} := 0.82125 \frac{\text{m}^3}{\text{hr}}$				
$Q_F := Q_r$				
$n_{\text{tubos}} := 37$	$n_{\text{tubos}} = 37$	$n := n_{\text{tubos}} \cdot 6$	$n = 222$	Módulos de membranas
$P := 16\text{-bar}$				

A continuación se consideran los siguientes parámetros:

$a_{11} := 862 \cdot \text{eur} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{hr}}\right)^{-1}$	$a_{21} := 3608 \cdot \text{eur} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{hr}}\right)^{-0.85}$	$a_{31} := 1.4 \cdot 10^6 \cdot \text{eur}$
$a_{12} := 1239 \cdot \text{eur}$	$a_{22} := 908 \cdot \text{eur}$	$a_{32} := 54 \cdot \text{eur} \cdot \left(\text{bar} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{hr}}\right)^{-1}$
$p_m := 250 \cdot \text{eur}$	Precio de las membranas	
$f_{pm} := 20\%$	Factor de preparación de la instalación y soporte. Costes adicionales	

Finalmente se obtienen los costes de inversión C_{inv}

<u>Costes de inversión:</u>		
Inversión civil:	$C_1(Q_F, n) := a_{11} \cdot Q_F + a_{12} \cdot n$	$C_1(Q_F, n) = 3.216 \times 10^5 \text{ eur}$
Ingeniería mecánica	$C_2(Q_F, n) := a_{21} \cdot Q_F^{0.85} + a_{22} \cdot n$	$C_2(Q_F, n) = 3.087 \times 10^5 \text{ eur}$
Inversión electrotécnica:	$C_3(Q_F, P) := a_{31} + a_{32} \cdot P \cdot Q_F$	$C_3(Q_F, P) = 1.447 \times 10^6 \text{ eur}$
Membranas:	$C_4(p_m, n) := p_m \cdot n$	$C_4(p_m, n) = 5.55 \times 10^4 \text{ eur}$
$C_{inv}(Q_F, P, n) := (C_1(Q_F, n) + C_2(Q_F, n) + C_3(Q_F, P) + C_4(p_m, n)) \cdot (1 + f_{pm})$		
$C_{inv}(Q_F, P, n) = 2.559 \times 10^6 \text{ eur}$		

Para hallar los costes de amortización se consideran los siguientes parámetros:

<u>Costes de amortización:</u>		
Periodo de amortización (años)	$V := 30$	
Intereses	$i := 4\%$	
Coefficiente de inversión:	$r := \frac{i \cdot (1 + i)^V}{(1 + i)^V - 1} \cdot V$	$r = 1.735$
$C_{amort}(Q_F, P, n) := \frac{r}{V} \cdot C_{inv}(Q_F, P, n)$		$C_{amort}(Q_F, P, n) = 1.48 \times 10^5 \text{ eur}$
$C_{amort_anual}(Q_F, P, n) := \frac{r}{V} \cdot \frac{C_{inv}(Q_F, P, n)}{Q_F}$		$C_{amort_anual}(Q_F, P, n) = 0.313 \text{ eur} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{yr}$

Por otro lado se pueden calcular también los costes de operación. En estos costes se han considerado:

- Costes asociados al consumo de energía y el consumo de reactivos.
- Costes de mantenimiento: 2% de los costes de inversión
- Costes de operación específicos: Control de calidad (2% de los costes totales de inversión) y operación de la instalación (2% de los costes totales de inversión)

Coste de la electricidad:	$C_{elec} := 0.05 \frac{\text{eur}}{\text{kW}}$
Consumo electrico	$Cons_{elec} := 0.7 \cdot \text{kW} \cdot \text{m}^{-3}$
<u>Coste energético:</u>	
$C_{energ} := C_{elec} \cdot Cons_{elec}$	$C_{energ} = 0.035 \frac{\text{eur}}{\text{m}^3}$

<u>Coste de reactivos:</u>	
Consumo de ácido	$Consumo_{H2SO4} := 33.62 \text{ (liter/m3 de alimento)}$
Precio del H2SO4 (98%):	$P_{H2SO4} := \frac{0.37}{300000} \text{ euros / gramo}$
Densidad del H2SO4:	$\rho_{H2SO4} := 1800 \text{ gramos / litro}$
$C_{reactivos}(Q_F) := Consumo_{H2SO4} \frac{P_{H2SO4}}{\rho_{H2SO4}} \cdot \frac{Q_F}{\text{hr} \cdot \text{eur}}$	$C_{reactivos}(Q_F) = 1.244 \times 10^{-6} \text{ eur}$
<u>Costes específicos de operación:</u>	
$C_{esp}(Q_F, P, n) := (4\%) \cdot C_{inv}(Q_F, P, n)$	
<u>Costes de operación:</u>	
$C_{op}(Q_F, P, n) := C_{energ}(Q_F, P) + C_{reactivos}(Q_F) + C_{esp}(Q_F, P, n) \quad C_{op}(Q_F, P, n) = 1.029 \times 10^5 \text{ eur}$	

COSTES TOTALES

$$C_{\text{total}}(Q_F, P, n) := C_{\text{inv}}(Q_F, P, n) + C_{\text{amort}}(Q_F, P, n) + C_{\text{op}}(Q_F, P, n)$$

$$C_{\text{total_unit}}(Q_F, P, n) := \frac{C_{\text{total}}(Q_F, P, n)}{Q_P}$$

$$C_{\text{total}}(Q_F, P, n) = 2.81 \times 10^6 \text{ eur}$$

$$C_{\text{total_unit}}(Q_F, P, n) = 3.71 \text{ eur} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{yr}$$

Sistema OI efluente secundario de la EDARI (simulación n^o7)

Se repitieron los cálculos anteriores pero con los datos obtenidos en la simulación n^o7 para el sistema de OI que trataría el efluente secundario de vertido de la EDARI.

Costes de inversión:

Inversión civil:	$C_1(Q_F, n) := a_{11} \cdot Q_F + a_{12} \cdot n$	$C_1(Q_F, n) = 4.071 \times 10^5 \text{ eur}$
------------------	--	---

Ingeniería mecánica	$C_2(Q_F, n) := a_{21} \cdot Q_F^{0.85} + a_{22} \cdot n$	$C_2(Q_F, n) = 3.758 \times 10^5 \text{ eur}$
---------------------	---	---

Inversión electrotécnica:	$C_3(Q_F, P) := a_{31} + a_{32} \cdot P \cdot Q_F$	$C_3(Q_F, P) = 1.439 \times 10^6 \text{ eur}$
---------------------------	--	---

Membranas:	$C_4(\text{pm}, n) := \text{pm} \cdot n$	$C_4(\text{pm}, n) = 7.2 \times 10^4 \text{ eur}$
------------	--	---

$$C_{\text{inv}}(Q_F, P, n) := (C_1(Q_F, n) + C_2(Q_F, n) + C_3(Q_F, P) + C_4(\text{pm}, n)) \cdot (1 + \text{fpm})$$

$$C_{\text{inv}}(Q_F, P, n) = 2.753 \times 10^6 \text{ eur}$$

Costes de amortización:

Periodo de amortización (años)	$V := 30$
--------------------------------	-----------

Intereses	$i := 4\%$
-----------	------------

Coeficiente de inversión:	$r := \frac{i \cdot (1 + i)^V}{(1 + i)^V - 1} \cdot V$	$r = 1.735$
---------------------------	--	-------------

$C_{\text{amort}}(Q_F, P, n) := \frac{r}{V} \cdot C_{\text{inv}}(Q_F, P, n)$	$C_{\text{amort}}(Q_F, P, n) = 1.592 \times 10^5 \text{ eur}$
--	---

$C_{\text{amort_anual}}(Q_F, P, n) := \frac{r}{V} \cdot \frac{C_{\text{inv}}(Q_F, P, n)}{Q_F}$	$C_{\text{amort_anual}}(Q_F, P, n) = 0.311 \text{ eur} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{yr}$
---	--

Coste de la electricidad: $C_{elec} := 0.05 \frac{\text{eur}}{\text{kW}}$

Consumo electrico $Cons_{elec} := 0.5 \cdot \text{kW} \cdot \text{m}^{-3}$

Coste energético:

$C_{energ} := C_{elec} \cdot Cons_{elec}$ $C_{energ} = 0.025 \frac{\text{eur}}{\text{m}^3}$

Coste de reactivos:

Consumo de ácido $Consumo_{H2SO4} := 117.6 \text{ (liter/m}^3 \text{ de alimento)}$

Precio del H2SO4 (98%): $P_{H2SO4} := \frac{0.37}{300000} \text{ euros / gramo}$

Densidad del H2SO4: $\rho_{H2SO4} := 1800 \text{ gramos / litro}$

$C_{reactivos}(Q_F) := Consumo_{H2SO4} \frac{P_{H2SO4}}{\rho_{H2SO4}} \cdot \frac{Q_F}{\text{hr} \cdot \text{eur}}$ $C_{reactivos}(Q_F) = 4.698 \times 10^{-6} \text{ eur}$

Costes específicos de operación:

$C_{esp}(Q_F, P, n) := (4\%) \cdot C_{inv}(Q_F, P, n)$

Costes de operación:

$C_{op}(Q_F, P, n) := C_{energ}(Q_F, P) + C_{reactivos}(Q_F) + C_{esp}(Q_F, P, n)$ $C_{op}(Q_F, P, n) = 1.105 \times 10^5 \text{ eur}$

COSTES TOTALES

$C_{total}(Q_F, P, n) := C_{inv}(Q_F, P, n) + C_{amort}(Q_F, P, n) + C_{op}(Q_F, P, n)$

$C_{total_unit}(Q_F, P, n) := \frac{C_{total}(Q_F, P, n)}{Q_p}$

$C_{total}(Q_F, P, n) = 3.022 \times 10^6 \text{ eur}$ $C_{total_unit}(Q_F, P, n) = 3.943 \text{ eur} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{yr}$

5.1.2 ESTIMACIÓN DE COSTES DE PRETRATAMIENTOS

Apoyándose en diversa bibliografía consultada [29-30] que comprende estudios económicos, balances de energía y costes de explotación, se pretende estimar ciertos costes de alguno de los pretratamientos más comunes para los sistemas de OI de reutilización de aguas residuales repasados en el capítulo 2.

Sistema físico-químico (coagulación, floculación, decantación)

Consumos energéticos:

Los costes relativos al consumo de energía eléctrica son mínimos si se considera un tratamiento físico-químico con decantación y filtración. En todos estos casos estos consumos de energía eléctrica son generalmente inferiores a los consumos del bombeo de agua a reutilizar.

Costes de productos químicos:

Los consumos de reactivos químicos aproximados son los siguientes:

- Foculante: Polielectrolito aniónico a una dosis generalmente inferior a 1 ppm ($< 3 \text{ €Dam}^3$)
- Coagulante: PAC 18 a una dosis del orden de 20 ppm (4 €Dam^3). Esta dosis puede ser mucho más elevada en caso de salida de mala calidad del tratamiento secundario [31].

Sistema MF o UF

Consumos energéticos:

- MF o UF de agua de salida de tratamiento secundario: $0,35\text{-}0,50 \text{ kWh/m}^3$.

Costes de productos químicos:

Las limpiezas de membranas de MF o UF se realizan normalmente con sosa, ácido y los detergentes en combinación con los reactivos anteriores. Las dosis utilizadas son las siguientes [31]:

- - Alkali: NaOH: 5 ppm ($1,5 \text{ €Dam}^3$)
- - Ácido: H₂SO₄: 2 ppm ($0,5 \text{ €Dam}^3$)
- - Detergente: inferior a la ppm (4 €Dam^3)

Costes de reposición de membranas:

Los costes de reposición de membranas en plantas de tratamiento terciario son del orden de €Dam^3 .

5.1.3 ESTIMACIÓN COSTES TOTALES

Una vez se han calculado y estimado los costes de los sistemas de OI y de los pretratamientos, se presentan a continuación un resumen de los posibles costes totales de instalación de reutilización de aguas residuales depuradas de la planta petroquímica.

COSTE DE INVERSIÓN OSMOSIS INVERSA: 5.312.000 €

COSTE ENERGÉTICO: 0,971 kWh/m³

COSTE DE EXPLOTACIÓN: 0,761 €/m³

COSTE EXPLOTACIÓN COMBINADA CON EDARI: (0,44 €/m³)

5.2 IMPACTOS AMBIENTALES PREVISTOS

La implantación de una planta de reutilización de aguas residuales depuradas de una planta petroquímica lleva consigo una serie de impactos ambientales.

En primer lugar conviene señalar que los impactos ambientales, se estructuran a lo largo del tiempo acorde a las etapas de:

- **Construcción:** considerando las excavaciones y transporte de materiales.
- **Operación:** serán motivo de impacto durante la operación de la planta los consumos energéticos y de reactivos, la producción y vertido de efluentes y las operaciones de transporte implicadas.
- **Desmantelamiento:** corresponderán las acciones de demolición de los edificios y el transporte de los materiales de residuos

En el caso que nos ocupa estos impactos ambientales son comparables a los ocasionados por instalaciones de tratamiento de aguas (EDARU o EDARI) por tratarse de plantas de similares características. Por otro lado, no hay que olvidar que la planta tiene como proceso fundamental la OI, de ahí que finalmente se consideren importantes impactos similares al de las modernas plantas de desalación de agua por OI.

De modo, que para poder desarrollar un estudio en profundidad sobre los impactos que originaría la planta y todas las posibles alternativas para su minimización, deberían de realizarse completos estudios basándose en modelos de caracterización de impactos [32]. En nuestro caso se centrará el estudio en la que se considera probablemente la mayor amenaza de impacto ambiental de la planta como es la descarga del efluente concentrado producto de rechazo en la OI [33].

5.2.1 IMPACTO AMBIENTAL DE LA DESCARGA DEL CONCENTRADO DE OI

La planta petroquímica en la que se pretende instalar el sistema de reutilización. Actualmente la descarga del efluente secundario procedente de la EDARI se realiza mediante un colector submarino de una longitud aproximada de 800 m de la costa y una profundidad de 10m. Se debe señalar que periódicamente la empresa realiza comprobaciones de la zona donde es vertido dicho efluente y no parece observarse influencia alguna.

Tras el análisis del concentrado de la OI del efluente secundario (tabla 5.2) podemos decir que su concentración en sales es menor que la del agua de mar. A pesar de ello se debe tener en cuenta que el medio receptor en este caso es muy sensible a las variaciones de concentración y que probablemente se vea afectado por este vertido.

Tabla 5.2. Características del concentrado obtenido en la simulación nº8.

ión	mg/l
Ca	438,3
Mg	220,6
Na	3133,6
K	6,0
NH ₄	26,4
Ba	0,094
Sr	6,165
CO ³	1,0
HCO ₃	1482,8
SO ₄	5190,1
Cl	1399,1
F	0,0
NO ₃	347,7
B	0,00
SiO ₂	0,0
TDS	12251,8
pH	7,0

Y es que a lo largo de la costa española del mar mediterráneo se ha producido diversos casos de impacto sobre la vida marina que en un principio no eran considerados [34]. En este caso se da el agravante de que en el área afectada por el vertido el mar cuenta con escasa profundidad de manera que la mezcla espontánea del concentrado con el agua de mar sería más lenta de acuerdo al modelo de dilución por dado por el propio movimiento del agua de mar

Es por ello que se plantea el tratamiento de este concentrado antes de vertido al medio marino. La solución más ventajosa parece ser una sencilla mezcla de dicho concentrado en proporciones 1 a 2 o 1 a 3, con el agua de mar.

La mezcla del concentrado de OI y agua de mar se ha presentado como solución al problema del impacto ambiental de la redescarga de las salmueras procedentes de las planta de desalación de agua de mar y por lo tanto es un proceso que está totalmente desarrollado.

El sistema de mezcla debería instalarse entre la factoría y el límite de costa de manera que minimice los costes de bombeo de manera que serían varias las alternativas. La más económica sería la toma de agua de mar a escasos metros de la costa, la mezcla en la propia costa y el bombeo para el vertido en el actual emisario submarino.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 REUTILIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

En esta tesis de master se ha considerado como posible solución al problema de la escasez de recursos hídricos la reutilización de las aguas residuales depuradas de una planta petroquímica. Actualmente el consumo de agua de la empresa es elevado y ante el empeoramiento de la calidad del agua consumida y el aumento del precio de la misma se plantea el tratamiento de esa agua municipal mediante un sistema de OI que englobe además el efluente secundario de la EDARI situada en la propia industria y que es vertido al mar mediterráneo. De este modo se reutilizaría el agua residual que en estos momentos se deshecha como residuo.

6.2 SISTEMA PROPUESTO PARA LA PLANTA PETROQUÍMICA

Una vez conocidos los antecedentes de la propia planta petroquímica, sus características, ámbito de actuación, necesidades de consumo de agua, etc. Se estudiaron las distintas alternativas para el tratamiento de las aguas tanto municipal de actual consumo como residual depurada. Analizadas 4 alternativas se seleccionó aquella que mejor parecía resolver el problema por su mayor flexibilidad y menores problemas de operación. En esta alternativa seleccionada se separan dos líneas de tratamiento:

- Agua municipal.
- Agua residual depurada.

Se puede afirmar que esta elección cuenta ofreció dos ventajas fundamentales que son:

- El aprovechamiento de la principal corriente de rechazo de la línea de agua municipal (concentrado de OI) como alimento en la línea de agua residual depurada
- El efecto dilución de la carga orgánica que provoca dicha mezcla lo que se traduce en un mejor funcionamiento de ambos sistemas de OI.

A continuación se procedió a elaborar un posible diseño de los sistemas de OI de ambas líneas de tratamiento. Mediante el software comercial de cálculo de sistemas de NF y OI de la marca Hydranautics se simuló el comportamiento de los sistemas de OI seleccionándose las membranas y los rangos de operación óptimos. Con la simulación de ocho diferentes sistemas se comprobó la flexibilidad del sistema propuesto. Se concluye que el sistema de OI diseñado cumple las especificaciones necesarias en cuanto a calidad de agua osmotizada.

Sin embargo, se debe señalar que la calidad del efluente secundario que alienta el sistema de OI incide sobremano en el porcentaje de conversión global. Si el efluente presenta elevada salinidad debido a puntas de concentración no se podrían obtener los volúmenes de agua regenerada de calidad inicialmente calculados.

6.3 PRETRATAMIENTO ESPECÍFICO DE OI PARA EFLUENTE SECUNDARIO

Las aguas depuradas de carácter industrial presentan una serie de problemas de ensuciamiento en las membranas de OI que deben ser resueltos. De este modo se estudiaron los efectos de ensuciamiento del efluente secundario de la EDARI de la planta petroquímica mediante diversos ensayos de laboratorio.

En estos ensayos se comprobó la presencia de materia en suspensión y coloidal muy diferente a la que está presente en las aguas naturales. Los valores de COT indicaron la necesidad de introducir sistemas de eliminación más efectivos, como la MF y UF con el fin de garantizar el adecuado funcionamiento de las membranas de OI.

Tras el estudio de MF y UF se concluye que ninguno de los dos sistemas consigue reducir suficientemente el nivel de COT presente en el efluente de manera que se intentan otros procesos como NF y filtración con carbón activo.

Los procesos de NF y filtración por carbón activo ensayados con el efluente secundario si resultaron efectivos a la hora de reducir la materia orgánica presente. Sin embargo, se detectaron dos serios inconvenientes:

1. El fuerte descenso del flux en las membranas de NF.
2. La colmatación del filtro de detección del índice de ensuciamiento tras la filtración con carbón activado.

El primer problema se debió probablemente al pretratamiento que se le realizó al efluente secundario antes de la NF. Este pretratamiento fue insuficiente ya que el interés de las experiencias se centraba en la eliminación de COT, pero se debe solucionar si se desea considerar la NF como etapa de reutilización parcial del agua residual paralela al sistema de OI.

Respecto a la colmatación de filtros de SDI del efluente filtrado con carbón activado, se sometió a un microanálisis mediante microscopía electrónica para intentar determinar el tipo de sustancias depositadas sobre la superficie de los mismos. El análisis reveló la presencia de una capa de ensuciamiento densa y de carácter orgánico que con seguridad afectaría negativamente al proceso de OI y NF.

6.4 RECOMENDACIONES

Como ha podido comprobarse a lo largo de los diversos ensayos realizados, el agua de salida de la EDARI ocasionaría daños irreversibles en las membranas de ósmosis, hecho que aconsejaría disponer un sistema efectivo de UF como pretratamiento. Pero como se ha comprobado en los diversos ensayos esta UF probablemente no conseguiría eliminar las sustancias orgánicas de bajo peso molecular responsables de la colmatación de los filtros de SDI.

De manera que para completar el análisis de la capa de ensuciamiento formada en los filtros de SDI y que sería causante del descenso del flux en la NF y OI, se aconseja realizar análisis mediante espectroscopia de infrarrojos, con el objetivo de determinar los grupos funcionales de los compuestos orgánicos que formen parte de la capa de ensuciamiento.

Una vez se conozca la naturaleza de las sustancias orgánicas causantes de la formación de la capa gel, sería muy interesante revisar el funcionamiento actual de todas las corrientes de aguas residuales de la planta petroquímica. De manera que se intenten aislar aquella corriente en la que se encuentren presentes esas sustancias.

Finalmente resultaría interesante para el diseño de una instalación definitiva, un estudio en planta piloto que disponga de *coagulación + floculación + decantación + UF + NF/OI*. Los resultados de dicho estudio permitirían establecer los valores óptimos de las diferentes variables como: cantidades y tipos de coagulante-floculante, la velocidad de decantación, los cortes moleculares y el tipo de membranas de UF así como optimización de los ciclos de lavado. Se comprobaría también los valores de flux y rechazo de sales calculados mediante simulación, para en caso necesario rediseñar los sistemas de OI propuestos en esta tesis de master.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gleick, P. H. The world's water 2000-2001, the biennial report on freshwater resources. (2000) Island Press, Washington.
- [2] Borup, M.B. Middlebrooks E.J. Pollution Control for the Petrochemical Industry. (1987) Ed. Lewis Publishers, INC.
- [3] Hocking M.B. Modern Chemical Technology and Emission Control, (1985) Ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [4] Raetens, D. Water pinch analysis: minimization of water and wastewater in the process industry. In Lens, P., Hulshoff Pol, L., Wilderer, P. and Asano, T. (eds.) Water recycling and resource recovery in industry. IWA Publishing, London, (2002)pp. 203-2 51
- [5] Qin, J.J., Oo M.H., Tao G., Kekre K.A. Feasibility study on petrochemical wastewater treatment and reuse using submerged MBR. J. Membr. Sci. 293 (2007) 161–166.
- [6] Arnal J.M. et al. Concentration of brines from RO desalination plants by natural evaporation. Desalination 182 (2005) 435-439.
- [7] Normativa reutilización 1999. Propuesta de calidades mínimas exigidas para la reutilización directa de efluentes depurados según los distintos usos posibles. 15/11/99. CEDEX
- [8] Proyecto de Real Decreto por el que se establecen las condiciones básicas para la reutilización de las aguas depuradas y se modifica parcialmente el reglamento del dominio público hidráulico aprobado por real decreto 849/1986, de 11 de abril. 22/05/2006. Ministerio de Medio Ambiente.
- [9] R. Iglesias. Escenarios existentes y propuestas para el avance de la regeneración y reutilización de aguas en España. 2005. Jornadas Técnicas: La integración del agua regenerada en la gestión de los recursos.
- [10] Desalación y reutilización de aguas. Situación en la provincia de Alicante. Ed. COEPA 2006.
- [11] Rodriguez J.J., Jimenez V., Trujillo O., Veza J.M. Reuse of reverse osmosis membranes wastewater treatment in advanced. Desalination 150 (2002) 219-225.

- [12] Fane A.G. Sustainability and membrane processing of wastewater for reuse. *Desalination* 202 (2007) 53–58
- [13] Tama L.S., Tanga T.W., Laub G.N., Sharmab K.R., Cheng G.H. A pilot study for wastewater reclamation and reuse with MBR/RO and MF/RO systems *Desalination* 202 (2007) 106–113.
- [14] Abdessemed D., Nezzal G., Ben-Aim R. Coagulation-adsorption-ultrafiltration for wastewater treatment and reuse. *Desalination* 131 (2000) 307-314.
- [15] Madwal K., Tarazi H. Desalination techniques for industrial wastewater reuse. *Desalination* 152 (2002) 325-332.
- [16] Marcucci M., Nosenzo G., Capannelli G., Ciabatt I., Corrieri D., Ciardelli G.. Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies. *Desalination* 138 (2001) 75-82.
- [17] Marcucci M., Tognotti L. Reuse of wastewater for industrial needs: the Pontedera case. *Resources, Conservation and Recycling* 34 (2002) 249–259.
- [18] A. Bes-Pia A., Mendoza-Roca J.A., Roig-Alcover L., Iborra-Clar A., Iborra-Clar M.I., Alcaina-Miranda M.I. Comparison between nanofiltration and ozonation of biologically treated textile wastewater for its reuse in the industry. *Desalination* 157 (2003) 81-86
- [19] Schoeberl P., Brik M., Braun R., Fuchs W. Treatment and recycling of textile wastewater case study and development of a recycling concept. *Desalination* 171 (2004) 173-183.
- [20] Teodosiu C.C., Kennedy M.D., van Straten H.A., Schippers J.C.. Evaluation of Secondary Refinery Effluent Treatment Using Ultrafiltration Membranes. *Wat. Res.* Vol. 33, No. 9, (1999) 2172-2180.
- [21] Fratila-Apachitei L.E., Kennedy M.D., Linton J.D., Blume I., Schippers, J.C. Influence of membrane morphology on the flux decline during dead-end ultrafiltration of refinery and petrochemical waste water. *J. Membr. Sci.* 182 (2001) 151-159.
- [22] Shon H.K., Vigneswaran S., Kim In.S., Cho J., Ngo H.H. Effect of pretreatment on the fouling of membranes: application in biologically treated sewage effluent. *J. Membr. Sci.* 234 (2004) 111–120.

-
- [23] Louie J. S. et al. Effects of polyether–polyamide block copolymer coating on performance and fouling of reverse osmosis membranes. *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 762–770.
- [24] Park C. et al. Variation and prediction of membrane fouling index under various feed water characteristics. *Journal of Membrane Science* 284 (2006) 248–254.
- [25] Zhang J.D. et al. Pilot testing of outside-in UF pretreatment prior to RO for high turbidity seawater desalination. *Desalination* 189 (2006) 269–277.
- [26] Brehant A. et al. Comparison of MF/UF pretreatment with conventional filtration prior to RO membranes for surface seawater desalination. *Desalination* (2002) 144(1-3):353-360.
- [27] Filmtec membranes. Technical Manual Excerpt. <http://www.filmtec.com>.
- [28] http://www.zenon.com/products/MembraneTechnology/ZeeWeed1000/treatment_results.html
- [29] Asano, T. *Wastewater Reclamation and Reuse*. Vol. 10. Water Quality Management Library. (1998). Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing Inc.
- [30] Alonso E., Santos A., Solis G.J., Riesco P. On the feasibility of urban wastewater tertiary treatment by membranes: a comparative assessment *Desalination* 141(2001) 39-51
- [31] Rouggé P. Evaluación técnica y económica de las tecnologías de regeneración de aguas. *Jornadas Técnicas: La integración del agua regenerada en la gestión de los recursos*. Girona, Octubre 2005
- [32] Muñoz, I., Fernández-Alba, A.R., Reducing the environmental impacts of reverse osmosis desalination by using brackish groundwater resources. *Water Res.* (2007), doi:10.1016/j.watres.2007.08.021 (article in press)
- [33] Alameddine I., El-Fadel M. Brine discharge from desalination plants: a modelling approach to an optimized outfall design. *Desalination* 214 (2007) 241–260.
- [34] Gacia E., Invers O., Manzanera M., Ballesteros E., Romero J. Impact of the brine from a desalination plant on a shallow seagrass (*Posidonia oceanica*) meadow. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 72 (2007) 579-590.

NOMENCLATURA

EDARU	Estación Depuradora de aguas residuales Urbanas
EDARI	Estación Depuradora de Aguas Residuales Industriales
SDT - TDS	Sólidos totales disueltos
COT – TOC	Carbono Orgánico Total
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DBO ₅	Demanda Biológica de Oxígeno
SS	Sólidos en suspensión
MES	Materia en suspensión
LSI	Índice Langelier de saturación
NTU	Unidades Nefelométricas de turbidez
PTM	Presión Transmembranaria
OMS	Organización Mundial de la Salud
CEDEX	Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas
yr	Año
hr	Hora
eur	Euro (€)
kW	Kilowatio
kWh	Kilowatio hora
ρ	densidad
Dam ³	Decámetro cúbico =1000 m ³