

# TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE PROCESO CONTAMINADAS CON ACEITES LUBRICANTES MEDIANTE ADSORBEDORES; RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO Y FILTRACION

**A.M. La Gamma<sup>1</sup>, E.T.Becquart<sup>1</sup>, P.M.Ambrosioni<sup>2</sup>, B. Schönbrod<sup>2</sup>, M. Chocrón<sup>1,2</sup>**

(1) Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica.

(2) Depto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires.

Dirección: Av. Gral Paz 1499, 1650 Pdo de San Martín Prov. Buenos Aires, Argentina.

Fax # 54-11-6772-7121 e-mail lagamma@cnea.gov.ar

## INTRODUCCION

Los reactores PHWRs poseen un sistema de concentración del agua pesada colectada de diferentes partes del circuito de la central. El sistema utilizado para este fin consiste en una columna de destilación que separa el agua pesada (D<sub>2</sub>O) del agua liviana (H<sub>2</sub>O). Con la finalidad de minimizar procesos corrosivos en la columna, el agua que la alimenta es tratada en un tren de purificación consistente en lechos de carbón activado y resina.

En todo el circuito que recorre el agua en la planta se introducen impurezas que, en el orden de las ppb, llegan a manera de alimentación del tren de purificación. Entre las impurezas se pueden mencionar las partículas oleosas (que tienen su origen en el aceite lubricante de las maquinarias) y los ácidos carboxílicos tales como el acético (originados en los dryers).

A su vez la presencia de partículas oleosas da lugar en las aguas a purificar a dos tipos de compuestos orgánicos los no iónicos y los iónicos cuya fuente es el conjunto de aditivos de los lubricantes.

Entre los tratamientos para separar partículas oleosas en suspensiones acuosas podemos citar la filtración y la adsorción.

Los procedimientos de microfiltración que se dan en la bibliografía son gravedad (dead-end) y tangencial (cross-flow). En este trabajo se presentan las experiencias preliminares realizadas que tuvieron como objeto evaluar las factibilidad de este método separativo.

Por otra parte se presentan los resultados obtenidos en el laboratorio de las experiencias realizadas con adsorbentes y resinas de intercambio iónico con el fin de purificar el agua similar a los procesos de una planta conteniendo los contaminantes típicos en emulsiones (partículas oleosas), sustancias solubles en agua provenientes del contacto del material oleoso y ácidos carboxílicos.

## EQUIPAMIENTO UTILIZADO Y METODOLOGIAS EMPLEADAS

### *FILTRACION*

Para la técnica por gravedad se utilizó un equipo de filtración al vacío Millipore, membranas de 47 mm de diámetro, diferentes tamaños de poro (0,45µm y 0,22µm). El equipamiento utilizado consistió en un portafiltro de vidrio sinterizado de 47 mm de diámetro y matraz de vidrio borosilicatado con una pinza de sujeción de aluminio anodizado, tubos de silicona para vacío y bomba de vacío y presión .

. Un esquema del equipamiento utilizado se ve en Figura 1

Para las experiencias de filtración tangencial fue diseñado y construido en el laboratorio un equipamiento que consta de un portafiltro provisto de dos conexiones que permiten entrada y salida de la solución a filtrar, un filtro con quitasato, conectado a un frasco lavador y bomba de vacío, donde se recoge la solución filtrada, una bomba peristáltica que permite la recirculación de la solución a tratar de manera que ésta pase tangencialmente sobre la membrana y un agitador que agita la solución en el portafiltros.

Un esquema de este sistema puede observarse en Figura 2

Para ambos tipos de experiencias se determinaron los volúmenes filtrados en el tiempo lo que permitió calcular los caudales y trazar los gráficos de flujos en función del tiempo y volumen.

Para ambos equipos se realizaron pruebas de funcionamiento hidrodinámico utilizando como líquido filtrante agua bidestilada, diferentes vacíos (300, 200, 100 y 70 mm de Hg) y diferentes poros ( $8\mu\text{m}$ ;  $0,8\mu\text{m}$ ;  $0,45\mu\text{m}$  y  $0,22\mu\text{m}$ ). Los resultados se pueden observar en los gráficos 1, 2, 3 y 4. Para ambos tamaños de poro,  $0,45\mu\text{m}$  y  $0,22\mu\text{m}$ , los flujos son sostenibles a bajos vacíos (menores de 100 mm de Hg). Esto lleva a que las experiencias con otros tipo de alimentación se realicen a vacíos menores o iguales a 100mmde Hg.

Las curvas de filtración para ambos sistemas, en iguales condiciones de vacío y tamaño de poro, son coincidentes.

### *ADSORCION E INTERCAMBIADORES DE IONES*

Los ensayos de lavado y adsorción en carbones así como los de lavado, carga, elución y regeneración de resinas se llevaron a cabo en columnas construidas en vidrio en forma de U de distintos diámetros (1,8; 1 y 0,8 cm), 15 cm de alto y robinete de teflon. Reservorio de 5 cm de diámetro en la parte superior (asegura presión constante) con drenaje lateral

Los equipos de medición de conductividad, pH, TOC y Cg-Masas fueron marca METHROM, HANNA y SHIMADSU.

Durantes los ensayos se midió la variación de volumen en función del tiempo y la concentración del elemento de interés con el fin de mantener los tiempos de retención constantes y poder trazar las curvas de carga correspondientes.

## **EXPERIENCIAS REALIZADAS Y RESULTADOS OBTENIDOS**

### *SOLUCIONES DE ALIMENTACION*

En la bibliografía [1] los autores utilizan el dodecano en concentraciones de 1000 ppm para realizar las experiencias de filtración ya que este compuesto presenta un comportamiento similar a los aceites de lubricación, y formar suspensiones estables con el tiempo.

Para la realización de los ensayos de filtración en este trabajo se utilizaron suspensiones de dodecano en concentraciones de 500 ppm. La preparación de la misma consistió en agitar 30 minutos a 3000 rpm el dodecano con agua [2,3]. Esta solución no presenta fase oleosa visible, y sus propiedades se conservan con el tiempo.

Las características del producto utilizado fueron las siguientes: 250 ml Ndodecano Merck para síntesis, densidad.0, 75kg/L, PM: 170.34

Para los ensayos de adsorción e intercambio iónico se prepararon las soluciones de alimentación de la siguiente forma:

- Se contacta utilizando un agitador mecánico, durante 30 min 1800ml de agua con 50 ml de aceite.
- Se deja decantar hasta separación neta de fases.
- Se filtra con papel de 25 $\mu$ m de poro.

La suspensión obtenida, que llamamos extracto acuoso, contiene una fase oleosa conteniendo compuestos orgánicos no iónicos y una fase acuosa con compuestos iónicos y no iónicos.

En el espectro Cg-Masas de la suspensión se identificaron los siguientes compuestos xilenos; trimetilbenceno; isooctanol; isocineole; 1,8cineole; naftaleno; metilnaftaleno.

Por cromatografía iónica y/o absorción atómica se identificaron

Na<sup>+</sup>: 0,26ppm, Ca<sup>2+</sup>: <0,02 ppm (D), Al<sup>3+</sup>: <1ppm (D), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 0,78 $\pm$ 0,03ppm, Li<sup>+</sup>: <20 (ND)

Conductividad 18.8  $\mu$ S/cm.

### *ENSAYOS DE FILTRACION*

Como ya se expresó anteriormente el dodecano, según la bibliografía, es utilizado en experimentos en los cuales se quiere simular el comportamiento del aceite. La preparación de la suspensión de dodecano 500ppm se describió en el ítem anterior.

#### *-Filtración gravedad*

-Para membranas con tamaño de poro 8 y 0,8 $\mu$ m vacíos de 50 y 100 mm de Hg hay una caída abrupta del flujo durante la filtración debido a que los poros se tapan con la emulsión.

-El gráfico 5 muestra la variación del flujo con el tiempo de filtrado para vacíos de 100 mm de Hg y membranas de 0,45 $\mu$ m de poro. Si bien los flujos son menores que para el tamaño de poro anterior el volumen filtrado es mucho mayor ya que las partículas de la emulsión no tapan los poros. Se puede observar también que los primeros puntos son coincidentes con la curva de filtración de agua destilada sola

-El gráfico 6 muestra la variación del flujo con tiempo de filtrado para vacíos de 100 mm de Hg y membranas de 0,22 $\mu$ m de poro. Se observa una disminución del flujo con el volumen filtrado mucho más abrupta que para 0,45 $\mu$ m, esto podría explicarse por el menor tamaño de poro que naturalmente produce una disminución del caudal y porque las pequeñas gotas de la emulsión tapan la membrana.

#### *-Filtración Tangencial*

Los ensayos, que se describen a continuación se realizaron utilizando membranas hidrofílicas:

-El gráfico 7 muestra la variación del flujo con el tiempo de filtrado para vacío de 100 mm de Hg y membrana de 0,45 $\mu$ m de poro. Se puede observar que los primeros puntos son coincidentes con la curva de filtración de agua destilada sola pero en el sistema después de un volumen de un litro es muy lento.

-El gráfico 8 muestra la variación del flujo con el tiempo de filtrado para vacíos de 100 mm de Hg y membranas de 0,22 $\mu$ m de poro. Se observa una disminución del flujo con el volumen filtrado mucho más abrupta que para 0,45 $\mu$ m, esto podría explicarse por el menor tamaño de poro que

produce una disminución del caudal y porque las pequeñas gotas de la emulsión tapan la membrana.

## *ENSAYOS DE ADSORCION E INTERCAMBIO IONICO*

### *-Antecedentes*

En todo tren de purificación de plantas industriales que utilice resinas de intercambio iónico se presenta una etapa previa de adsorbedor, generalmente carbón, que elimina todas las partículas de materia orgánica neutra lo que es muy importante ya que el adsorbedor evita el ensuciamiento de las resinas de intercambio iónico bajando su capacidad [4], [5], [6], [7].

Autores del presente trabajo han presentado con anterioridad [8], [9] los resultados de los ensayos realizados con adsorbedores (amborsorb[10] y carbón activado [11]) y resinas (IRA 92[12], IRN 150[13] e IRA 67[14]) utilizando como alimentación la emulsión de aceite preparada según lo descrito anteriormente. Los resultados obtenidos del estudio de cada uno de los productos ensayados en forma individual permitieron evaluar el comportamiento de adsorbedores y resinas frente a aguas residuales que contienen partículas oleosas, compuestos existentes en el aceite y solubles en agua y un ácido carboxílico como el acético muy común en plantas industriales. De la evaluación se desprende que:

- Los adsorbedores estudiados son eficientes retenedores de partículas oleosas no así los compuestos presentes en el extracto acuoso.
- La resina IRA 92 no es eficiente para el sistema estudiado.
- La resina IRN 150 es eficaz para retener extracto acuoso
- La resina IRA 67 es eficaz retenedora de ácido acético.

### *-Ensayos en continuo*

Sobre la base de los resultados expuestos se diseñaron las experiencias de purificación en continuo. El equipamiento consistió en 3 columnas, cargadas con carbón activado, resina de lecho mixto (IRN 150) e IRA 67 con lechos de 3ml y la velocidad de carga de 40 VL/h.

Se realizaron ensayos con el sistema descrito en continuo con solución de alimentación consistente en ácido acético (100 ppm) y mezcla de extracto de aceite – ácido acético (100 ppm).

Las columnas se llenaron con 3 ml de carbón activado, 3 ml de resina de lecho mixto (IRN150) y 3 ml de resina aniónica (IRA 67) respectivamente. Los lechos se lavaron en batch y luego en la columna a una velocidad de 10 VL/h.

El volumen de lecho seleccionado para trabajar en continuo fue el mismo en las tres columnas (40 VL/h). Los caudales fueron regulados cuidadosamente en forma manual para lograr un estado estacionario en todo el sistema. La solución de carga fue pasada por los lechos en el orden descrito; la alimentación de cada columna era la salida de la anterior. El efluente de cada columna fue recogido en un vaso de precipitados para ser transferido a la siguiente.

A la salida del lecho de carbón se colocó un filtro de papel banda negra de 25  $\mu$ m, para retener las partículas que podrían llegar a salir del lecho y así evitar que entren en la columna siguiente y perjudiquen su comportamiento.

Para llevar a cabo el seguimiento de la carga se midió la conductividad a la salida de cada columna.

Los gráficos 9 y 10 muestran las curvas de carga

## **ANALISIS DE LOS RESULTADOS**

### *FILTRACIÓN*

La microfiltración es uno de los más efectivos métodos de purificación de aguas contaminadas con microgotas de aceite utilizándose para ello membranas cerámicas [2] y algunas membranas especiales cuya composición son polímeros y de características hidrofílicas. Muchos estudios han sido realizados en este campo [1, 2, 3]. Comparado con las suspensiones de sólidos la separación de emulsiones con membranas pueden incluir fenómenos adicionales tales como la deformación de las gotas oleosas, la coalescencia e inclusive la inversión de fases.

Por otra parte si nos referimos al mantenimiento de un buen flujo existen dos factores muy importantes que están conectados directamente y que detallamos a continuación:

Las propiedades de las membranas y su facilidad al bloqueo de sus poros, la formación de una capa sobre la superficie de la membrana y la generación de un posible ensuciamiento de la misma.

La influencia de las variables del sistema (vacío, agitación, temperatura, concentración) Pueden afectar a la capa que se forma sobre la membrana.

En este trabajo se han realizado experiencias con flujos que pasan por gravedad y tangencial con membranas hidrófilas de estere mezclados de celulosa marca Millipore.

Los estudios hidrodinámicos permitieron determinar que el rango de trabajo sea con presiones menores de 100 mm de Hg. Los resultados mostraron que para ambos tipos de filtraciones no fue enteramente satisfactorio ya que por un lado porque los resultados no fueron reproducibles y por otro el flujo declina mucho más rápido de lo esperado y esto podrías explicarse por los factores enunciados en el párrafo anterior. Flujos sostenidos se han obtenido con experiencias tangencial y poro de 0,22  $\mu\text{m}$ . Algunos autores indican que uno de los factores que lleva a la no reproducibilidad del sistema con membranas tipo Millipore puede estar causado por el cambio de estructura de la membrana, tal como el hinchamiento, que bajo ciertas condiciones puede ser observado.

Por otra parte los análisis del filtrado dan una concentración de dodecano menor de 5ppm de lo cual demuestra que como método separativo la filtración es eficiente y el agua producto cumpliría con las especificaciones requeridas para el tratamiento con resinas y posterior rectificación. Actualmente se están iniciando ensayos con membranas cerámicas.

### *ADSORCION E INTERCAMBIO IONICO*

Los resultados presentados para los ensayos en continuo son similares a los obtenidos para cada producto en forma individual es decir que se comprueba que las partículas oleosas son adsorbidas por el carbón activado, los compuestos iónicos presentes en el extracto acuoso son retenidos por la resina de lecho mixto (IRA 150) y el acético es retenido parcialmente por la resina de lecho mixto y totalmente por la IRA 67. La retención de compuestos contenidos en el extracto acuoso fue corroborada además de las mediciones de conductividad por el espectro CG-MS de la solución de efluente de la resina proveniente de la carga.

## **CONCLUSIONES**

Los estudios teóricos y experimentales realizados permitieron evaluar el comportamiento de filtros, adsorbentes y resinas frente a suspensiones oleosas con composición similar a la de efluentes en una industria de procesos.

La solución estudiada en los ensayos de filtración contenía dodecano en concentraciones de 500ppm.ulas oleosas y la de los ensayos de adsorción e intercambio iónico estaba compuesta por partículas oleosas, compuestos del aceite solubles en agua ( iónicos y no iónicos ) y un ácido carboxílico (ácido acético).

De los resultados experimentales se concluye:

La filtración con membranas hidrofílicas de celulosa dio resultados satisfactorios como procedimiento separativo pero no fueron reproducibles por los problemas que traen aparejados este tipo de membranas. En el futuro se realizarán ensayos en esta línea utilizando membranas cerámicas

Los adsorbentes estudiados (carbón vegetal y Ambersorb 563) retienen las partículas oleosas, pero no los compuestos de aceite solubles en agua ni ácido acético.

La resina IRN 150 es capaz de retener los compuestos solubles en agua del aceite (iónicos y no iónicos) y con menor eficiencia el ácido acético. Su empleo resulta un procedimiento muy útil para purificar estas aguas.

La resina IRA 67 no retiene los compuestos iónicos del aceite solubles en agua. Sin embargo, la presencia de los mismos no altera la capacidad de la resina para el ácido acético.

Los ensayos en continuo del sistema compuesto por las etapas de filtración (con filtro de poro 25 µm), adsorción en carbón activado, intercambio iónico con las resinas IRN 150 e IRA 67 mostraron que esta secuencia es eficaz para tratar agua con las impurezas mencionadas, obteniendo un efluente con las características del agua pura.

## **BIBLIOGRAFIA**

- [1] A.B. Koltuniewicz, R.W. Field, T.C.Arnot. Cross-flow and dead-end microfiltration oily-water emulsion PatI: Experimental study and analysis of flux decline. *Journal of Membrane Science*102,(1995), 193-207.
- [2] J. Mueller,Y Cen, R.H.Davis, Cross-flow microfiltration of oily water, *Journal of Membrane Science* 129 (1997), 221-235.
- [3] W. Zhu, C: Xia, S. Lin, G. Meng, Cross-fow microfiltration of an oily emulsion using alumina membranes, *Journal of Porous Media*, 3(3), 217-25 (2000)
- [4] Meltzer, Pretreatment of water, Chapter 7 and 8, 303-348, 349-419.
- [5] W.Collentro and A.Collentro, Carbon: qualifying the use of activated carbon in high-purity water systems, *Ultrapure water*, April 1997, 43-50.
- [6] Giusti, Conway and Lawson, Activated Carbon adsorption of petrochemicals, *Journal Water Pollution Control Federation*, vol 46, No5, May 1974, 947-965.
- [7] Alther, Stormwater treatment, *WE&T*, 31-34, Oct 2001.
- [8] Chocrón M., Becquart E., La Gamma A.M., Schönbrod B., Allemandi W., Fernández N. y Ovando L., 2002, "Support on water chemistry and processes for NPPs auxiliary systems", *Water Chemistry in Nuclear Reactor Systems, Societe Française Energie Nuclaire*, Avignon, Francia.
- [9] M. Chocrón, B. Schönbrod, A.M. La Gamma, "Empleo de Filtros, Adsorbedores y Resinas de Intercambio Iónico para Tratamiento de Aguas Residuales de Proceso contaminadas con Aditivos de Aceites Lubricantes", 9<sup>th</sup> Latin American Congress in Heat and Mass Transfer" San Juan, Puerto Rico (Oct 2002).
- [10] Ambersorb 563, FORM 18537, 01/2000, Rohm and Haas.

[11] Collentro, William, Back to basics: pretreatment – activated carbon filtration, Ultrapure water, Sep/Oct 1985, 24-29, part 2: Nov/Dec 1985, 45-48.

[12] IRA 92, Product Data Sheet, PDS 0516A, Sep 95, Rohm and Haas, Biosix SA.

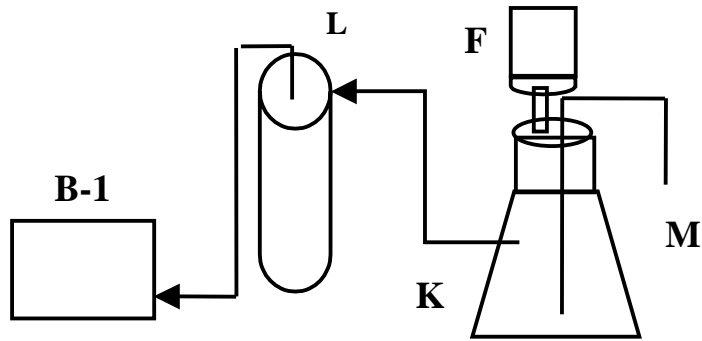
[13] IRN 150, Product Data Sheet, PDS 0392A, Dec 94, Rohm y Haas, Biosix SA.

[14] IRA 67, Product Data Sheet, PDS 0226A, Oct 95, Rohm and Haas, Biosix SA.

## **ABSTRACT**

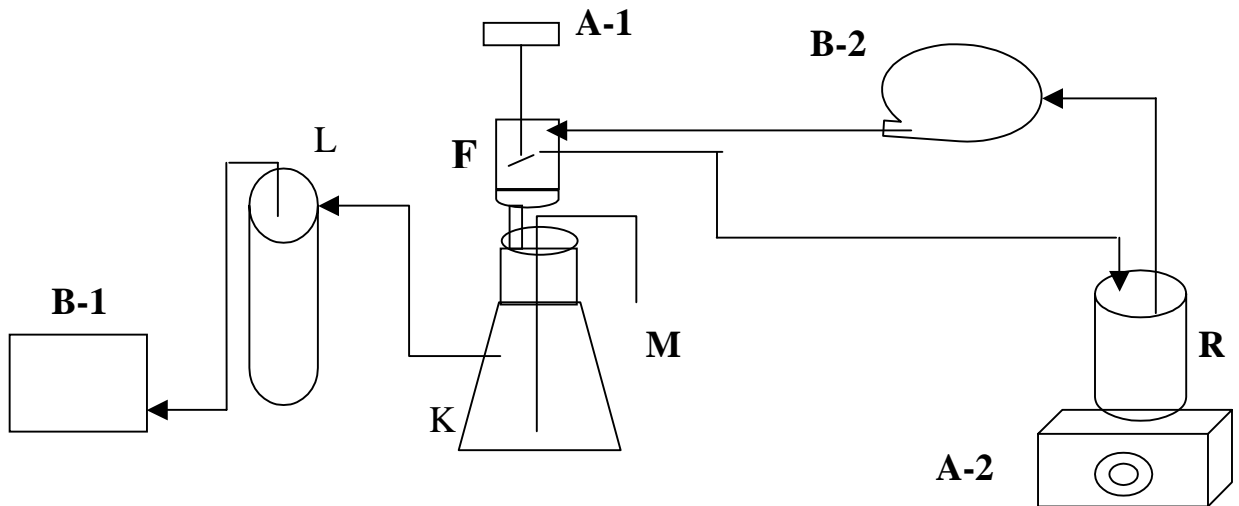
Pressurized Heavy Water Reactors have a system devoted to the purification and upgrading of the collected heavy water leaks. The purification train is fed with different degradation ratios ( $D_2O/H_2O$ ), activities and impurities. The water is distilled in a packed bed column filled with a mesh type packing. With the purpose of minimizing the column stack corrosion, the water is pre-treated in a train consisting on an activated charcoal bed-strong cationic-anionic resin and a final polishing mixed bed resin. Traces of oils are retained by the charcoal bed but some compounds extracted by the aqueous phase are suspected to be responsible for the resins fouling or precursors of potentially aggressive agents inside the distillation column. In the present work, the identification, evaluation of alternatives for the retention like dead end and cross flow microfiltration, adsorption and ion exchange were tested and the results compared to the original products present in the water upgrading purification train.

Esquema de Equipo de Filtración por Gravedad.



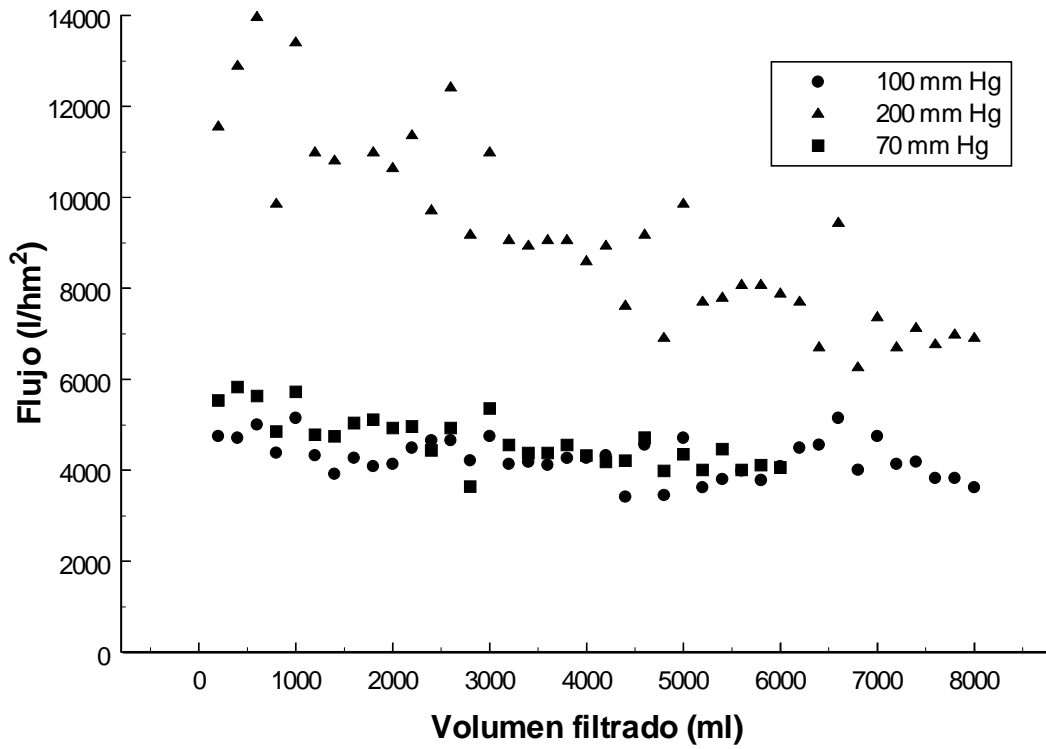
B-1: vacío; L: lavador; K: quitasato; F: filtro; M: tomamuestra

Esquema de Equipo de Filtración Tangencial

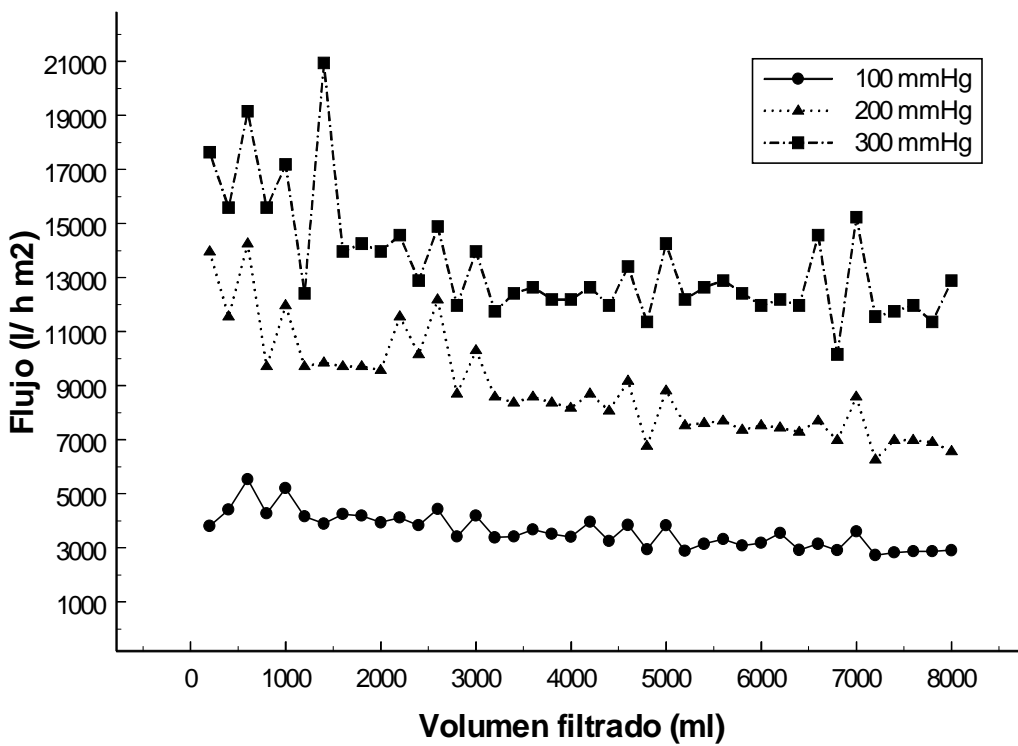


B-1: vacío; L: lavador; K: quitasato; F: filtro; A-1:agitador.  
B-2: peristáltica; A-2: agitador; R: reservorio M:tomamuestra

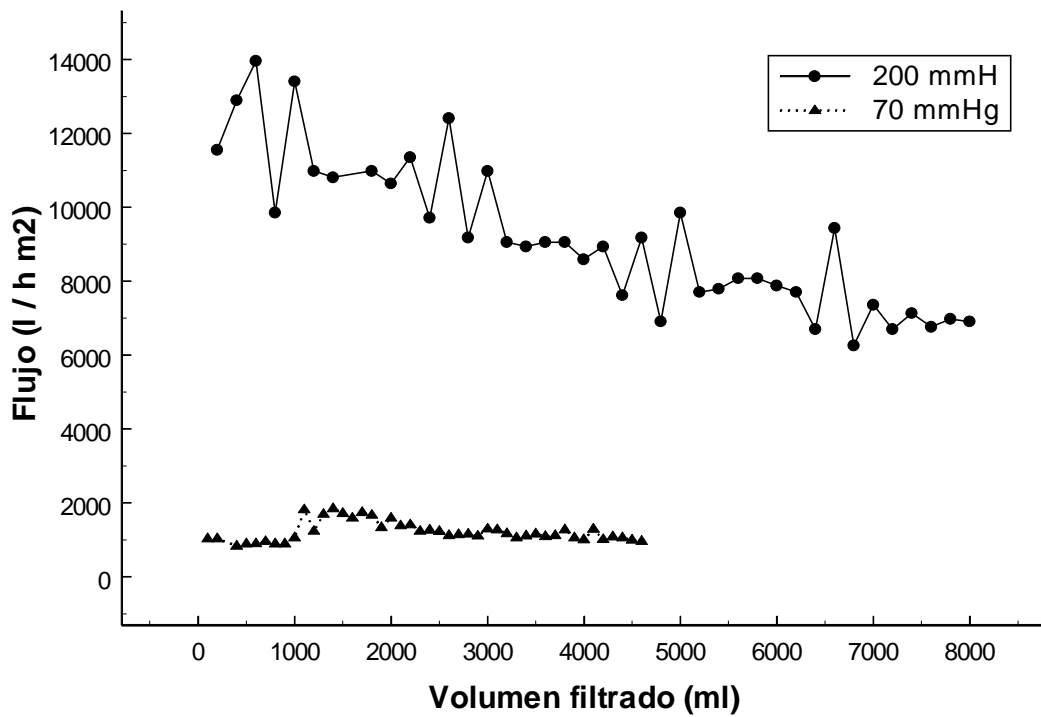




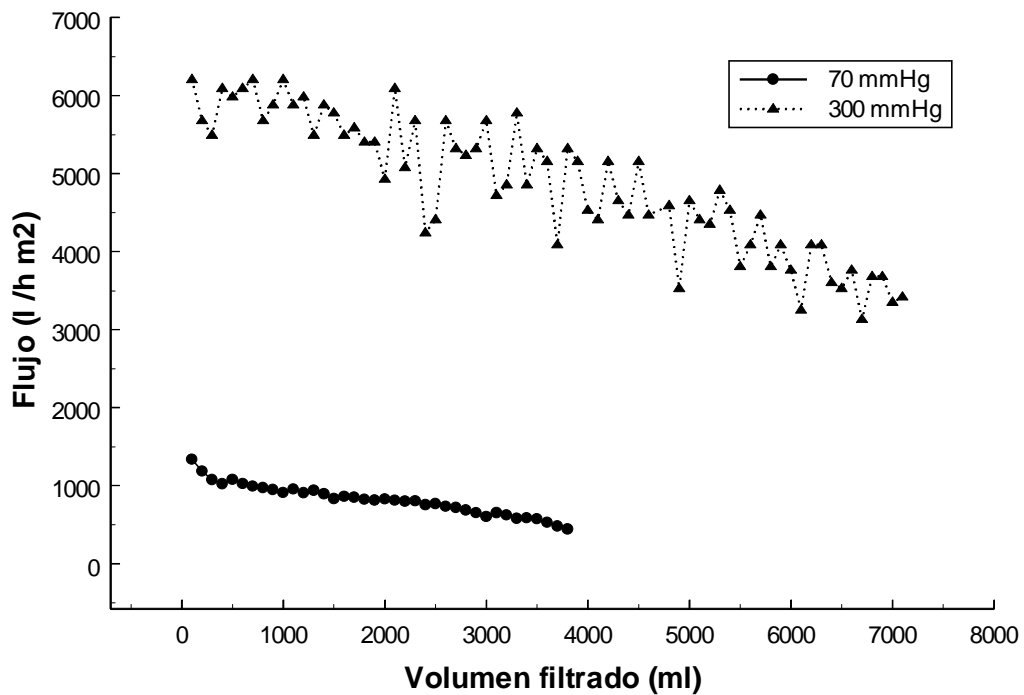
**Figura 1:** Filtración por gravedad-Ensayo hidrodinámico con membrana hidrófila de 0.45  $\mu m$



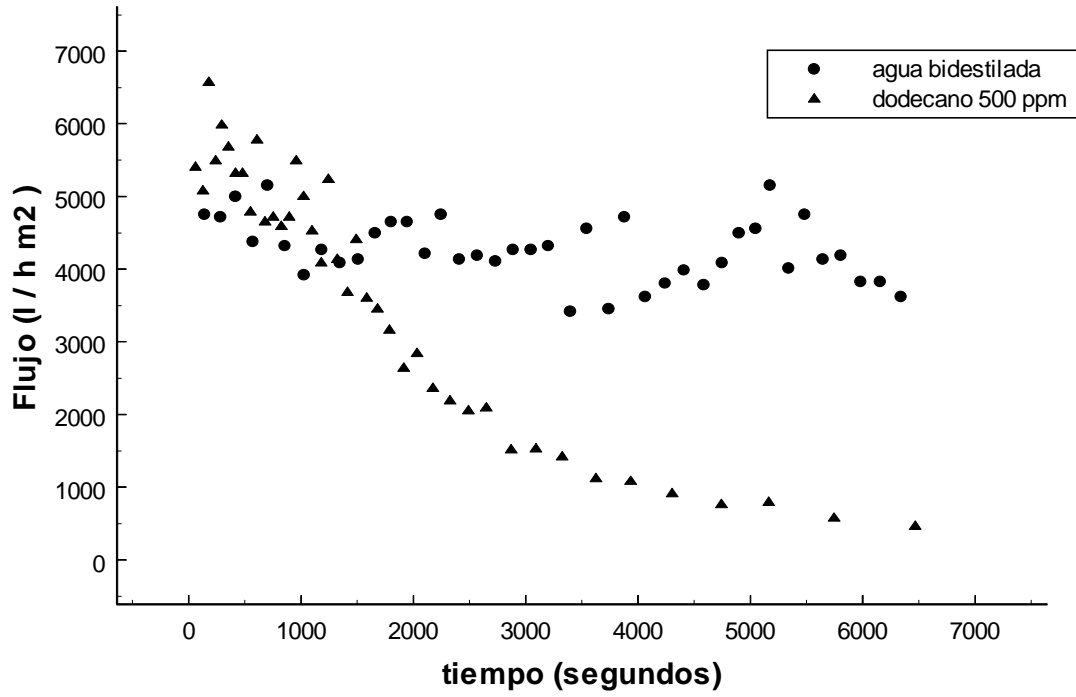
**Figura 2:** Filtración tangencial -Ensayo hidrodinámico con membrana hidrófila de 0.45  $\mu m$



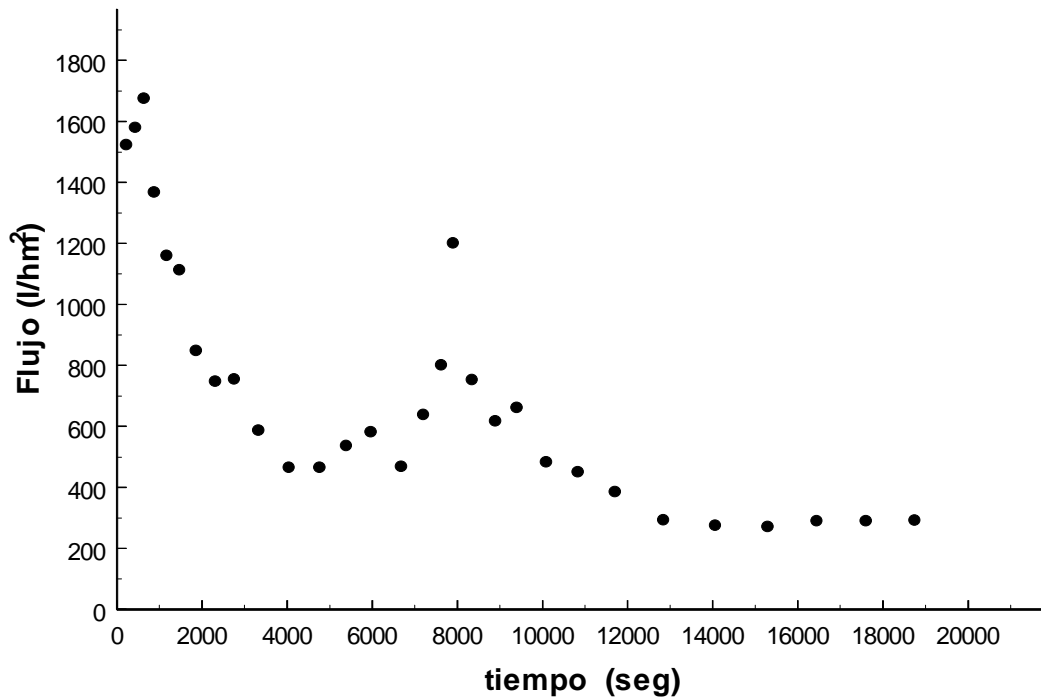
**Figura 3:** Filtración por gravedad-Ensayos hidrodinámicos con membrana de 0.22  $\mu$ m



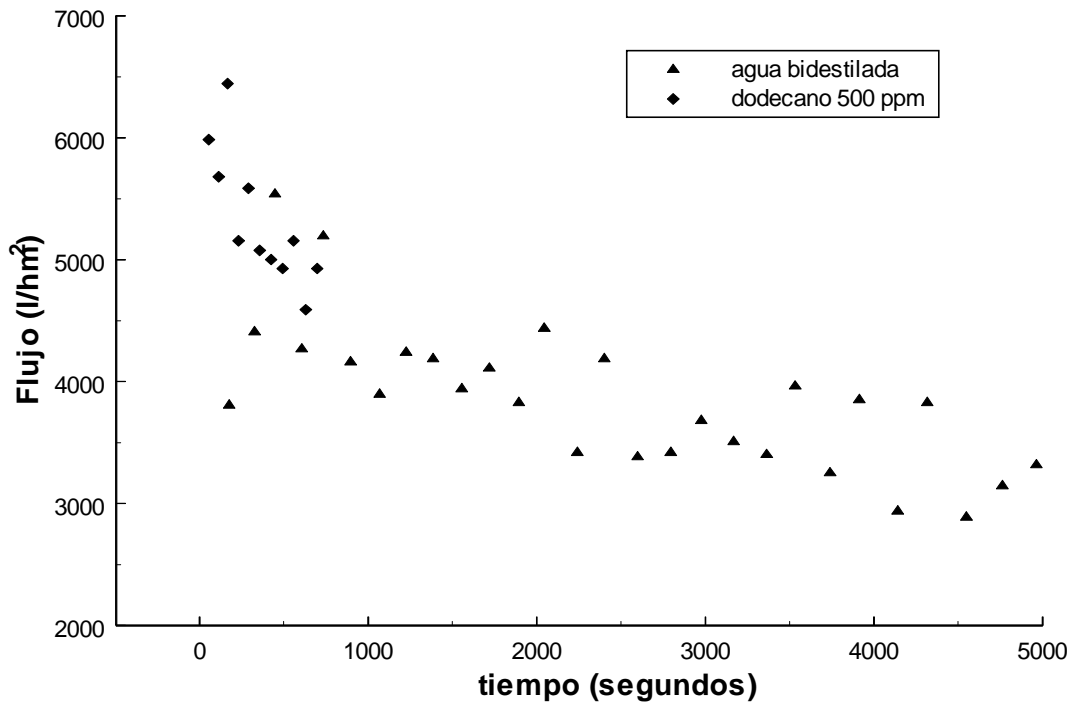
**Figura 4:** Filtración tangencial -Ensayos hidrodinámicos con membrana de 0.22  $\mu$ m



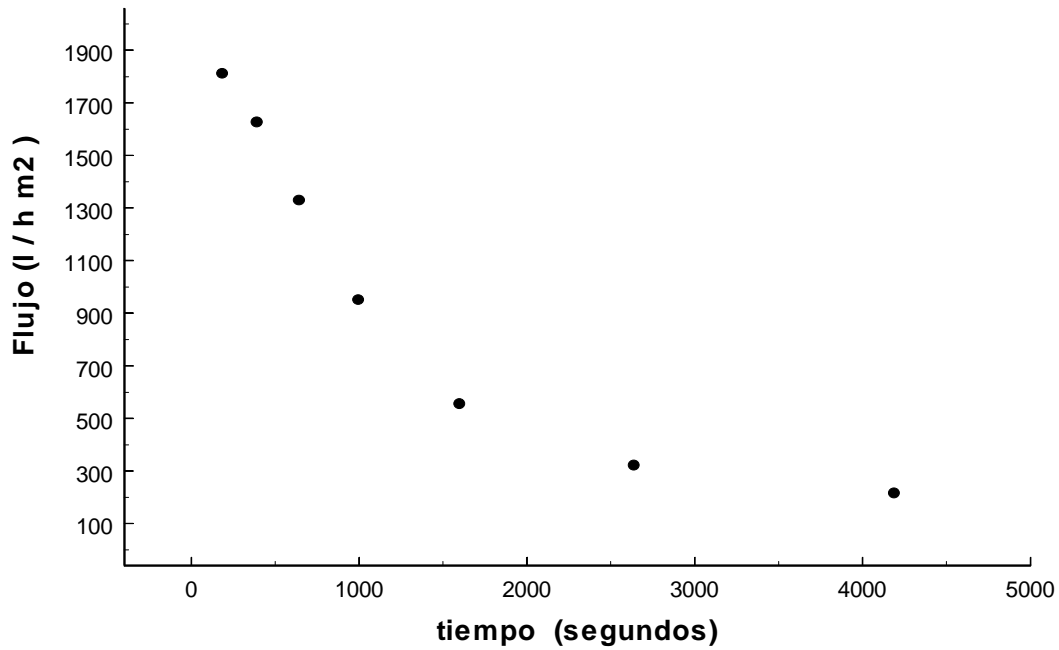
**Figura 5:** Filtración por gravedad de suspensión acuosa de dodecano 500 ppm, 0.45  $\mu\text{m}$ , vacío 100 mmHg



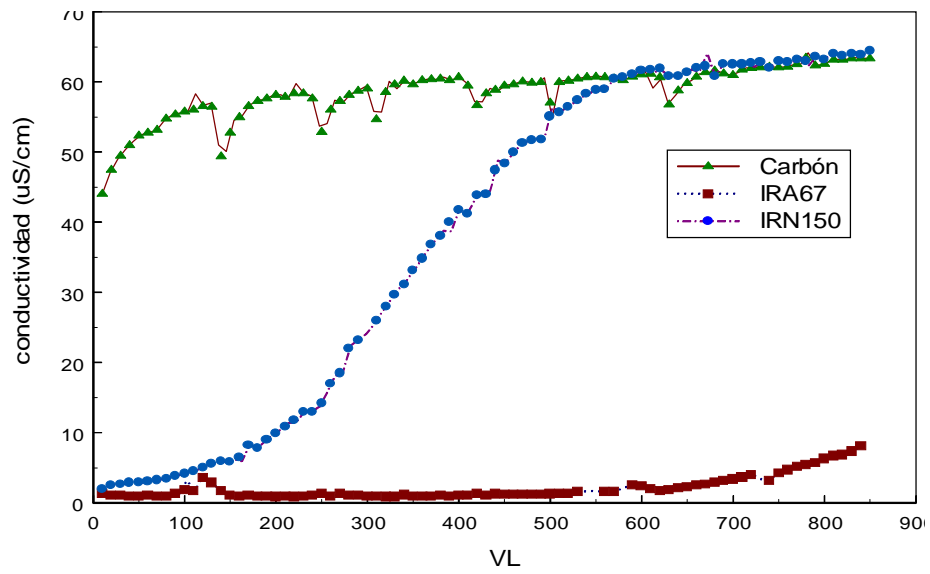
**Figura 6:** Filtración por gravedad de suspensión acuosa de dodecano 500 ppm, 0.22  $\mu\text{m}$ , vacío 100 mmHg



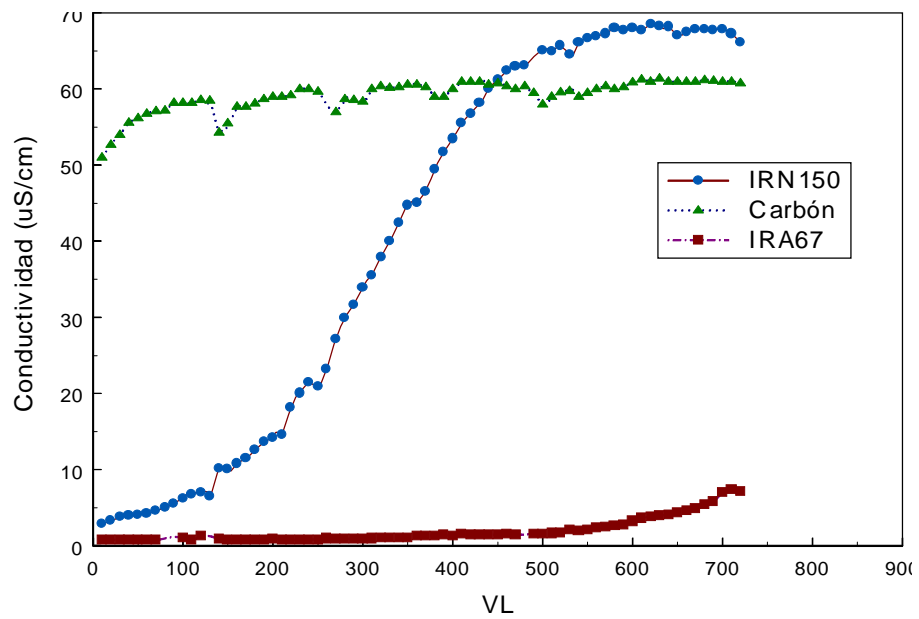
**Figura 7:** Filtración tangencial de suspensión acuosa de dodecano 500 ppm, 0.45  $\mu\text{m}$ , vacío 100 mmHg



**Figura 8:** Filtración tangencial de suspensión acuosa de dodecano 500 ppm, 0.22  $\mu\text{m}$ , vacío 100 mmHg



**Figura 9:** Curva de carga con ácido acético 100 ppm



**Figura 10:** Curva de carga con extracto acuoso y ácido acético