

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIONES**



Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica

**Contribución al Diseño de Procesos de Separación con
Membranas Líquidas Selectivas. Tratamiento de Aguas
Subterráneas Contaminadas con Cr(VI)**

**Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al
Título de Doctor por la Universidad de Cantabria**

EUGENIO BRINGAS ELIZALDE

DIRECTORAS DE TESIS:

DRA. INMACULADA ORTIZ URIBE

DRA. M^a FRESNEDO SAN ROMÁN SAN EMETERIO

SANTANDER, ABRIL 2008

GRACIAS:

A las doctoras Inmaculada Ortiz y M^a Fresnedo San Román por la dedicación y el esfuerzo realizado durante todos estos años de aprendizaje, profesional y personal. Sin vuestra confianza y ánimo no hubiese sido posible alcanzar la meta.

A los profesores del departamento que me han atendido siempre que he ido en busca de consejo. En especial a Angel Irabien, Ane Urtiaga, Raquel Ibáñez, Aurora Garea, Daniel Gorri, M^a Jose Rivero, Roberto Arce, Berta Galán, Jose M^a Colina y Gema Ruiz.

To Prof. Ignacio Grossmann and Dr. Ramkumar Karuppiah for all they taught me during my stage in Carnegie Mellon University.

Al professore Enrico Drioli, alla dottoressa Alexandra Criscuoli è a tutte le persone che lavorano nell' Istituto per la Tecnologia delle Membrane.

A Elena, Félix, Pili e Inma por la profesionalidad que os hace imprescindibles en el Departamento.

A Sonia, Óscar, José Luis, Pilar, Alfredo, Fran, Begoña, Laila, Isabel, Ángela, Esther, María, y a todos los demás compañeros de doctorado con los que he compartido éxitos, fracasos, risas, agobios y demás estados de ánimo. En especial a M^a José Henar, Nazely, Lucía, Raquel B., Karre, Cristina G., Rebeca y Ana por vuestra amistad.

A mis amigos, Lolo, David, Karima, Ana,.....por ayudarme a "desconectar" en los momentos de agobio.

A Bea por su incondicional apoyo, por entenderme, por aguantarme, por hacerme reír,...

A mi familia por apoyarme en este largo camino y en especial a mi abuela porque aunque nunca entendió muy bien a que me dedicaba, sé que estaba orgullosa. Allá donde estés te dedico este trabajo.

GRACIAS

RESUMEN.....	v
ABSTRACT.....	ix
1. <u>INTRODUCCIÓN</u>	1
1.1. Contribución al Diseño de Procesos de Separación con Membranas Líquidas Selectivas	9
1.2. Avance en el Conocimiento de los Procesos de Separación con Membranas Líquidas Selectivas	12
1.3. Enfoque del Problema, Objetivos y Motivación de la Tesis Doctoral	30
1.3.1. Enfoque del problema.....	30
1.3.2. Objetivos y motivación de la Tesis Doctoral.....	31
1.4. Bibliografía	35
2. <u>CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DEL SISTEMA DE EXTRACCIÓN -REEXTRACCIÓN</u>	47
2.1. Definición del Sistema de Extracción-Reextracción	47
2.1.1. Caracterización del efluente problema.....	47
2.1.2. Selección de los agentes de extracción y reextracción.....	53
2.2. Análisis y Modelado del Equilibrio de Extracción	68
2.2.1. Descripción del sistema experimental.....	68
2.2.2. Descripción del procedimiento experimental.....	73
2.2.3. Determinación del tiempo de contacto para alcanzar el equilibrio en la etapa de extracción.....	74
2.2.4. Análisis de la co-extracción de especies competitivas.....	78
2.2.5. Mecanismo y modelado del equilibrio de extracción.....	86

2.3. Tecnologías de Extracción con Disolventes en Contactores de Membrana.....	107
2.3.1. Selección de la configuración del proceso de separación-concentración.....	110
2.4. Bibliografía.....	122
2.5. Difusión de Resultados.....	141
3. <u>EVALUACIÓN TÉCNICA DEL PROCESO DE SEPARACIÓN-CONCENTRACIÓN</u>	143
3.1. Descripción del Sistema Experimental (EPT).....	143
3.2. Descripción del Procedimiento Experimental (EPT).....	152
3.3. Análisis de la Viabilidad del Proceso de Separación-Concentración.....	155
3.3.1. Análisis de la estabilidad de la emulsión.....	155
3.3.2. Viabilidad de la tecnología de pertracción en emulsión para la separación-concentración de cromo(VI).....	159
3.4. Estudio Cinético del Proceso de Separación-Concentración.....	164
3.4.1. Influencia de la concentración inicial de cromo(VI) en las cinéticas de extracción y reextracción.....	164
3.4.2. Influencia de la concentración de NaOH en las cinéticas de extracción y reextracción.....	171
3.5. Modelado Matemático del Proceso de Separación-Concentración.....	177
3.5.1. Herramientas para la simulación de procesos químicos.....	178
3.5.2. Caracterización del transporte de materia en el contactor de fibras huecas.....	184
3.5.3. Balances de materia en el sistema.....	197

3.5.4. Determinación de los parámetros característicos y validación del modelo matemático.....	213
3.5.5. Simplificaciones al modelo matemático.....	233
3.6. Definición de la Selectividad del Proceso de Separación	
Concentración.....	242
3.6.1. Influencia de la concentración inicial de cromo en la selectividad del proceso.....	242
3.6.2. Influencia del pH inicial y del tiempo de residencia de la fase acuosa de alimentación en la selectividad del proceso.....	244
3.7. Nomenclatura.....	254
3.8. Bibliografía.....	258
3.9. Difusión de Resultados.....	266
4. <u>DISEÑO ÓPTIMO DEL PROCESO DE SEPARACIÓN-CONCENTRACIÓN</u>.....	267
4.1. Optimización Matemática	267
4.1.1. Fundamentos de la optimización matemática.....	267
4.1.2. Aplicaciones de la optimización matemática.....	277
4.2. Metodología de Diseño Óptimo de Redes de Tratamiento Basadas en Tecnologías de Membranas Selectivas.....	284
4.2.1. Estudio de antecedentes.....	284
4.2.2. Representación de alternativas y objetivos de diseño.....	286
4.2.3. Modelado matemático del problema de optimización.....	293
4.2.4. Software para la optimización de procesos.....	312
4.2.5. Estrategia de solución del problema de optimización.....	316
4.2.6. Análisis de resultados.....	327

4.3. Nomenclatura.....	352
4.4. Bibliografía.....	357
4.5. Difusión de Resultados.....	365
5. <u>CONCLUSIONES FINALES</u>	367
ANEXOS.....	387
A1. Difusión de Resultados.....	387
A2. Modeling of Membrane Oxidation Processes.....	390
A3. Contenidos del Formato Electrónico de la Tesis Doctoral.....	406

RESUMEN

Esta Tesis Doctoral, orientada al diseño de procesos de separación basados en la aplicación de *Membranas Líquidas Selectivas*, ha sido realizada en el grupo de investigación Procesos Avanzados de Separación (PAS) de la Universidad de Cantabria en el marco de los proyectos BQU 2002/03357, CTQ 2005/02583 y CTQ2006-14360/PPQ y de la beca FPI BES-2003-0386 concedida por Ministerio de Educación y Ciencia. La formación ha sido completada a través de la realización de dos estancias breves de investigación en el Departamento de Ingeniería Química de la *Universidad Carnegie Mellon* (Pittsburgh, E.E.U.U) y en *L'Istituto per la Tecnologia delle Membrane* (Rende, Italia).

El trabajo continúa la trayectoria del grupo de investigación en el desarrollo de procesos de separación de elevada eficacia, que en su aplicación al tratamiento de efluentes posibilitan la recuperación de materias primas y compuestos de interés. Este estudio, que ha sido aplicado al tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con cromo hexavalente, supone una contribución al estado del arte de las separaciones reactivas, ejemplo motivador en la intensificación de procesos, tanto por el desarrollo metodológico para el diseño óptimo de los procesos, como por la investigación de configuraciones innovadoras de membranas líquidas selectivas como por ejemplo la pertracción en emulsión (EPT).

El objetivo global del trabajo se ha definido como el desarrollo de la metodología de diseño óptimo de la tecnología de membranas líquidas selectivas en su aplicación a la separación de una mezcla multicomponente con recuperación selectiva del componente de interés. Para ello se ha investigado la separación selectiva y concentración de cromo(VI) presente inicialmente en un acuífero subterráneo contaminado por acción de la actividad industrial desarrollada a nivel superficial y donde a su vez, coexisten otras especies aniónicas competitivas (sulfato y cloruro mayoritariamente) presentes por las propias características del acuífero y por su localización en una zona litoral.

En una primera etapa y tras caracterizar el agua subterránea, se ha procedido a la definición del sistema físico-químico de las etapas de extracción-reextracción a través de la información bibliográfica relativa a extracción de aniones, así como de la disponible en el propio grupo. Tras la selección de Alamine 336 (mezcla de aminas terciarias C_8 y C_{10}) como mejor agente de extracción y NaOH como mejor agente de reextracción, se planificó un estudio experimental dirigido a caracterizar los equilibrios químicos en los que participan los 3 aniones presentes en las aguas contaminadas, CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} y Cl^- . Este estudio concluyó con las expresiones matemáticas y parámetros que permiten predecir los equilibrios de extracción en distintas condiciones de operación, fundamentalmente concentración de los aniones presentes y pH que puedan darse en la práctica.

Una vez caracterizados los equilibrios químicos del sistema se procedió a realizar el análisis y modelado cinético. Tras la selección de la configuración de extracción en emulsión en la que se empleó un contactor de membrana Liqui-Cel® Extra-Flow 2.5x8 con fibras huecas del tipo Celgard X-30 que aportan un área de membrana efectiva de $1,4 \text{ m}^2$, se llevó a cabo una planificación de experimentos dirigida a evaluar la influencia de las principales variables de operación: concentración inicial de cromo(VI) en la fase de alimentación y concentración de NaOH en la fase de reextracción. Este estudio concluyó con el modelo cinético y los parámetros característicos, coeficiente de transporte de materia en la membrana (K_m) y coeficiente de transporte de materia en la película difusional de la fase orgánica ($K_o \cdot A_v$) que permiten describir el comportamiento del sistema, rendimiento y selectividad de la separación en un amplio intervalo de condiciones.

Finalmente se ha desarrollado la metodología dirigida a determinar la configuración óptima, máxima eficacia en la consecución de los objetivos planteados i) reducir la concentración del contaminante por debajo del valor límite requerido y ii) concentrarlo selectivamente hasta el nivel deseado según cual sea su destino final con el mínimo coste; para ello se ha tomado como base el tratamiento de $2,5 \text{ m}^3/\text{h}$ de agua contaminada y se han aplicado técnicas de optimización matemática local y global para problemas no lineales (NLP) que requieren del empleo del modelo

matemático desarrollado en la etapa anterior. A través de la comparación de las diferentes alternativas de diseño generadas mediante superestructuras se ha concluido que una configuración con tres módulos de membrana combinados en serie-paralelo con un área de membrana total de 591 m² resulta ser la opción de diseño más favorable.

ABSTRACT

The aim of this thesis is its contribution to the design of separation processes based on the application of Selective Liquid Membranes. The work has been carried out in the Advanced Separation Processes (PAS) research group of the University of Cantabria within the scope of the financial aid from the BQU2002/03357, CTQ2005/02583 y CTQ2006-14360/PPQ projects and the FPI fellowship BES-2003-0386 awarded by the Spanish Ministry of Education and Science. The doctoral training has been complemented by two short research stages at the Department of Chemical Engineering of Carnegie Mellon University (Pittsburgh, USA), and at the *L'Istituto per la Tecnologia delle Membrane* (Rende, Italy).

This work continues the research that has been carried out in the group for many years on the development of high efficiency separation processes for the removal and recovery of raw materials and valuable compounds from polluted wastewater effluents. The current study, which focuses on the remediation of polluted groundwater making chromium(VI) recovery possible, contributes to the state of the art of reactive separation technologies. The development of novel configurations of selective liquid membrane separations such as emulsion pertraction technology (EPT) and the proposal of an efficient methodology for optimal process design make this work a motivating example of the process intensification strategy.

The global objective of the doctoral thesis has been the development of the methodology for the optimal design of selective liquid membrane processes as efficient alternatives for the separation and selective recovery of raw materials and valuable compounds from multicomponent systems. For this purpose, the proposed methodology has been applied to the remediation of polluted groundwater containing hexavalent chromium as a consequence of effluent leaking from surface deposition of industrial wastes. Furthermore, other competitive anionic species (mainly sulphate and chloride anions) were also present in the groundwaters due to the specific location being close to the shore.

After groundwater characterisation, the definition of the extraction and back-extraction system was performed from the analysis of the information available in the literature. After selecting Alamine 336 (mixture of tertiary amines C₈ and C₁₀) and NaOH as the best extraction and back-extraction agents respectively, a careful experimental design was performed in order to analyse the chemical equilibria involved in the extraction of the anionic species CrO₄²⁻, SO₄²⁻ and Cl⁻, which were encountered in the groundwater. From this analysis, the mathematical expressions and parameters required to evaluate the extraction equilibria under different operation conditions (pH and anionic concentration) were obtained.

Once the chemical extraction equilibria were analysed and the emulsion pertraction technology (EPT) selected as the most suitable process configuration, the kinetic analysis and mathematical modeling of EPT were carried out. Kinetic experiments were performed in a laboratory experimental set-up containing a membrane contactor Liqui-Cel® Extra-Flow 2.5x8 with fibers X-30 that provides an effective membrane area of 1,4 m² in order to analyse the influence of the main operation variables on the extraction and back-extraction kinetics: initial chromium(VI) concentration in the aqueous feed phase and, ii) NaOH concentration in the stripping solution. This analysis concludes with the proposal of the multicomponent separation mathematical model of the EPT process, calculating the values of the design parameters, mass transport coefficient in the membrane (K_m) and in the organic phase stagnant layer ($K_o \cdot A_v$). The model describes satisfactorily the kinetics and selectivity of the separation-concentration EPT process under a wide range of operational conditions.

Finally, a novel design methodology based on the application of mathematical optimization techniques has been developed in order to determine the optimal process configuration able to achieve, at minimum cost, the separation and concentration objectives, i) the contaminant removal up to the required concentration levels and, ii) the selective contaminant recovery to obtain a concentrated solution that can be reused elsewhere. Different design alternatives were represented by means of network superstructures that were modeled making use of the

mathematical model developed previously solving non linear optimization problems (NLP) by means of local and global optimization techniques.

The procedure has been illustrated for the treatment of an incoming groundwater stream with a known flowrate of $2.5 \text{ m}^3/\text{h}$. Comparison of the results obtained from the analysis of the different design alternatives concluded that a network configuration with 3 treatment modules combined in series and parallel and with a total membrane area of 591 m^2 was the most suitable process configuration to comply, at minimum cost, with the concentration specifications in the outlet streams.