



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ingeniería - Programa de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con
Mención en Ingeniería Civil

Evaluación del ensuciamiento en la nanofiltración de drenaje ácido minero

Tesis para optar al grado de Magister en Ciencias de la Ingeniería con
Mención en Ingeniería Civil

JAVIER ANDRÉS ANDALAFT SENOCIAÍN
CONCEPCIÓN-CHILE
2017

Profesor Guía: Alex Schwarz Kusch
Dpto. de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

RESUMEN

El drenaje ácido minero (DAM) es el principal problema de contaminación ambiental asociado a la industria minera. Es el resultado de la interacción entre el ambiente y los minerales sulfurados presentes en las rocas. Se caracteriza por poseer elevadas concentraciones de sulfato, metales disueltos y acidez. Una de las alternativas más prometedoras para su mitigación es el tratamiento mediante membranas de nanofiltración (NF). A diferencia de tratamientos convencionales, su fácil operación resulta en aguas de alta calidad, no genera grandes cantidades de lodos ni requiere la costosa adición de productos químicos. Si bien la aplicación de NF para tratamiento de DAM ha sido recientemente estudiada, la reducida literatura no incorpora suficientes modelos mecanísticos que contribuyan a estudiar el ensuciamiento para proponer medidas de pretratamiento y optimizar la operación. La investigación tiene por objetivo evaluar el efecto de variables como la presión, pH, la temperatura y el tipo de membrana sobre el ensuciamiento utilizando un modelo semi-empírico y herramientas analíticas.

Se trató una muestra de DAM con membranas de NF (NF90 y NF270) a tres temperaturas (6, 15 y 25 °C) para simular las condiciones cordilleranas y a dos pH diferentes (original de 3.5 y ajustado de 3.0) con el fin de estudiar el ajuste de pH como alternativa de pretratamiento. Los resultados indican que el modelo semi-empírico Spiegler-Kedem (SK) es clave para evaluar y entender el ensuciamiento de membranas de NF, permitiendo diferenciar entre efectos osmóticos y de ensuciamiento sobre el flujo de permeado. El aumento de temperatura reduce el efecto de polarización de concentraciones incrementando la remoción en ambas membranas. Si bien en el corto plazo el ajuste de pH no resulta ser una alternativa efectiva para limitar el ensuciamiento, las proyecciones de largo plazo avalan esta estrategia de pretratamiento para reducir la potencial precipitación de aluminio a la entrada de un sistema industrial de NF. Por su parte, el yeso sería el principal ensuciante a la salida de este sistema y podría ser controlado con el uso de anti-incrustantes. Por último, se corrobora la idoneidad de la NF de DAM, en particular para la membrana NF270.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Beca Piensacobre organizada por Codelco y el Centro de Modelamiento Matemático y al FONDAP/CRHIAM Proyecto 15130015 por financiar esta investigación.

Me gustaría agradecer a todos quienes fueron parte de este enriquecedor proceso. Quisiera agradecer al profesor Alex Schwarz por su buena disposición y la motivación transmitida en el transcurso de esta investigación. Agradezco también a mi compañera de trabajo Paula Fuentes por su buena disposición y espíritu colaborador en cada ensayo experimental y a José Suárez, Luis Pino y a Catalina Vargas por sus consejos a lo largo de este extenso, pero gratificante proceso. A Pamela Sanhueza y René Iribarren por su paciencia y profesionalismo al momento de enseñarme el uso de distintos equipos. Agradezco al profesor Rodrigo Bórquez por sus consejos y experiencia transmitida.

Agradezco a mi familia por su apoyo incondicional todo este tiempo, a los amigos que conocí en la Universidad que hicieron más amenas las clases y a Laura Quezada por contar siempre con su apoyo.

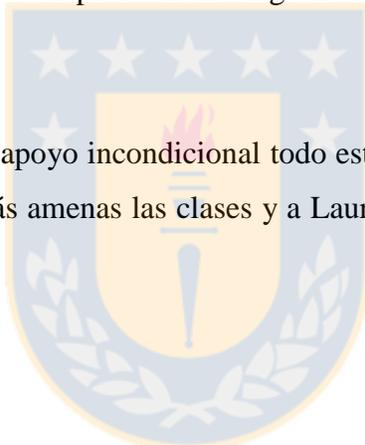


TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	ii
ÍNDICE DE TABLAS.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Motivación.....	1
1.2 Hipótesis de trabajo	3
1.3 Objetivos.....	3
1.3.1 Objetivo general	3
1.3.2 Objetivos específicos.....	3
1.4 Metodología de trabajo	3
1.5 Organización de la Tesis.....	4
CAPÍTULO 2 DRENAJE ÁCIDO MINERO Y NANOFILTRACIÓN.....	5
2.1 Introducción.....	5
2.2 Drenaje ácido minero.....	5
2.3 Nanofiltración	8
2.3.1 Tecnologías de membrana.....	8
2.3.2 La nanofiltración de DAM	11
2.3.3 Modelos de transporte	12
2.3.4 Ensuciamiento inorgánico	12
2.3.5 Sistemas industriales de membrana.....	14
2.4 Conclusiones.....	16
CAPÍTULO 3 MATERIALES Y MÉTODOS.....	17
3.1 Introducción.....	17
3.2 Materiales.....	17
3.2.1 Muestra.....	17
3.2.2 Módulo de membrana e instrumentación	18
3.2.3 Montaje y programa experimental.....	20
3.3 Teoría.....	22
3.3.1 Modelo para flujo de permeado y rechazo de iones	22

3.3.2	Análisis geoquímico	31
3.3.3	Resistencia por ensuciamiento.....	32
3.4	Conclusiones	33
CAPÍTULO 4 RESULTADOS.....		34
4.1	Introducción	34
4.2	Recirculación total	34
4.2.1	Efecto de pH	34
4.2.2	Efecto de la temperatura	42
4.3	Recirculación parcial	50
4.3.1	Rendimiento	50
4.3.2	Análisis de ensuciamiento	52
4.4	Conclusiones	55
CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES Y COMENTARIOS.....		56
REFERENCIAS		57
ANEXOS		63
A.3.1.	Código Matlab para estimar σ_i y $P_{S,i}$ de NF90 a 6, 15 y 25 °C	64
A.3.2.	Código Matlab para determinar J_v vs. ΔP de NF90 a 6, 15 y 25 °C	66
A.3.3.	Código Matlab para determinar J_v vs. Recuperación para NF270 a 25 °C	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Tipos de membranas.....	11
Tabla 3.1 Caracterización inicial de drenaje ácido para iones principales.....	17
Tabla 3.2 Geometría del espaciador y del canal del módulo	18
Tabla 3.3 Características de membranas	19
Tabla 3.4 Procedimiento experimental ejecutado.....	22
Tabla 3.5 Difusividades iónicas a dilución infinita	31
Tabla 4.1 Efecto de pH sobre solubilidad de minerales	35
Tabla 4.2 Parámetros calibrados de rechazos para ambos pH y las dos membranas a 15 °C	37
Tabla 4.3 Parámetros calibrados para ambas membranas a las tres temperaturas y pH 3.0.....	47
Tabla A.1 Protocolo de lavado de membranas NF90 y NF270.....	63



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Generación y transporte de drenaje ácido minero	6
Figura 2.2 Etapas en la formación de drenaje ácido minero	6
Figura 2.3 Modelo de oxidación de la pirita.....	8
Figura 2.4 Principio de funcionamiento de las membranas.....	9
Figura 2.5 Módulo en espiral.....	10
Figura 2.6 Aumento de la concentración en un portamembranas	13
Figura 2.7 Ensuciamiento inorgánico.....	14
Figura 2.8 Sistema industrial de membranas de tres etapas	15
Figura 3.1 Esquema de montaje experimental.....	20
Figura 3.2 Recirculación total y recirculación parcial.....	21
Figura 3.3 Diagrama de membrana de NF	25
Figura 3.4 Diagrama del modelo de transporte realizado a distintas temperaturas y pH	28
Figura 4.1 Flujos de permeado con DAM para ambas membranas a pH = 3.0 y 3.5 a 15 °C	36
Figura 4.2 Rechazos observados totales, SO_4^{2-} , H^+ y Cu^{2+} a pH = 3.0 y pH = 3.5.....	38
Figura 4.3 Rechazos observados de Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} y Mn^{2+} a pH = 3.0 y pH = 3.5	39
Figura 4.4 Rechazos observados de Mg^{2+} y Al^{3+} a pH = 3.0 y pH = 3.5.....	40
Figura 4.5 Eficiencia de lavados hidráulicos y químicos	41
Figura 4.6 Variación de niveles de Aluminio en la alimentación en el tiempo.....	42
Figura 4.7 Permeabilidad hidráulica L_p según la temperatura.....	43
Figura 4.8 Modelo de flujos de permeado al nanofiltrar DAM.....	44
Figura 4.9 Resistencias a la filtración para ambas membranas a pH = 3.0	45
Figura 4.10 Rechazos observados totales y SO_4^{2-} a 6 °C, 15 °C y 25 °C.....	47
Figura 4.11 Rechazos observados de H^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Fe^{2+} a 6°C, 15 °C y 25 °C	48
Figura 4.12 Rechazos observados de Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} y Al^{3+} a 6 °C, 15 °C y 25 °C	49
Figura 4.13 Flujo de permeado J_v y turbidez según recuperación para NF270.....	51
Figura 4.14 Rechazos observados totales	52
Figura 4.15 Análisis XRD de precipitado a 25 °C	53
Figura 4.16 Cristalografía de minerales a 6 °C y 25 °C	54
Figura 4.17 Marcas de ensuciamiento inorgánico sobre la membrana a 6 °C	54

Figura A.1 Calibración del flujómetro 63



CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Motivación

Chile es el principal productor de cobre en el mundo (Ebert y La Menza, 2015). Durante el 2014, la industria del cobre fue responsable del 50 % de los ingresos del país por exportaciones y contribuyó con el 10 % del producto interno bruto. La industria minera es trascendental en la fabricación de numerosas tecnologías a nivel mundial. Debido a esto, la industria chilena del cobre espera conservar su protagonismo a escala global durante las próximas décadas (Moreno-Leiva *et al.*, 2017).

Sin embargo, la industria cuprífera genera impactos medioambientales considerables. El principal problema de contaminación ambiental asociado a la minería es el drenaje ácido minero (Sangita *et al.*, 2010). Este efluente presenta elevadas concentraciones de sulfato, metales disueltos y acidez. Su generación es un proceso completamente natural, sin embargo, las faenas mineras aceleran considerablemente su desarrollo. La minería es responsable de propiciar las fuentes generadoras de drenaje ácido, tales como botaderos de estériles, embalses de relaves o túneles de acceso. Estas fuentes aumentan la superficie de contacto entre los minerales sulfurados presentes en las rocas y el agua y oxígeno del ambiente, generando importantes volúmenes de drenaje ácido. El efluente tiene consecuencias negativas sobre la vida silvestre, la vegetación y la salud humana al afectar la calidad del agua superficial y subterránea. Este impacto medioambiental desafía a la industria minera a evolucionar hacia prácticas más sustentables.

En los últimos años, la minería verde ha emergido a nivel global como una solución frente a los crecientes problemas de la minería contemporánea. Esta tendencia considera la implementación de tecnologías, prácticas y procesos mineros con el fin de reducir los impactos medioambientales asociados a la extracción y procesamiento de metales y minerales. La tecnología de membranas, en particular la nanofiltración (NF), forma parte de esta tendencia puesto que ha comenzado a encontrar aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales de la minería (Al Zoubi *et al.* (2010); Sierra *et al.* (2013); Mullett *et al.* (2014), Aguiar *et al.* (2016) y Ambiado *et al.* (2017)). Se trata de una alternativa prometedora para el tratamiento de DAM pues, a diferencia de tratamientos

convencionales como la adición de cal, su fácil operación resulta en aguas de alta calidad, no genera grandes cantidades de lodos ni requiere la costosa adición de productos químicos. Las tasas de remoción de iones alcanzan valores próximos al 100 % y los flujos de permeado superan con creces a los obtenidos por membranas menos porosas como la osmosis inversa, reduciendo considerablemente los costos de inversión. Los antecedentes descritos avalan la implementación de la nanofiltración a una escala industrial para el tratamiento de este residuo.

Si bien la aplicación de NF para tratamiento de DAM ha sido recientemente estudiada, la reducida literatura no incorpora suficientes modelos mecánicos que contribuyan a evaluar el rendimiento para proponer medidas de pretratamiento y optimizar la operación. El diseño y la operación de procesos requiere modelos capaces de describir y predecir el rendimiento durante la filtración. Desarrollar estas técnicas de modelación se traduce en menor número de experimentos y por ende ahorro de tiempo y dinero (Hilal *et al.*, 2004). El modelo de Spiegler-Kedem (SK) ha sido extensamente utilizado en la predicción del transporte de soluto y solvente a través de la membrana en sistemas de osmosis inversa y nanofiltración (Al-Zoubi y Omar, 2009; Koyuncu y Yazgan, 2000; Wadley *et al.*, 1995). La incorporación del modelo SK a la nanofiltración de DAM es una alternativa que permitiría cuantificar de mejor manera la magnitud de los fenómenos que intervienen durante la experimentación.

Uno de estos fenómenos y principal problema en sistemas industriales de nanofiltración es el ensuciamiento. Se trata de un factor limitante para su operación debido a que genera una disminución de la permeabilidad hidráulica de las membranas, lo que se traduce en un aumento del consumo energético. Se origina del aumento de la concentración de una o más especies por sobre sus límites de solubilidad y consiguiente precipitación sobre la membrana (Van der Bruggen *et al.*, 2008). Sin embargo, en la actualidad, no existen suficientes estudios que caractericen el ensuciamiento por nanofiltración de DAM real (Andrade *et al.*, 2017b) y que permitan, de esta forma, proponer medidas eficientes de control. Evaluar y comprender el proceso de ensuciamiento es determinante para asegurar la viabilidad de esta tecnología en el tratamiento de DAM a gran escala.

1.2 Hipótesis de trabajo

Menor temperatura, mayor pH y operar con una membrana NF90 son variables conducentes a la generación de mayor ensuciamiento durante la nanofiltración de drenaje ácido minero.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Evaluar el efecto de variables como la presión, pH, la temperatura y el tipo de membrana sobre el ensuciamiento utilizando un modelo semi-empírico y herramientas analíticas.

1.3.2 Objetivos específicos

Determinar el efecto del tipo de membrana, pH, temperatura y presión sobre los rechazos observados y los flujos de permeado.

Simular la remoción y flujos de permeado mediante el modelo de transporte iónico y de solvente Spiegler-Kedem para esos escenarios y validarlos experimentalmente.

Identificar los principales minerales responsables del ensuciamiento durante la nanofiltración de drenaje ácido minero.

1.4 Metodología de trabajo

Se efectuó una extensa revisión bibliográfica ligada al origen y composición del drenaje ácido minero, al comportamiento de las membranas de nanofiltración frente a diversos factores operacionales, a la modelación numérica de fenómenos de transporte iónico y de solvente y que intervienen durante el ensuciamiento.

Tras la construcción de la unidad experimental de NF, se procedió a tratar la muestra de drenaje ácido minero bajo dos modalidades distintas. En primer lugar, se operó a concentración de alimentación constante para simular el ingreso de DAM a un sistema industrial. Posteriormente, se trabajó con aumento continuo de la concentración de alimentación para detectar los potenciales minerales ensuciantes a la salida de un sistema industrial. Se trabajó a tres temperaturas (6, 15 y 25 °C) para simular las condiciones de la zona cordillerana y se evaluaron dos pH: el propio del DAM de 3.5 y un pH ajustado de 3.0 con el fin de estudiarlo como medida de pretratamiento.

Los datos experimentales de tasa de remoción y flujos de permeado de las membranas bajo los diferentes escenarios fueron almacenados en una base de datos. Esta información permitió calibrar y validar las simulaciones del modelo de transporte iónico y de solvente Spiegler-Kedem según variables como la presión, pH, temperatura y tipo de membrana. La modelación y diversas herramientas analíticas contribuyeron a evaluar la ocurrencia de ensuciamiento en membranas de NF durante el tratamiento de DAM.

1.5 Organización de la Tesis

La tesis consta de cinco capítulos, incluido el presente capítulo introductorio. En el capítulo 2 se presenta una revisión bibliográfica abordando el origen y composición del drenaje ácido minero, antecedentes de la nanofiltración y su ensuciamiento. El capítulo 3 detalla los implementos requeridos para ejecutar los ensayos, el programa experimental realizado a lo largo de la investigación y el modelo de transporte iónico y de solvente que incorpora el fenómeno de polarización de concentraciones. En el cuarto capítulo se presentan los resultados obtenidos y se discuten las observaciones más relevantes. Finalmente, el capítulo 5 enumera las principales conclusiones de esta investigación.

CAPÍTULO 2 DRENAJE ÁCIDO MINERO Y NANOFILTRACIÓN

2.1 Introducción

El presente capítulo describe el drenaje ácido minero (DAM), junto con su origen, generación e impacto medioambiental. Se analiza el rendimiento que ha tenido la nanofiltración en estudios recientes, tecnología considerada como la alternativa más prometedora para su tratamiento.

2.2 Drenaje ácido minero

Chile representa casi un tercio de la producción mundial de cobre. La minería es una de las principales industrias que contribuye al desarrollo del país y es globalmente reconocida. En la última década, el sector minero en Chile ha sido responsable de cerca de la mitad de las exportaciones y aproximadamente del 20 % de los retornos fiscales (Solminihač *et al.*, 2017). Sin embargo, esta industria no está exenta de impactos medioambientales. De acuerdo con Sangita *et al.* (2010), el drenaje ácido minero es el principal problema medioambiental asociado a la minería. Si bien su generación es completamente natural, la industria minera acelera considerablemente su desarrollo (Johnson y Hallberg, 2005).

La Figura 2.1 representa la generación y transporte del drenaje ácido minero. La minería es responsable de propiciar las fuentes generadoras de drenaje ácido, tales como botaderos de estériles, tranques de relaves o túneles que interactúan con las condiciones climáticas del entorno. Estas fuentes aumentan la superficie de contacto entre los minerales sulfurados presentes en las rocas y el agua de las precipitaciones y oxígeno disponible. Esta interacción de factores es responsable de la generación de importantes volúmenes de drenaje ácido minero. El transporte se origina con la escorrentía superficial en las pilas de estériles, alcanzando cuerpos de agua superficiales como ríos o lagunas y extensas áreas debido a la infiltración de acuíferos (Simate y Ndlovu, 2014).

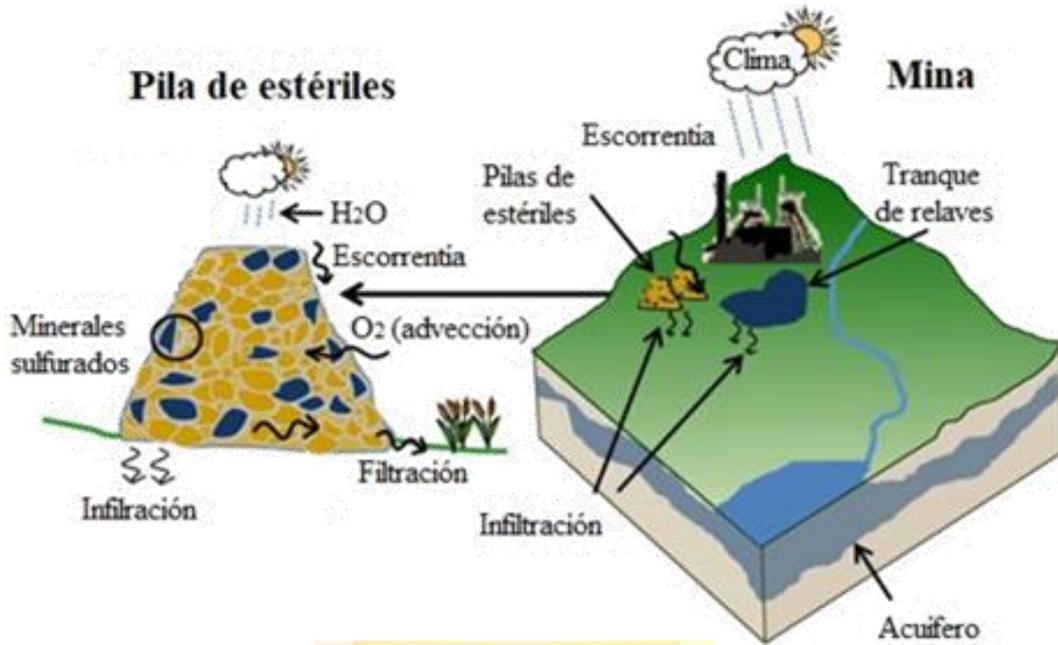


Figura 2.1 Generación y transporte de drenaje ácido mineral (INAP, 2012)

A continuación, se describen los procesos químicos que intervienen en la formación de DAM. Las reacciones de generación de acidez como producto de la oxidación de sulfuros y las reacciones de neutralización son los principales procesos que intervienen en la generación de drenaje ácido. Como indica la Figura 2.2, la oxidación de la pirita ocurre en tres etapas en el tiempo.

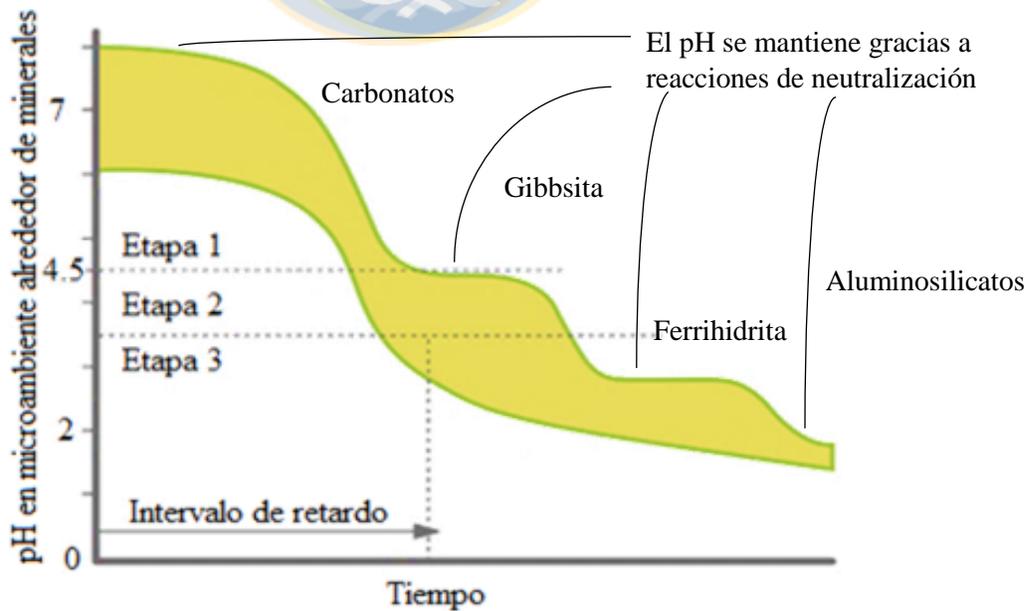


Figura 2.2 Etapas en la formación de drenaje ácido mineral (INAP, 2012)

El tiempo de duración de cada una de estas etapas dependerá de la disponibilidad de los diversos factores que inciden en el proceso de generación. La primera etapa constituye la oxidación química de la piritita debido al oxígeno atmosférico, liberándose protones (H^+) y sulfato en el medio. El drenaje alcanza niveles de pH mayores a 4.5 (Akcil y Koldas, 2006).



En este intervalo de tiempo, que variará según las condiciones atmosféricas y mineralógicas, la acidez generada es inicialmente consumida por distintos minerales con capacidad de neutralización, por ejemplo, carbonatos (CO_3^{2-}). A medida que se consumen estos minerales, el pH disminuye gradualmente.

La segunda etapa representa la oxidación biótica o abiótica del hierro ferroso (Fe^{2+}) a férrico (Fe^{3+}) que ocurre en un entorno oxidante (actividad bacteriana y $pH > 3.5$):



El ion férrico generado puede precipitar en forma de hidróxidos como $Fe(OH)_3$. El precipitado es relativamente insoluble y de color rojo-anaranjado. Durante esta etapa, continúa la liberación de protones y el pH oscila entre 3.5 y 4.5.



En la tercera etapa los microorganismos pasan a ser el principal agente oxidante. Para pH menor a 4.5, predomina la oxidación biológica dando como resultado una acelerada generación de drenaje ácido. A medida que se consume la alcalinidad disponible, el ion férrico (Fe^{3+}) que no precipitó se convierte en oxidante para rangos de $pH < 3.5$ y con mayor velocidad de oxidación que el oxígeno debido a la mayor eficiencia en la transferencia de electrones por parte del ion férrico (Simate y Ndlovu, 2014).



De acuerdo a Stumm y Morgan (1981), las ecuaciones precedentes se pueden resumir en la Figura 2.3. De forma equivalente para el caso particular de Chile, los minerales sulfurados más abundantes corresponden a la calcopirita CuFeS_2 .

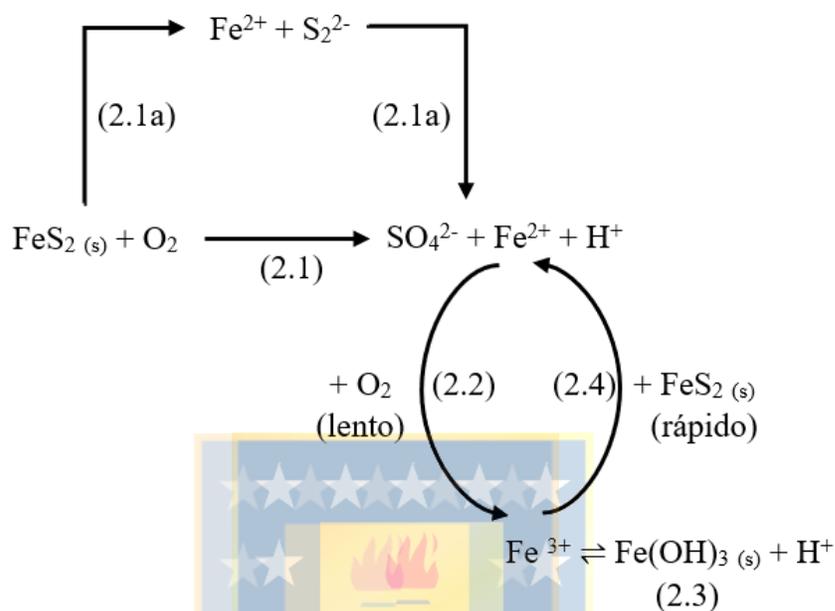


Figura 2.3 Modelo de oxidación de la pirita (INAP, 2012)

2.3 Nanofiltración

2.3.1 Tecnologías de membrana

Para reducir la magnitud de los impactos medioambientales, el drenaje ácido minero es tratado con químicos alcalinos en la mayoría de las operaciones mineras, donde los minerales precipitados son acumulados en sedimentadores. Sin embargo, el tratamiento químico genera grandes volúmenes de lodos contaminados con metales tóxicos, es un procedimiento costoso debido a los elevados requerimientos químicos y las instalaciones son difíciles de construir y operar (Skousen *et al.*, 1990). Recientemente, la minería verde ha emergido a nivel global como una solución frente a los crecientes problemas medioambientales de la minería contemporánea. Consiste en la implementación de tecnologías, prácticas y procesos mineros para aminorar los efectos medioambientales producto de la extracción y procesamiento de minerales. La tecnología de

membranas forma parte de esta tendencia puesto que ha comenzado a encontrar aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales de la minería.

Las tecnologías de membrana son barreras selectivas que permiten a ciertas especies, como el agua, permear a través de ellas, mientras que otra fracción es retenida según las propiedades de la membrana. El proceso de filtración por membrana es relativamente reciente y se considera una tecnología emergente dado que su campo de aplicación se encuentra en permanente expansión. Las membranas son consideradas como una alternativa rentable, fácil de operar y de bajos tiempos operacionales. La alimentación sometida a presión entra en contacto con la membrana donde ocurre la separación del flujo en dos fracciones: la primera, conocida como permeado, es aquella porción de la alimentación que atraviesa la membrana y la segunda fracción corresponde al concentrado que sale del módulo sin haberla atravesado (Figura 2.4).

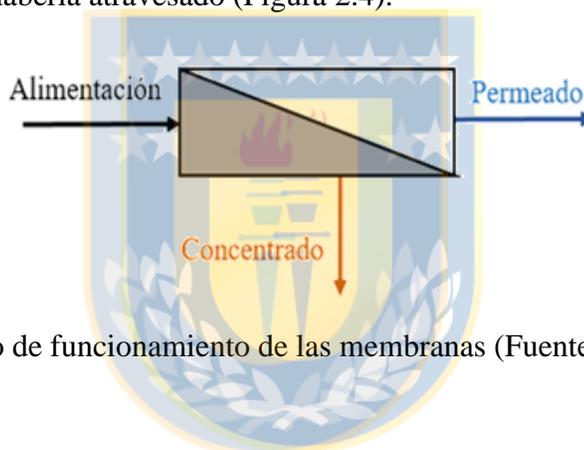


Figura 2.4 Principio de funcionamiento de las membranas (Fuente: Elaboración propia)

El rendimiento viene dado por el rechazo, que corresponde al porcentaje de iones o especies en la alimentación que son retenidos por la membrana. Además de esta variable, la recuperación permite cuantificar la eficiencia y se define como la proporción entre el caudal de permeado generado y el caudal de alimentación al ingreso.

Las membranas están contenidas en módulos que se caracterizan por su geometría y el tamaño de su superficie. Los módulos planos son implementados usualmente a nivel de laboratorio debido a que no requieren mucho espacio. Se introduce una membrana plana colocada sobre una placa rectangular que provee el soporte para la salida de permeado. El canal de flujo es usualmente delgado, de 1 a 3 mm de espesor. Por su parte, el módulo en espiral, ampliamente implementado en sistemas industriales, utiliza membranas planas enrolladas en torno a un tubo central perforado. Se aplica pegamento en tres de los cuatro lados de la membrana y se pega con otra, formando un

compartimiento que acumula permeado y que alimenta al tubo central por el cuarto lado libre. Este compartimiento posee en su interior un espaciador de permeado que impide el colapso de las membranas bajo elevadas presiones (Figura 2.5). Un espaciador de alimentación se ubica entre los pares de membranas. Su espesor determina la altura del canal de flujo de típicamente 1 a 2 [mm]. La alimentación presurizada fluye axialmente, mecanismo conocido como *cross-flow*, paralela al canal de permeado, a través de los canales que contienen este espaciador entre las membranas. El líquido permea por la membrana y fluye radialmente hacia el interior hasta el tubo de permeado.

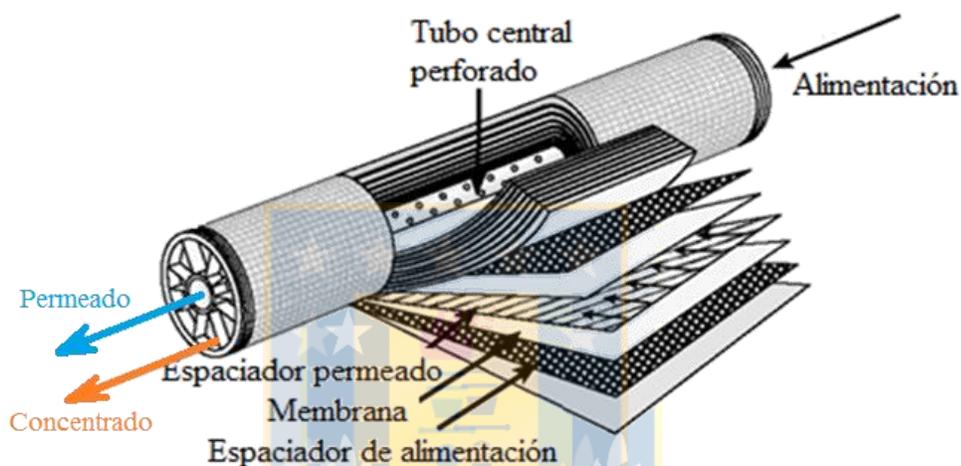


Figura 2.5 Módulo en espiral (Artug, 2006)

Según la estructura de la membrana, estas pueden clasificarse bajo distintas categorías como indica la Tabla 2.1. Debido a que las membranas de ultrafiltración (UF) y microfiltración (MF) no son capaces de retener los iones divalentes presentes en el DAM, su aplicación queda restringida al pretratamiento de la alimentación para remover sólidos coloidales. Por su parte, tanto la nanofiltración (NF) como la ósmosis inversa son capaces de generar permeados exentos de sulfato y metales propios del DAM. Si bien la osmosis inversa (OI) genera un permeado de calidad levemente superior a la nanofiltración (NF) en el tratamiento de DAM, el menor consumo energético de esta última la convierte en la alternativa idónea para el tratamiento de este tipo de efluentes.

Tabla 2.1 Tipos de membranas (Bustos, 2015)

	Ósmosis Inversa (OI)	Nanofiltración (NF)	Ultrafiltración (UF)	Microfiltración (MF)
Estructura membrana	No porosa	Porosa	Porosa	Porosa
Sustancias permeadas	Solo solvente	Solvente y iones monovalentes	Solvente y iones	Solvente, iones y virus
Sustancias retenidas	Iones, virus y sólidos suspendidos	Iones multivalentes, virus y sólidos suspendidos	Virus y Sólidos suspendidos	Sólidos suspendidos
Presión operación (bar)	10 - 70	10 - 40	0,5 - 10	0,5 - 2

2.3.2 La nanofiltración de DAM

La aplicación de NF para tratamiento de DAM ha sido estudiada en el último tiempo por un reducido grupo de investigadores. Al Zoubi *et al.* (2010) observaron la conveniencia de trabajar con membranas de nanofiltración respecto a la ósmosis inversa. Trabajó con dos membranas de nanofiltración NF99 (Alfa Laval) y DK (Osmonics) y una membrana de ósmosis inversa RO98pHt (Alfa Laval). Debido a los altos rechazos de metales (98%) por ambas membranas de nanofiltración y los elevados flujos de permeado obtenidos a bajo consumo energético, se concluyó que estas membranas eran idóneas para el tratamiento de drenaje ácido.

Sierra *et al.* (2013) estudiaron la nanofiltración en el tratamiento de drenaje ácido de una mina de mercurio abandonada en España. Se utilizó una membrana NF270-2540 (Filmtec) que permitió remover 99 % de los contaminantes disueltos como As, Fe y Al. Se demostró que la nanofiltración es de gran utilidad en el tratamiento de contaminantes metálicos del drenaje ácido, incluso para bajos pH y bajas presiones, lo que disminuye los costos asociados al proceso. Mullett *et al.* (2014) estudiaron la influencia del pH de la alimentación en los rechazos obtenidos. Trabajó con las membranas NF270 y TS80 al tratar drenaje ácido de la minería. Los rechazos de cationes divalentes se maximizaron al alcanzar acidez menor al punto isoeléctrico. Nuevamente, el proceso de nanofiltración se consideró prometedor para el tratamiento de este tipo de efluentes. Aguiar *et al.* (2016) evaluaron las principales condiciones operacionales en el tratamiento por membranas de

NF (MPF-34-Koch, NF270-Dow y NF90-Dow) y OI (TFC-HR-Koch y BW30-Dow) de drenaje ácido de una mina de oro. Se concluyó que la NF tenía un mayor potencial que la osmosis inversa (OI) para el tratamiento de DAM debido a sus elevados flujos de permeado y satisfactorios índices de rechazo. El pH de la alimentación influyó tanto en los índices de rechazo como en las tasas de ensuciamiento de las membranas.

2.3.3 Modelos de transporte

La reducida literatura citada anteriormente no incorpora suficientes modelos mecánicos que contribuyan a evaluar la viabilidad técnica del proceso a gran escala. El diseño y la operación de procesos requiere modelos capaces de describir y predecir el rendimiento durante la filtración. El modelo de Spiegler-Kedem (SK) ha sido extensamente utilizado en la predicción del transporte de un soluto y solvente a través de la membrana en sistemas industriales de osmosis inversa y nanofiltración (Al-Zoubi y Omar, 2009; Koyuncu y Yazgan, 2000).

SK es un modelo semi-empírico, útil tanto en el diseño ingenieril de plantas de NF como para propósitos de investigación. *Softwares* de diseño como ROSA (Dow) o IMSDesign (Hydranautics) implementan el modelo de solución-difusión que no resulta conveniente para la NF, a diferencia de SK, debido a que asume que el transporte iónico ocurre únicamente por difusión, omitiendo el aporte convectivo. Por otro lado, SK no necesita numerosos parámetros, a diferencia de modelos físicos, que requieren parámetros estructurales de la membrana, interacciones de los componentes entre sí, con el solvente y la membrana (Artug, 2006). La novedosa incorporación del modelo SK a la nanofiltración de DAM es una alternativa que permitiría cuantificar de mejor manera la magnitud de los fenómenos que intervienen durante la experimentación.

2.3.4 Ensuciamiento inorgánico

El principal problema en sistemas industriales de nanofiltración es el ensuciamiento inorgánico (Van der Bruggen *et al.* 2008). Disminuye la permeabilidad de las membranas lo que conlleva al

incremento del consumo energético. Se origina del aumento de la concentración de una o más especies por sobre sus límites de solubilidad y consiguiente precipitación sobre la membrana (Schäfer *et al.*, 2005; Le Gouellec y Elimelech, 2002). En otras palabras, cuando el producto iónico en el concentrado supera el producto de solubilidad en equilibrio y las sales pueden cristalizar. En general para distintos tipos de alimentaciones, los principales constituyentes del ensuciamiento inorgánico son el yeso, carbonato de calcio, hidróxidos y sílice. La Figura 2.6 representa un grupo de cinco módulos en espiral ubicados en serie al interior de un compartimiento denominado portamembranas. Se observa que a medida que transita al interior del sistema, la alimentación sufre un aumento progresivo de la concentración debido a la continua extracción del permeado hasta transformarse en el concentrado definitivo. Debido a las elevadas concentraciones alcanzadas, la salida del sistema industrial resulta ser una zona susceptible al ensuciamiento inorgánico.

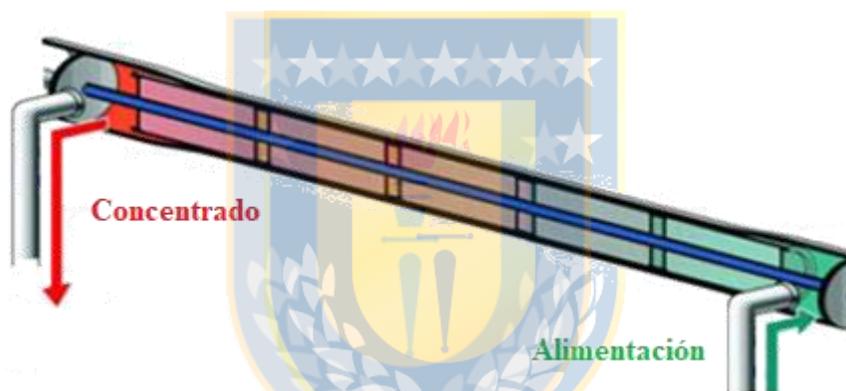


Figura 2.6 Aumento de la concentración en un portamembranas (Voutchkov, 2013)

Existen dos mecanismos principales que explican el ensuciamiento inorgánico: cristalización superficial y cristalización en la alimentación (Figura 2.7). Por un lado, la cristalización superficial ocurre debido al crecimiento lateral heterogéneo de las sales, lo que conlleva a un bloqueo de poros. Este bloqueo superficial consiste en “islas” de cristales que se forman inicialmente en la superficie expuesta, pero que luego crecen en forma lateral y normal a la superficie. Por otro lado, la cristalización en la alimentación ocurre cuando se forman cristales homogéneos y que pueden depositarse en la superficie para así formar una capa de torta. Ambos procesos pueden ocurrir para condiciones de operación con elevadas recuperaciones. (Antony *et al.*, 2011).

Varias condiciones operacionales como el pH, temperatura, presión operacional, tasa de permeado, velocidad del flujo y presencia de otras sales o iones metálicos pueden influir en el ensuciamiento inorgánico. Sin embargo, en la actualidad, no existen estudios que caractericen el ensuciamiento por nanofiltración de DAM real y que permitan, de esta forma, proponer medidas eficientes de control. Evaluar y comprender el proceso de ensuciamiento es determinante para asegurar la viabilidad de esta tecnología en el tratamiento de DAM a gran escala.

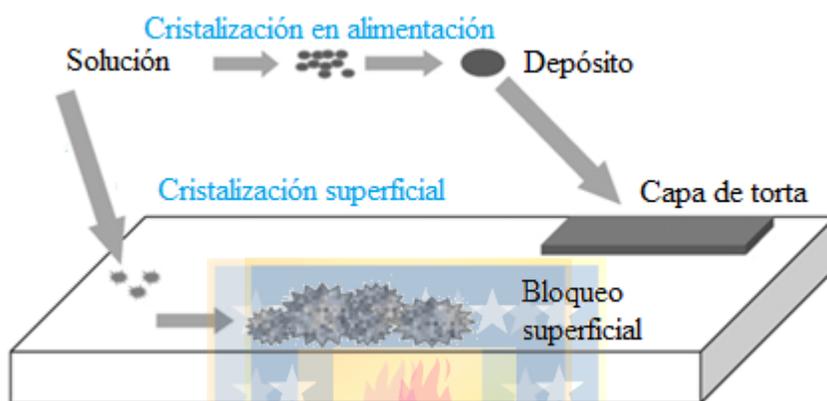


Figura 2.7 Ensuciamiento inorgánico (Antony *et al.*, 2011)

El uso de anti-incrustantes es un método efectivo para controlar el ensuciamiento inorgánico. Una de las mayores ventajas es la baja dosis requerida, lo que genera un bajo impacto en la calidad de la alimentación. Generalmente, los anti-incrustantes no eliminan los constituyentes del ensuciamiento, en cambio, retardan el comienzo de la cristalización y el crecimiento de los cristales. Agregar anti-incrustantes aumenta los límites de solubilidad de las sales y, por lo tanto, los beneficios económicos de alcanzar mayores recuperaciones (Drak *et al.*, 2000).

2.3.5 Sistemas industriales de membrana

De acuerdo con lo señalado anteriormente, el rendimiento de una planta de nanofiltración se mide según dos variables: caudal del permeado generado y su calidad. Estas variables dependen de la calidad de la alimentación, a la presión de alimentación y a la recuperación. Un diseño óptimo busca minimizar la presión de alimentación y los costos de inversión en membranas y maximizar

la calidad del permeado y la recuperación. La unidad base de producción en una planta de nanofiltración corresponde al módulo en espiral. Estos se ubican en serie al interior de un portamembranas (Figura 2.6) con accesos para la alimentación y con salidas para el concentrado y el permeado. Como indica la Figura 2.8, un grupo de portamembranas operando en paralelo entre sí se denomina etapa. El concentrado de una primera etapa pasa a ser la alimentación de la etapa siguiente, permitiendo así el aumento de la recuperación. En sistemas de múltiples etapas, la cantidad de portamembranas por etapa va disminuyendo para así poder mantener la velocidad de operación a lo largo de todo el sistema.

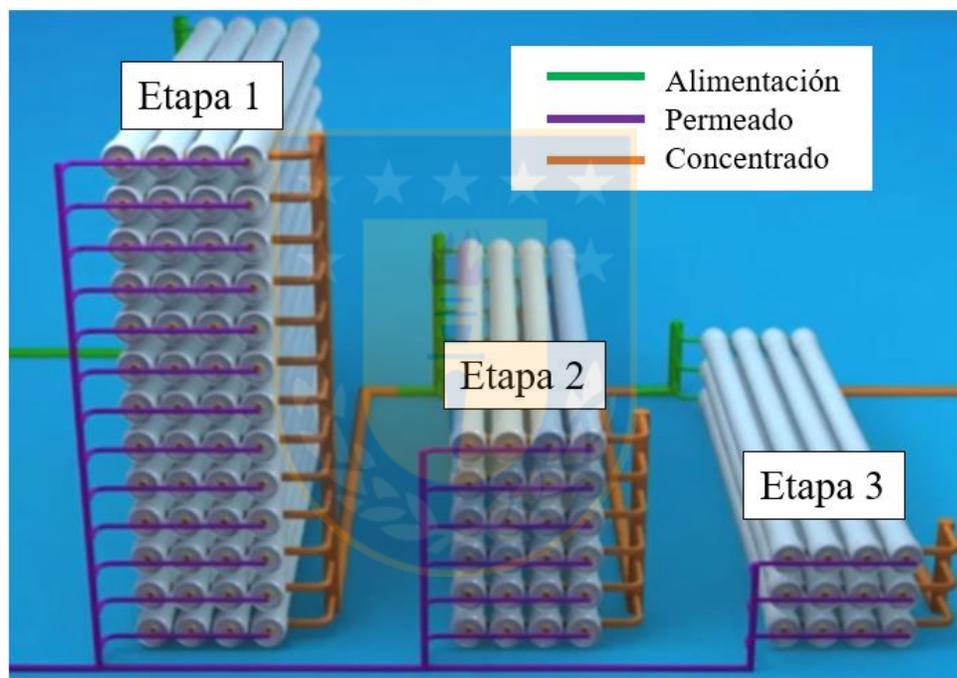


Figura 2.8 Sistema industrial de membranas de tres etapas (Sydney Water, 2013)

Para aumentar la eficiencia y vida útil de estos sistemas de nanofiltración, se efectúa el pretratamiento del afluente. Este proceso minimiza el ensuciamiento y la degradación de la membrana y optimiza la calidad del permeado, la recuperación y los costos de operación y mantenimiento. Es necesario en presencia de sales poco solubles como es el caso del drenaje ácido minero, pues permite limitar el ensuciamiento inorgánico. Las medidas de control de ensuciamiento van a depender de las características de la alimentación. En particular para el DAM, sería posible de controlar con la adición de anti-incrustantes y aumento de acidez. Posteriormente, se efectúa la

remoción de partículas coloidales mediante filtración por membranas o con un filtro *cartridge*. La microfiltración y ultrafiltración remueven la gran mayoría de la materia suspendida y, para el caso de la ultrafiltración, también los compuestos orgánicos disueltos según la masa molecular. El filtro *cartridge* con un tamaño de poro inferior a 10 μm es el mínimo recomendado para todo sistema de tratamiento por membranas. Mientras mejor sea el pretratamiento, menos recurrente será limpieza de las membranas y por ende el costo operacional. (Crittenden *et al.*, 2005)

2.4 Conclusiones

Se describió el drenaje ácido minero (DAM) y la nanofiltración (NF) como alternativa de mitigación. Se comentó la necesidad de incorporar un modelo de transporte iónico y de solvente que permita cuantificar y detectar los fenómenos que intervienen experimentalmente.



CAPÍTULO 3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Introducción

En primer lugar, se describe el procedimiento experimental y los implementos utilizados durante su ejecución. Posteriormente, se detalla el modelo de transporte iónico y de solvente junto con el fenómeno de la polarización de concentraciones, requeridos para interpretar correctamente los resultados experimentales.

3.2 Materiales

3.2.1 Muestra

Se disponen de 150 L de muestras de drenaje ácido provenientes del yacimiento de cobre de la División CODELCO Andina, ubicado en la zona central de Chile. Fueron ultrafiltradas con membrana cerámica de corte 0,10 μm (KeraSep, RhodiaOrelis, Francia) para remover los sólidos coloidales y simular las condiciones de una planta a escala industrial. La caracterización de la muestra utilizada se detalla en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Caracterización inicial de drenaje ácido para iones principales (Fuente: Elaboración propia)

Parámetro	Unidades	Concentración
Aluminio	mg/L	382.6
Calcio	mg/L	185.9
Cobre	mg/L	531.2
Hierro	mg/L	1.1
Magnesio	mg/L	368.4
Manganeso	mg/L	72.0
Zinc	mg/L	44.7
Sulfato	mg/L	4691.4
pH	-	3.5
Conductividad	$\mu\text{S/cm}$	5510.0
ORP	mV	381.9

3.2.2 Módulo de membrana e instrumentación

Los experimentos se efectuaron en un módulo de membrana plana NF (SEPA-CF, Sterlitech Corporation, WA, EE. UU.). Con el fin de simular las condiciones operacionales a gran escala, se utilizó un espaciador estándar que permaneció al interior del canal de alimentación de la membrana. En la Tabla 3.2, se detalla la geometría del espaciador utilizado a lo largo de los ensayos y la del canal del módulo, requeridas para calcular la turbulencia al interior del módulo.

Tabla 3.2 Geometría del espaciador y del canal del módulo (Fuente: Elaboración propia)

Características del espaciador		
Variable	Definición	Valor
h_{sp}	Altura del espaciador	$7.9 \cdot 10^{-4}$ [m]
d_f	Diámetro del filamento del espaciador	$4.0 \cdot 10^{-4}$ [m]
S_{vp}	Área específica del espaciador	10 160 [m ⁻¹]
l_m	Longitud de un lado del rombo del espaciador	$2.5 \cdot 10^{-3}$ [m]
\emptyset	Porosidad del espaciador	0.88 [-]
l_m/d_f	Razón característica del espaciador	6.4 [-]
α	Ángulo de ataque del flujo	90 [°]
β	Ángulo entre los filamentos que se cruzan	90 [°]

Características del canal del módulo		
Variable	Definición	Valor
d_h	Diámetro hidráulico	$9.2 \cdot 10^{-4}$ [m]
l	Largo del canal	$14.7 \cdot 10^{-2}$ [m]
w	Ancho del canal	$9.7 \cdot 10^{-2}$ [m]
A	Área activa de la membrana	$1.4 \cdot 10^{-2}$ [m ²]
h_c	Altura del canal (vacío)	$1.9 \cdot 10^{-3}$ [m]
h_{sh}	Altura de <i>shims</i>	$9.4 \cdot 10^{-4}$ [m]
A_t	Área transversal del canal	$9.4 \cdot 10^{-5}$ [m ²]

En este estudio, se utilizaron dos membranas de nanofiltración (NF90 y NF270, Dow, MI, EE. UU.) en el tratamiento de DAM (Tabla 3.3). 24 hrs. antes del experimento con DAM, la membrana fue preconditionada con agua desionizada. El preconditionamiento consistió en medir el flujo de permeado para un barrido de cuatro presiones: 10 (3 hrs.), 15 (1 hr.), 20 (1 hr.) y 25 bar (10 min).

Este procedimiento fue repetido hasta que la permeabilidad hidráulica no variara más de un 5 % respecto a la medición anterior (Lin *et al.*, 2006).

Tabla 3.3 Características de membranas
(Yang *et al.*, 2016, excepto punto isoelectrico de Aguiar *et al.*, 2016)

Membrana	NF90	NF270
Material	Poliamida aromática	Poliamida semi-aromática
Punto isoelectrico [-]	~5.0	~3.0
Rugosidad [nm]	142.8 ± 9.6	9.0 ± 4.2
Permeabilidad [L/m ² ·h·bar]	7.7	16.1
Radio de poros [nm]	0.3	0.4

El punto isoelectrico se define como el pH para el que la carga eléctrica de la membrana es nula y se espera que el rechazo sea mínimo debido a la ausencia de repulsión electrostática.

Durante los ensayos, el pH y la conductividad fueron analizados mediante un pH-metro portátil (HQ40D, Hach, CO, EE. UU.). Una vez finalizados los experimentos, la determinación de las concentraciones de sulfato se realizó mediante un espectrofotómetro (DR2800, Hach, CO, EE. UU.), con el método 8051, SulfaVer 4. Las concentraciones de cobre, aluminio, zinc, manganeso, magnesio, calcio y hierro fueron medidas con un espectrofotómetro de absorción atómica (AAAnalyst 400, Perkin Elmer, MA, EE. UU.) bajo el método 3111 B de los Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Además, la turbidez fue monitoreada periódicamente mediante un turbidímetro portátil (2100Q, Hach, CO, EE. UU.) en el ensayo de recirculación parcial para detectar la presencia de minerales en la solución.

El análisis cualitativo de ensuciamiento sobre la membrana se realizó con un microscopio óptico (Axio Lab.A1, Zeiss, Alemania) y la composición mineralógica de los precipitados se determinó con un difractor XRD (D4 Endeavor, Bruker axs, MA, EE. UU.) usando radiación de cobre. El análisis se realizó para ángulos 2θ entre 5-70° y la información fue procesada con el *software* Diffracplus EVA 2009. Las simulaciones hidrogeoquímicas se efectuaron con el *software* gratuito pHreeqc Interactive 3.3.5 (USGS, EE. UU.) usando la base de datos wateq4f.dat.

3.2.3 Montaje y programa experimental

El montaje experimental se describe según el diagrama de la Figura 3.1. La temperatura de la alimentación se controló a lo largo de cada experimento mediante un criostato (PolyScience, IL, EE. UU.) conectado al intercambiador de calor de un estanque de acero inoxidable de 15 L y fue monitoreada con un termómetro de mercurio a la salida del concentrado. La alimentación fue propulsada por una bomba (Hydra-Cell, Wanner Engineering, MN, EE. UU.) conectada a un controlador de frecuencia (Commander SK, Emerson, MO, EE. UU.) que permitió mantener la velocidad del flujo estable.

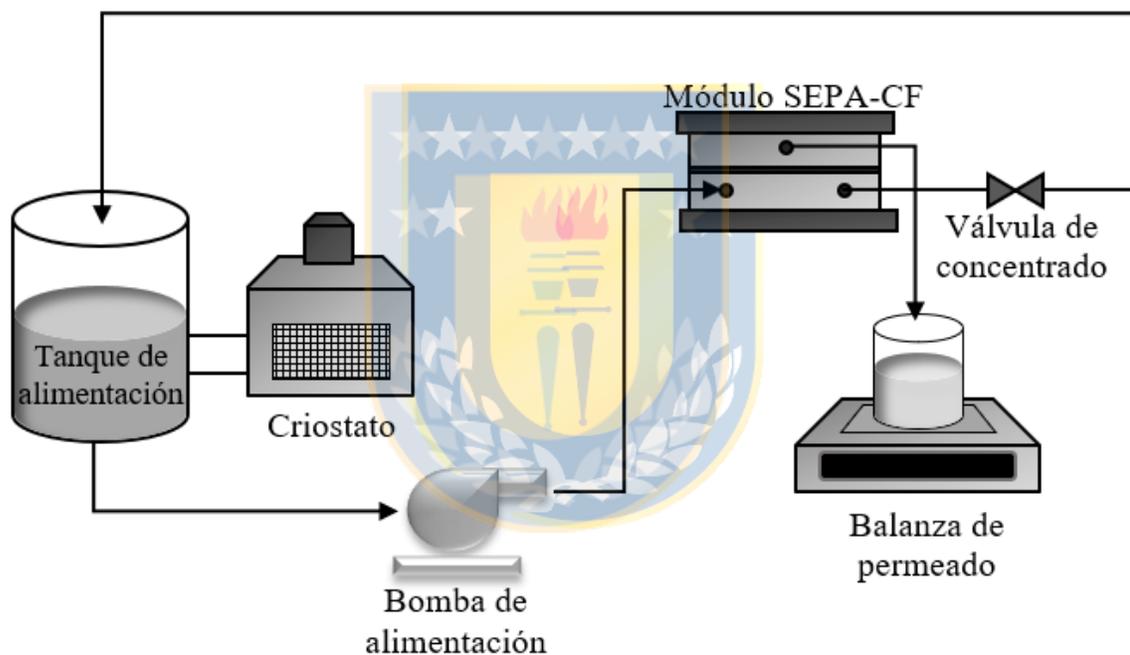


Figura 3.1 Esquema de montaje experimental (Fuente: Elaboración propia)

La alimentación ingresó al módulo de membrana plana donde ocurrió la separación de los flujos. A la salida del módulo de membrana, en el lado del concentrado, una válvula ajusta la presión al interior del módulo indicada por un manómetro. El permeado, por su parte, se acumuló en un recipiente sobre una balanza electrónica para monitorear su flujo.

En primer lugar, se operó a recirculación total, donde tanto el permeado y concentrado fueron devueltos al estanque, lo que permitió mantener la concentración de la alimentación constante para simular el ingreso de DAM a un sistema industrial. Se trabajó a tres temperaturas (6, 15 y 25 °C) con el fin de simular la variabilidad estacional de la zona cordillerana. Se evaluaron dos pH, el propio del DAM de 3.5 y un pH ajustado de 3.0 (con H₂SO₄) para estudiarlo como medida de pretratamiento. Se utilizaron ambas membranas (NF90 y NF270) a presiones de 10, 15 y 20 [bar] durante 1 hora cada una y solo 10 min a 25 [bar] para preservar el espaciador de permeado del equipo.

En segundo lugar, se operó a recirculación parcial donde el permeado se acumuló en otro recipiente aislado del sistema, provocando un aumento progresivo en la concentración de la alimentación (Figura 3.2). Esto se realizó con el fin de estimar la potencial recuperación del sistema industrial y detectar las probables fuentes de ensuciamiento a la salida del sistema de membranas. Se seleccionó la membrana de mejor rendimiento en los ensayos precedentes y se operó sin ajuste de acidez para caracterizar los minerales propios del DAM. La presión aplicada se mantuvo constante a 15 bar, considerada como la presión óptima de operación (Vargas, 2016), se analizaron dos temperaturas (6 y 25 °C) y se prolongó hasta que el decaimiento de flujo de permeado alcanzara el ~85 % (Tabla 3.4).

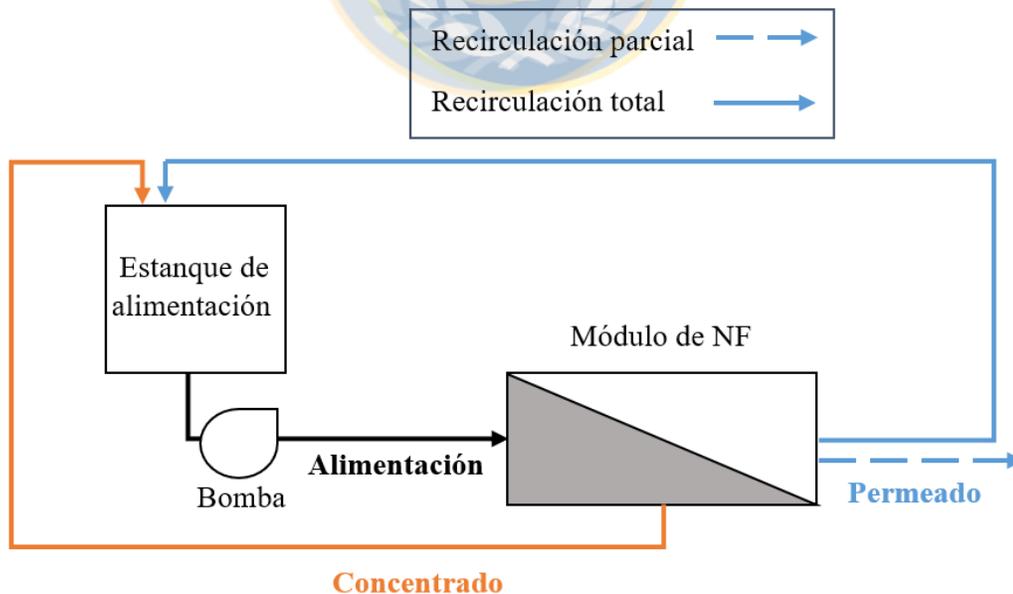


Figura 3.2 Recirculación total y recirculación parcial (Fuente: Elaboración propia)

Tabla 3.4 Procedimiento experimental ejecutado (Fuente: Elaboración propia)

pH	Temp. [°C]	Recirc. total		Recirc. parcial
		NF90	NF270	NF270
3.0 (ajustado)	6	✓	✓	-
	15	✓	✓	-
	25	✓	✓	-
3.5 (original)	6	-	-	✓
	15	✓	✓	-
	25	-	-	✓

3.3 Teoría

3.3.1 Modelo para flujo de permeado y rechazo de iones

Descripción del modelo

El modelo de transporte de soluto y de solvente a través de la membrana NF desarrollado integra los modelos de Spiegler-Kedem (SK) (Spiegler y Kedem, 1966) para representar la membrana, y de película (Schäfer *et al.*, 2005), para representar la capa de polarización de concentraciones. El modelo SK es un modelo de caja negra, donde la membrana no se caracteriza según sus propiedades estructurales y carga (Hoek y Volodomyr, 2013). Es un modelo semi-empírico, útil tanto en el diseño ingenieril de plantas de NF como para propósitos de investigación. En el modelo SK, los flujos de soluto y solvente están relacionados por un término de transporte denominado coeficiente de reflexión σ que representa la selectividad de una membrana.

El flujo de permeado de la membrana J_v [m/s], determinado por las propiedades de la membrana y de las condiciones operacionales, se expresa según la relación:

$$J_v = L_p \cdot (\Delta P - \Delta \pi_m), \quad (3.1)$$

donde ΔP es la presión transmembrana aplicada en el sistema [bar] y L_p es la permeabilidad hidráulica de la membrana [m/(s·bar)]. Esta relación supone que no hay pérdida de presión hidráulica debido al flujo a través de la capa de polarización, por lo que el modelo no sería válido para el caso de formación de una capa de ensuciamiento sobre la membrana, que genere resistencia adicional al flujo.

$\Delta\pi_m$ corresponde a la presión osmótica ejercida por la solución en la cercanía de la membrana [bar] que se obtiene según la ecuación de Van't Hoff:

$$\Delta\pi_m = R \cdot T \cdot \sum_i (C_{m,i} - C_{p,i}), \quad (3.2)$$

siendo R la constante de gases ideales [(m³·bar) / (mol·K)], T la temperatura de la alimentación [K], $C_{p,i}$ [mol/ m³] la concentración del permeado y $C_{m,i}$ [mol/ m³] la concentración molar de la alimentación en la cercanía de la membrana del soluto “i”.

Reemplazando la Ec. 3.2 en la Ec. 3.1 se obtiene la siguiente ecuación de flujo de permeado:

$$J_v = L_p \cdot \left[\Delta P - R \cdot T \cdot \sum_i (C_{m,i} - C_{p,i}) \right]. \quad (3.3)$$

Por otro lado, el flujo de soluto $J_{S,i}$ [mol/(m²·s)] viene dado por:

$$J_{S,i} = \underbrace{-\overline{P_{S,i}} \cdot \frac{dC_i}{dx}}_{\text{Difusión}} + \underbrace{J_v \cdot (1 - \sigma_i) \cdot C_i}_{\text{Convección}}, \quad (3.4)$$

donde $\overline{P_{S,i}}$ [m²/s] es la permeabilidad iónica local de la membrana definida como el flujo iónico por unidad de fuerza impulsora, σ_i [-] es el coeficiente de reflexión del soluto “i” y dC_i/dx es la tasa de cambio de la concentración del soluto “i” a lo largo del espesor de la membrana [mol/ m³].

Asumiendo flujo estacionario, se tiene que $J_{s,i} = J_v \cdot C_{p,i}$. Reemplazando la ecuación en la Ec. 3.3 y factorizando por J_v , se tiene:

$$\overline{P_{S,i}} \cdot \frac{dC_i}{dx} = J_v \cdot [(1 - \sigma_i) \cdot C_i - C_{p,i}] \quad (3.5)$$

Al integrar $C_i(x)$ entre $x = 0$ ($C_i = C_{m,i}$) y $x = \Delta x$ ($C_i = C_{p,i}$), con Δx el grosor de la membrana (Figura 3.3), se tiene:

$$\int_{C_{m,i}}^{C_{p,i}} \frac{dC_i}{(1 - \sigma_i) \cdot C_i - C_{p,i}} = \frac{J_v}{\overline{P_{S,i}}} \int_0^{\Delta x} dx, \quad (3.6)$$

luego, se obtiene la relación:

$$\frac{1}{1 - \sigma_i} \cdot \ln \left[\frac{(1 - \sigma_i) \cdot C_{p,i} - C_{p,i}}{(1 - \sigma_i) \cdot C_{m,i} - C_{p,i}} \right] = \frac{J_v \cdot \Delta x}{\overline{P_{S,i}}}, \quad (3.7)$$

aplicando función exponencial a ambos lados:

$$\frac{C_{p,i} - (1 - \sigma_i) \cdot C_{m,i}}{C_{p,i} \cdot \sigma_i} = \exp \left[\frac{-J_v \cdot \Delta x \cdot (1 - \sigma_i)}{\overline{P_{S,i}}} \right] \quad (3.8)$$

y factorizando por la concentración del permeado $C_{p,i}$:

$$C_{p,i} \cdot \left[1 - \sigma_i \cdot \exp \left(\frac{-J_v \cdot \Delta x \cdot (1 - \sigma_i)}{\overline{P_{S,i}}} \right) \right] = (1 - \sigma_i) \cdot C_{m,i} \quad (3.9)$$

Finalmente, se obtiene la ecuación que relaciona $C_{p,i}$, asumiendo $\overline{P_{S,i}}/\Delta x = P_{S,i}$, con el flujo de permeado J_v :

$$C_{p,i} = C_{m,i} \cdot \left[\frac{1 - \sigma_i}{1 - \sigma_i \cdot \exp\left(\frac{-(1 - \sigma_i) \cdot J_v}{P_{S,i}}\right)} \right] \quad (3.10)$$

$C_{m,i}$ en las ecuaciones de flujo (Ec. 3.3) y de concentraciones de permeado (Ec. 3.10) se determina tomando en consideración el efecto de la polarización de concentraciones que resulta en una elevada concentración de soluto en la superficie de la membrana $C_{m,i}$ en comparación a la concentración de la solución original $C_{b,i}$ (Schäfer *et al.*, 2005).

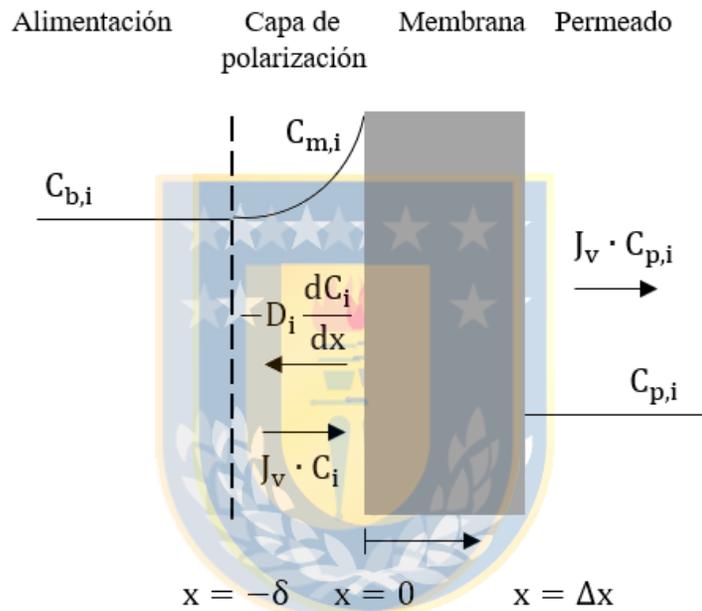


Figura 3.3 Diagrama de membrana de NF (Fuente: Elaboración propia)

Para ello se utiliza el conocido modelo de película, el cual se basa en el balance de masa de soluto en la capa límite entre el flujo de soluto debido a la convección $J_v \cdot C_i$ y la difusión contraria $-D_i \cdot dC_i/dx$:

$$J_v \cdot C_i + D_i \cdot \frac{dC_i}{dx} = J_v \cdot C_{p,i} \quad (3.11)$$

donde D_i es la difusividad de un ion "i". Integrando para las condiciones de borde: desde $C_i = C_{b,i}$ en $x = -\delta$ (espesor de la capa límite) hasta $C_i = C_{m,i}$ en $x = 0$, se tiene:

$$\frac{C_{m,i} - C_{p,i}}{C_{b,i} - C_{p,i}} = \exp\left(\frac{J_v \cdot \delta}{D_i}\right). \quad (3.12)$$

La solución simultánea de las Ecs. (3.3), (3.10) y (3.12) permite obtener el flujo de permeado y las concentraciones en el permeado en función de las concentraciones afluentes y la presión transmembrana aplicada.

Solución del modelo

El modelo de transporte de permeado y soluto constituye un sistema altamente acoplado por lo que su solución es compleja, y para facilitarla, resulta conveniente desacoplarlas introduciendo algunas modificaciones.

La ecuación del flujo se desacopla de las concentraciones del permeado introduciendo el parámetro coeficiente de reflexión de conductividad σ_{cond} en la ecuación de flujo y eliminando de la expresión de presión osmótica las concentraciones en el permeado. En el caso de osmosis inversa, las concentraciones $C_{p,i}$ son despreciables y no se requiere considerar este parámetro, sin embargo, en el caso de nanofiltración, para iones monovalentes las concentraciones $C_{p,i}$ pueden ser significativas, y particularmente en el caso de drenaje ácido la concentración $C_{p,i}$ del protón, requiriéndose σ_{cond} para ajustar la ecuación de flujo de permeado, obteniéndose:

$$J_v = L_p \cdot \left[\Delta P - \sigma_{\text{cond}} \cdot RT \cdot \sum_i C_{m,i} \right]. \quad (3.13)$$

En el caso de DAM, compuesto fundamentalmente por iones divalentes, se tienen que $C_{m,i} \gg C_{p,i}$ y $C_{b,i} \gg C_{p,i}$, por lo que la Ec. 3.12 puede simplificarse a:

$$\frac{C_{m,i}}{C_{b,i}} \approx \exp\left(\frac{J_v}{k_i}\right), \quad (3.14)$$

donde k_i es el coeficiente de transferencia de masa. La razón anterior se conoce también como el coeficiente de polarización CP_i de cada ion.

Al reemplazar la Ec. 3.14 en las Ecs. 3.10 y 3.13 se obtiene el modelo de flujo y concentraciones de permeado simplificado en función de la presión transmembrana y las concentraciones afluentes:

$$J_v = L_p \cdot \left[\Delta P - \sigma_{\text{cond}} \cdot RT \cdot \sum_i C_{b,i} \cdot \exp\left(\frac{J_v}{k_i}\right) \right], \quad (3.15)$$

$$C_{p,i} = C_{b,i} \cdot \exp\left(\frac{J_v}{k_i}\right) \cdot \left[\frac{1 - \sigma_i}{1 - \sigma_i \cdot \exp\left(\frac{-(1 - \sigma_i) \cdot J_v}{P_{S,i}}\right)} \right]. \quad (3.16)$$

La solución del modelo involucra primero el cálculo iterativo de J_v con la Ec. 3.15, y luego, el cálculo de las concentraciones en el rechazo (Ec. 3.16).

Parametrización del modelo

A su vez, para la parametrización del modelo se obtiene primero L_p de la pendiente de la recta J_v vs ΔP en ensayos con agua desionizada justo después de realizarse el lavado hidráulico de la membrana. L_p se obtiene experimentalmente a una temperatura, y luego se puede utilizar las Ecs. 4.1 y 4.2 para extrapolar L_p a otros valores de temperaturas. El coeficiente de reflexión de la conductividad σ_{cond} se obtiene ajustando la curva de rechazo observado de conductividad vs J_v .

Por último, los parámetros σ_i [-] y $P_{S,i}$ [m/s] se determinan de los datos experimentales de concentración de permeado $C_{p,i}$ como función de los flujos de permeado J_v , obtenidos a las presiones estudiadas de 10, 15, 20 y 25 [bar]. Los parámetros ajustados σ_i y $P_{S,i}$ son aquellos que minimizan la raíz cuadrada del error cuadrático medio ε_i entre la medición experimental $C_{p,i}^{\text{exp}}$ y lo calculado por el modelo $C_{p,i}^{\text{calc}}$.

$$\epsilon_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{p,i}^{calc} - C_{p,i}^{exp})^2}{n}}, \quad (3.17)$$

donde $n = 4$ corresponde a la cantidad de datos experimentales disponibles: $C_{p,i}^{exp}$ a 10, 15, 20 y 25 [bar]. Las dos ecuaciones presentadas anteriormente son la base del modelo de transporte de solvente y de transporte iónico, respectivamente, el cual se describe en el diagrama siguiente:

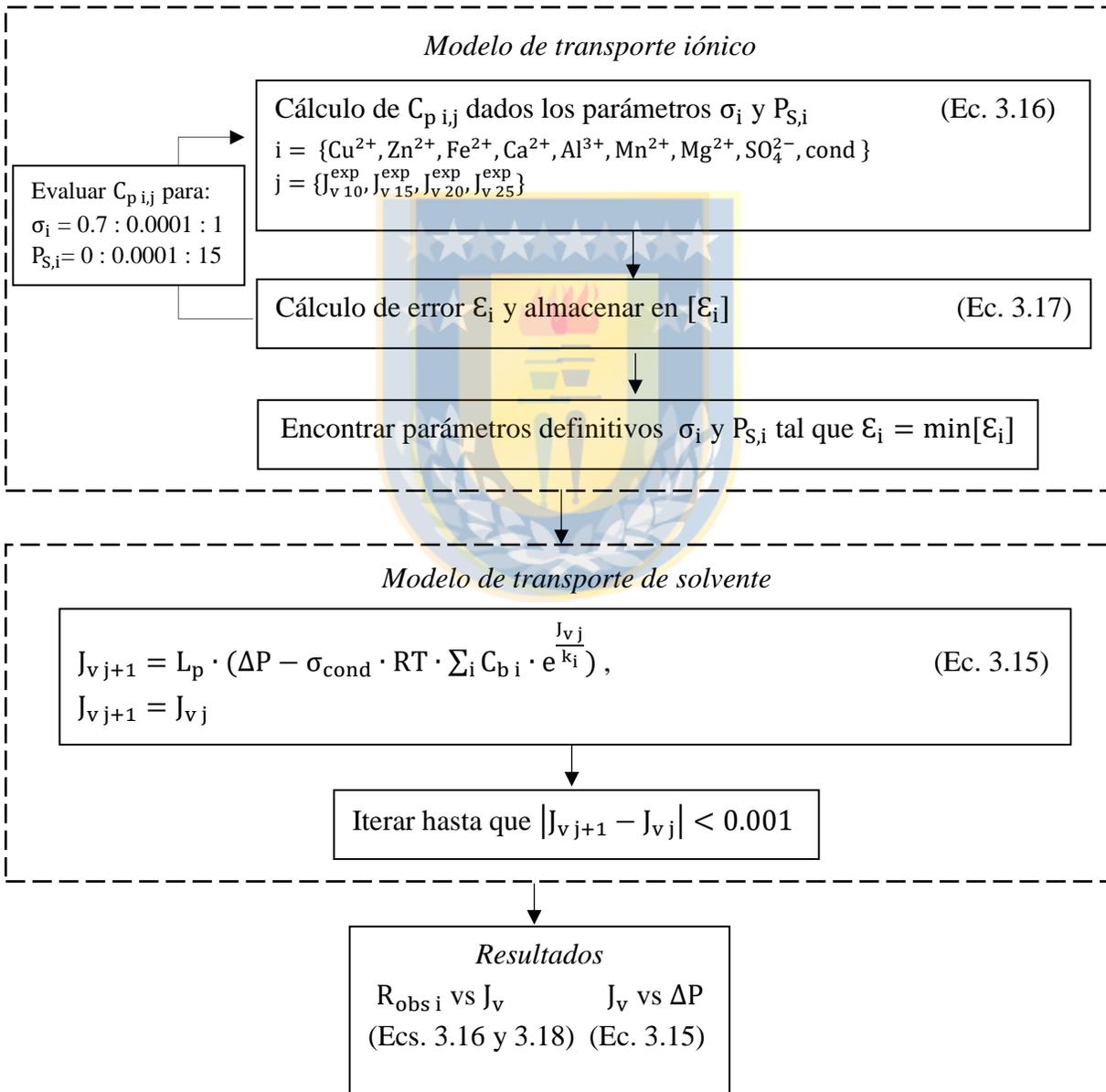


Figura 3.4 Diagrama del modelo de transporte realizado a distintas temperaturas y pH
(Fuente: Elaboración propia)

El rechazo observado $R_{obs,i}$ de un ion “i” para una membrana se define por las concentraciones en la alimentación $C_{b,i}$ y en el permeado $C_{p,i}$:

$$R_{obs,i} = 1 - \frac{C_{p,i}}{C_{b,i}}. \quad (3.18)$$

El coeficiente de transferencia de masa k_i puede ser calculado con el número adimensional de Sherwood Sh [-] que depende del número de Reynolds Re [-] y del número de Schmidt Sc [-].

Por un lado, para conocer el adimensional de Reynolds Re debe tomarse en consideración la geometría del canal y del espaciador. Para un espaciador cuya relación “largo del polígono y diámetro de filamento” es $l_m/d_f = 6$, de ángulo interior $\beta = 90^\circ$ y de ángulo de ataque de flujo $\alpha = 90^\circ$, se tiene (Koutsou *et al.*, 2009):

$$Sh_i = 0.14 \cdot Re^{0.64} \cdot Sc_i^{0.42} = \frac{k_i \cdot d_h}{D}, \quad (3.19)$$

siendo d_h el diámetro hidráulico del canal [m] y D la difusividad de la solución obtenida a partir de un promedio ponderado de las difusividades D_i de cada ion “i” de acuerdo con las concentraciones molares (Le Gouellec y Elimelech, 2002). El diámetro hidráulico del canal [m] que se obtiene de la ecuación siguiente (Schock y Miquel, 1987):

$$d_h = \frac{4 \cdot \emptyset}{[(2/h_{sp}) + (1 - \emptyset) \cdot S_{vp}]}, \quad (3.20)$$

donde h_{sp} es la altura del espaciador, S_{vp} es la superficie específica y \emptyset es la porosidad del espaciador que se calculan según (Da Costa *et al.*, 1994)

$$S_{vp} = \frac{4}{d_f}, \quad (3.21)$$

donde d_f es el diámetro del filamento del espaciador. Por su parte, la porosidad del espaciador \emptyset se estima según la relación:

$$\emptyset = 1 - \frac{\pi \cdot d_f^2}{2 \cdot l_m \cdot h_{sp} \cdot \sin\beta}, \quad (3.22)$$

siendo l_m la longitud de un polígono del espaciador. El número de Reynolds se obtiene de la ecuación:

$$Re = \frac{u \cdot d_h \cdot \rho}{\mu}, \quad (3.23)$$

donde μ es la viscosidad del efluente [$\text{kg/m}\cdot\text{s}$], ρ es la densidad del efluente [kg/m^3], u es la velocidad del flujo cruzado [m/s], estimada según la relación:

$$u = \frac{Q}{\emptyset \cdot A_t}, \quad (3.24)$$

donde Q es el caudal de la alimentación y A_t es el área transversal del canal sin espaciador. La velocidad u de 0.35 [m/s], constante durante todos los ensayos efectuados, es representativa de una operación típica de una planta de membranas cuyo rango varía entre 0.1 y 1.0 [m/s]. Los adimensionales de Reynolds obtenidos según las temperaturas evaluadas fueron de $Re_{25^\circ\text{C}} = 370$, $Re_{15^\circ\text{C}} = 290$ y $Re_{6^\circ\text{C}} = 220$.

Por otro lado, para conocer el número adimensional de Schmidt se debe considerar la ecuación siguiente:

$$Sc_i = \frac{\mu}{\rho \cdot D_i}, \quad (3.25)$$

donde D_i es la difusividad de un cierto ion “i” [m^2/s] que se resume en la tabla siguiente:

Tabla 3.5 Difusividades ionicas a dilución infinita (Lide, 2004)

Especie	D _{25 °C} [m ² /s]
SO ₄ ²⁻	1.07 · 10 ⁻⁹
Al ³⁺	5.41 · 10 ⁻¹⁰
Ca ²⁺	7.92 · 10 ⁻¹⁰
Cu ²⁺	7.14 · 10 ⁻¹⁰
Fe ³⁺	6.04 · 10 ⁻¹⁰
Mg ²⁺	7.06 · 10 ⁻¹⁰
Mn ²⁺	7.12 · 10 ⁻¹⁰
Zn ²⁺	7.03 · 10 ⁻¹⁰
H ⁺	9.31 · 10 ⁻⁹

La corrección por temperatura para la difusividad se obtiene de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$D_T = D_{25\text{ }^\circ\text{C}} \cdot \frac{\mu_{25\text{ }^\circ\text{C}}}{\mu_T} \cdot \frac{T}{25\text{ }^\circ\text{C}}, \tag{3.26}$$

donde μ_T son las viscosidades dinámicas de agua [kg/(m·s)].



3.3.2 Análisis geoquímico

Para poder evaluar la precipitación de sales sobre la superficie de la membrana y por consiguiente el potencial de ensuciamiento, el índice de saturación del sulfato de calcio fue determinado para la alimentación.

$$\text{Sat}_{\text{m,CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{C}_{\text{m,Ca}^{2+}}] \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{C}_{\text{m,SO}_4^{2-}}]}{K_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}, \tag{3.27}$$

donde γ_i corresponde al coeficiente de actividad de la relación Truesdell-Jones, $K_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ es el coeficiente de solubilidad del yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{C}_{\text{m,Ca}^{2+}}]$ y $[\text{C}_{\text{m,SO}_4^{2-}}]$ las concentraciones molares en la cercanía de la membrana.

3.3.3 Resistencia por ensuciamiento

El concepto de resistencia en serie se utilizó para evaluar el lavado químico. La resistencia total (R_{tot}) se dividió en resistencia de la membrana (R_{mem}), resistencia por ensuciamiento físicamente reversible (R_{f-rev}) y resistencia por ensuciamiento físicamente irreversible ($R_{f-irrev}$). A su vez, la resistencia por ensuciamiento físicamente irreversible ($R_{f-irrev}$) se dividió en resistencia por ensuciamiento químicamente reversible (R_{q-rev}) y resistencia por ensuciamiento irreversible (R_{irrev}). (Andrade *et al.*, 2017a)

$$R_{tot} = R_{mem} + R_{f-rev} + R_{f-irrev} , \quad (3.28)$$

$$R_{f-irrev} = R_{q-rev} + R_{irrev} . \quad (3.29)$$

Basado en la permeabilidad hidráulica de la membrana virgen, la resistencia intrínseca a la filtración se calcula según:

$$R_{mem} = \frac{\Delta P}{J_{virg} \cdot \mu} , \quad (3.30)$$

donde J_{virg} corresponde al flujo de permeado de la membrana nueva con agua desionizada. La resistencia total se obtiene de:

$$R_{tot} = \frac{\Delta P - \sigma_{cond} \cdot \Delta \pi_m}{J_{ef} \cdot \mu} , \quad (3.31)$$

siendo J_{ef} es flujo de permeado con DAM. La resistencia por ensuciamiento físicamente irreversible se obtiene del flujo 30 min después del lavado:

$$R_{f-irrev} = \frac{P}{J_{lav-f} \cdot \mu} - R_{mem} , \quad (3.32)$$

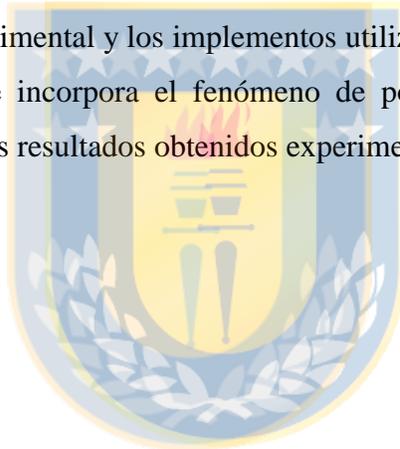
donde J_{lav-f} es el flujo de permeado con agua desionizada tras el lavado hidráulico. A partir del flujo de permeado tras el lavado químico con ácido clorhídrico HCl, la resistencia por ensuciamiento irreversible se obtiene:

$$R_{irrev} = \frac{P}{J_{lav-q} \cdot \mu} - R_{mem} , \quad (3.33)$$

siendo J_{lav-q} el flujo de permeado con agua desionizada tras el lavado químico.

3.4 Conclusiones

Se describió el programa experimental y los implementos utilizados durante su ejecución, además del modelo de transporte que incorpora el fenómeno de polarización de concentraciones. A continuación, se presentarán los resultados obtenidos experimentalmente.



CAPÍTULO 4 RESULTADOS

4.1 Introducción

Los principales resultados del estudio de nanofiltración de drenaje ácido minero son presentados en este capítulo. Inicialmente, se describen y discuten los efectos de la acidez y temperatura en el rendimiento de la nanofiltración durante ensayos de recirculación total. Posteriormente, se analiza la potencial recuperación de los ensayos a recirculación parcial y los fenómenos que intervienen.

4.2 Recirculación total

4.2.1 Efecto de pH

Se evaluaron dos pH, el propio del DAM de 3.5 y un pH ajustado de 3.0 para estudiarlo como medida de pretratamiento. Para evaluar la pertinencia de esta medida se realizó primero un análisis de especiación química utilizando pHreeqc al ingresar la composición de DAM de la Tabla 3.1. Los DAM se caracterizan por ser soluciones inestables químicamente, poseyendo un potencial intrínseco de ensuciamiento. Esta inestabilidad se debe a la formación de minerales secundarios por oxidación e hidrólisis de cationes disueltos (e.g. Fe^{2+} , Mn^{2+}), hidrólisis de cationes disueltos (e.g., Fe^{3+} , Al^{3+}), reacción del DAM con minerales amortiguantes de acidez o aguas alcalinas, y evapo-concentración (Lottermoser, 2007). La formación de minerales secundarios puede ser lenta, y continuar por mucho tiempo después de ocurrido el proceso que dio origen a la sobresaturación. Particularmente, esta muestra almacenada experimentó la disminución paulatina de aluminio disuelto.

De acuerdo con las simulaciones de pHreeqc para la muestra de DAM, el ajuste de acidez contribuye a reducir el potencial de precipitación de hidróxidos de aluminio, no obstante, no lo elimina ya que la Jurbanita permanece sobresaturada y el SiO_2 no es sensible a cambios de pH. El hierro también está sobresaturado, sin embargo, su concentración no es significativa, al igual que el silicio. Se consideraron como fases posibles, aquellas que comúnmente se encuentran en

sistemas impactados por DAM (Lottermoser, 2007). Así, la condición de sobresaturación del DAM podría contribuir al ensuciamiento de las membranas por scaling y depositación de partículas coloidales, que es necesario considerar. Por otro lado, la disminución de pH no afecta la solubilidad del yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (McCool *et al.*, 2010) que se mantiene subsaturado (Tabla 4.1). Si bien reducir aún más el pH a 2.5 eliminaría la sobresaturación de especies de Al, las membranas toleran en operación continua un pH mínimo de 3.0.

Tabla 4.1 Efecto de pH sobre solubilidad de minerales (Fuente: Elaboración propia)

Mineral	Fórmula	log (Sat)	
		pH = 3.0	pH = 3.5
Alunita	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	-0.56	2.43
Caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	-4.40	-1.42
Pirofilita	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-2.60	0.38
Diaspora	$\text{AlO}(\text{OH})$	-2.29	-0.80
Basaluminita	$\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$	-8.60	-3.62
Jurbanita	$\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$	0.70	1.20
Cuarzo	SiO_2	0.87	0.87
Ferrita cúprica	CuFe_2O_4	-3.38	0.62
Goetita	$\text{FeO}(\text{OH})$	0.78	2.28
Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-0.40	-0.40

De la Figura 4.1 se desprende que el flujo de permeado aumenta de forma lineal con la presión transmembrana ΔP para ambas membranas a los dos pH. Dado que la polarización de concentraciones aumenta exponencialmente con el flujo de permeado (Ec. 3.14), una mayor presión transmembrana incrementa este fenómeno y por ende la presión osmótica (Ec. 3.2), ocasionando un leve achatamiento a presiones elevadas. La membrana NF90 presenta menores flujos que la membrana NF270, lo que se debe esencialmente a la menor permeabilidad hidráulica L_p de la primera. Se puede observar que el ajuste de pH no tiene un efecto considerable sobre el flujo de permeado para ambas membranas.

Por su parte, el modelo de flujos de permeado (Ec. 3.15) que incorpora el fenómeno de la polarización de concentraciones, entrega una buena estimación de la evolución del flujo a las distintas presiones estudiadas. Sin embargo, a 25 [bar] ocurre una leve sobreestimación de los valores experimentales, lo que podría deberse al ensuciamiento de las membranas durante el ensayo.

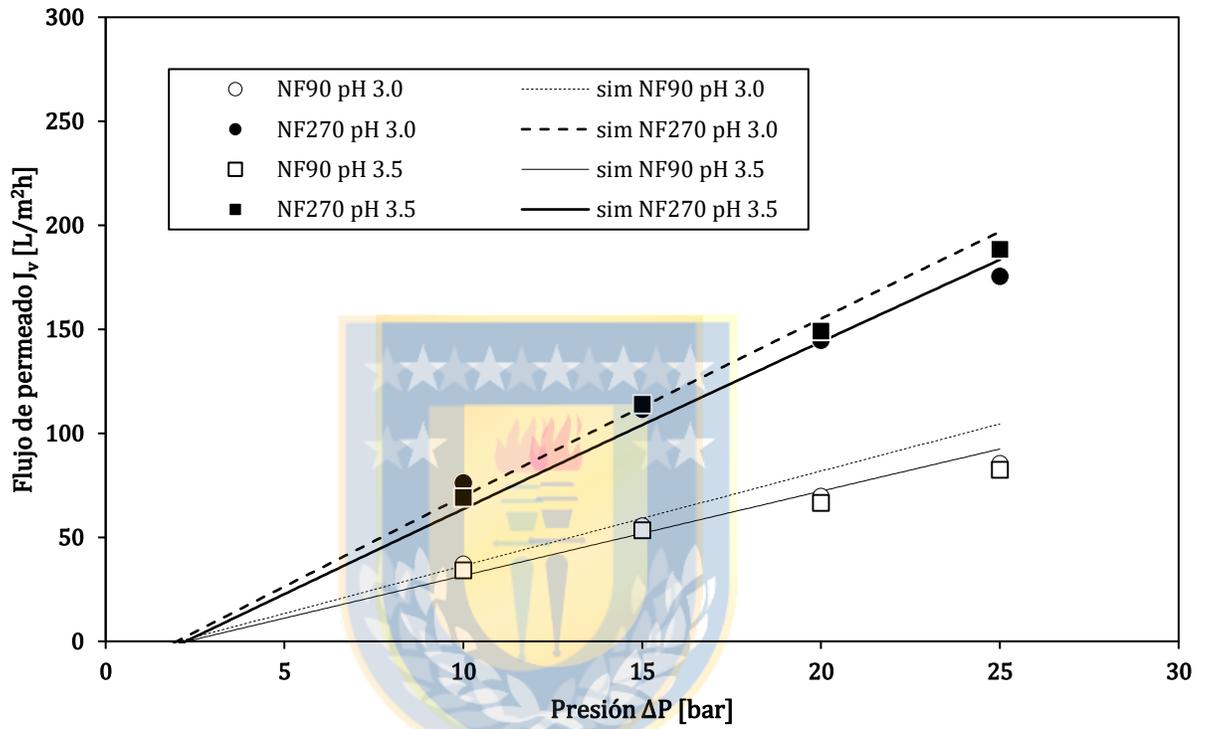


Figura 4.1 Flujos de permeado con DAM para ambas membranas a pH = 3.0 y 3.5 a 15 °C

(Fuente: Elaboración propia)

De las Figuras 4.2, 4.3 y 4.4, se observa que ambas membranas remueven el 99 % de los metales (excepto calcio) y de sulfato bajo las dos condiciones de pH. Estos elevados niveles de rechazo para la NF de DAM concuerdan con investigaciones precedentes (Rieger *et al.*, 2009; Al-Zoubi *et al.* 2010), lo que confirma la idoneidad de esta tecnología en el tratamiento de efluentes mineros. El modelo calibrado de rechazos representa acertadamente la variación de prácticamente todos los rechazos iónicos en función del flujo de permeado para ambas membranas. De acuerdo con las gráficas, los rechazos observados evolucionan en forma logarítmica: aumentan considerablemente a valores bajos de flujo de permeado J_v , pero a mayores flujos los índices de rechazo observado se

estabilizan. Además, se observa que los rechazos modelados para algunos iones aumentan con el flujo hasta alcanzar un *peak* donde el efecto de la polarización de concentraciones comienza a inducir una leve disminución de los rechazos (Ec. 3.16).

Según la Tabla 4.2, la permeabilidad iónica $P_{s,i}$ es significativamente inferior para la NF90 en comparación a la membrana NF270 para todos los iones, lo que se debe a que la NF90 es una membrana más densa que esta última (Tabla 3.3). Por su parte, el coeficiente de reflexión σ_i para casi todos los iones es cercano a uno en ambos casos, lo que indica que el transporte iónico se efectúa predominantemente mediante difusión y que el aporte convectivo, es decir, debido al gradiente de presiones, es prácticamente nulo (Ec. 3.4), al igual que en una membrana de osmosis inversa.

Tabla 4.2 Parámetros calibrados de rechazos para ambos pH y las dos membranas a 15 °C

(Fuente: Elaboración propia)

			Cu^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Ca^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cond.
pH 3.0	NF90	σ_i	0.9990	0.9993	0.9614	0.9943	0.9999	0.9998	0.9993	0.9999	0.9599
		$P_{s,i}$	0.0500	0.0520	0.0010	0.0010	0.0010	0.0270	0.0370	0.0030	1.838
	NF270	σ_i	0.9986	0.9999	0.9655	0.9507	0.9999	0.9999	0.9998	0.9988	0.9364
		$P_{s,i}$	0.5620	0.4690	3.2010	7.0660	0.5690	0.3530	0.0770	1.3220	10.568
pH 3.5	NF90	σ_i	0.9984	0.9986	0.9816	0.9961	0.9999	0.9980	0.9990	0.9999	0.9797
		$P_{s,i}$	0.0070	0.0010	0.8360	0.0010	0.0010	0.0010	0.0080	0.0010	0.8120
	NF270	σ_i	0.9981	0.9997	0.9999	0.9957	0.9999	0.9989	0.9997	0.9998	0.9782
		$P_{s,i}$	0.534	0.4610	0.0010	0.2670	0.1370	0.2690	0.0530	0.2630	2.5680

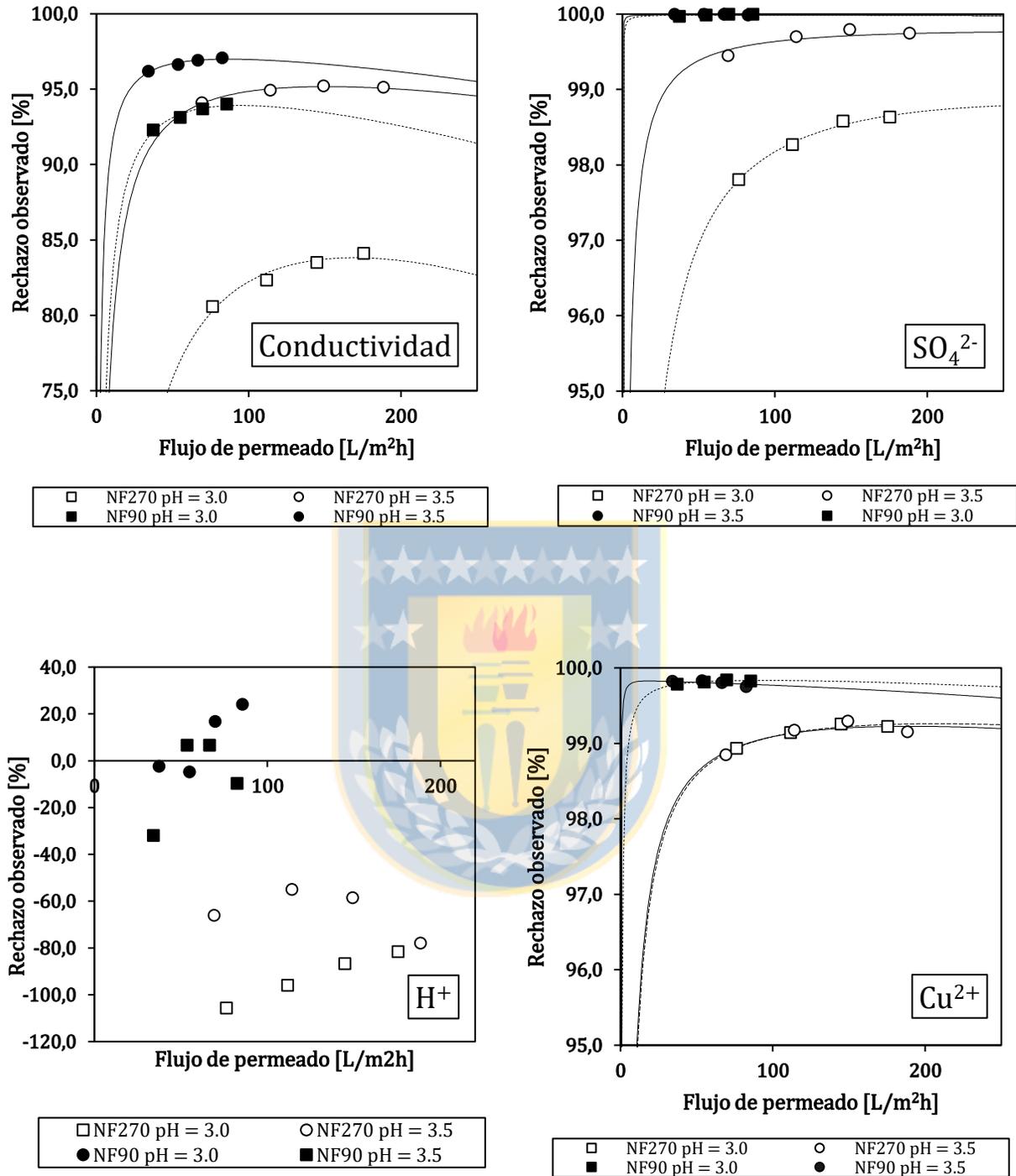


Figura 4.2 Rechazos observados totales, SO_4^{2-} , H^+ y Cu^{2+} a $pH = 3.0$ y $pH = 3.5$

(Fuente: Elaboración propia)

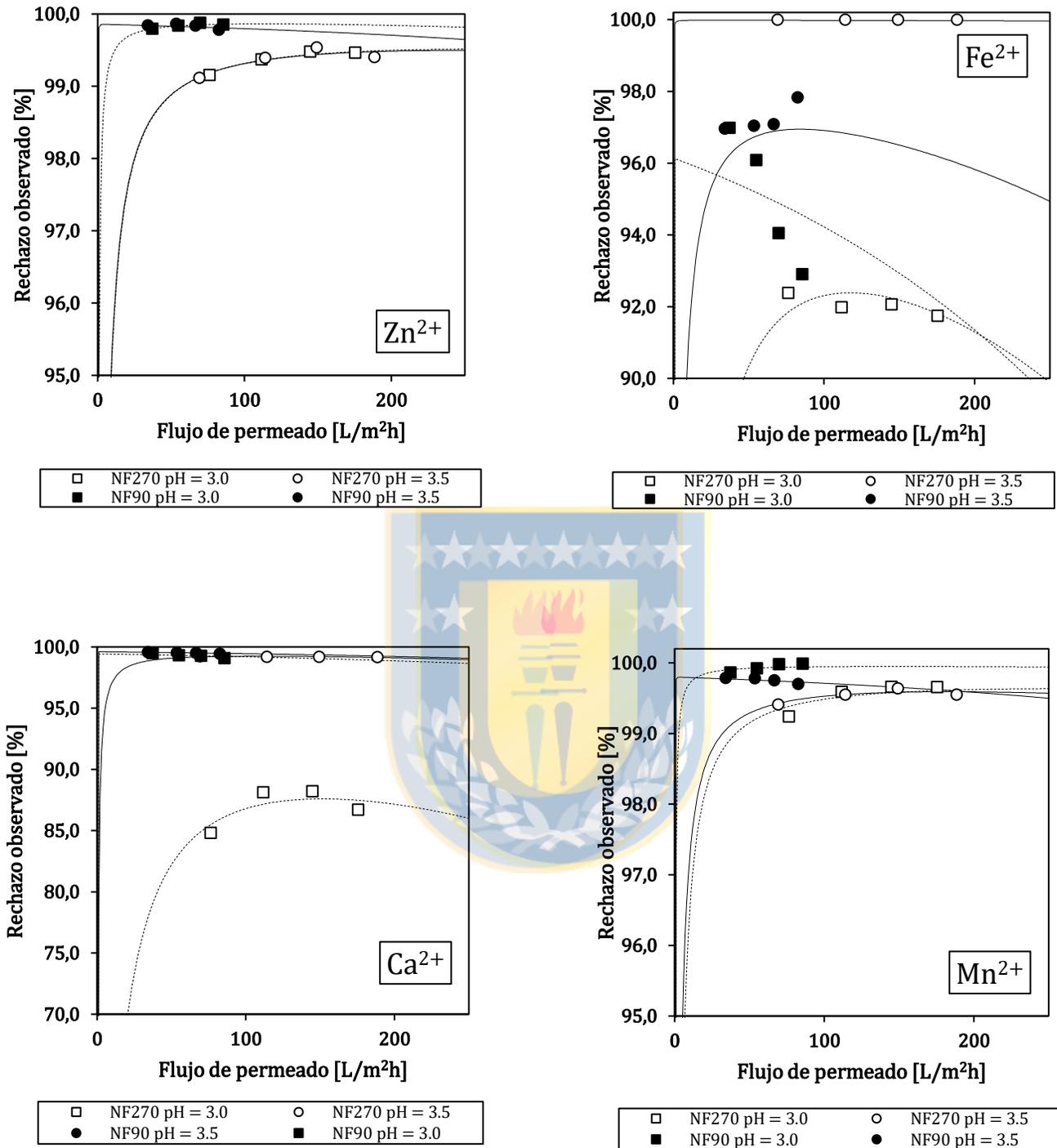


Figura 4.3 Rechazos observados de Zn²⁺, Fe²⁺, Ca²⁺ y Mn²⁺ a pH = 3.0 y pH = 3.5

(Fuente: Elaboración propia)

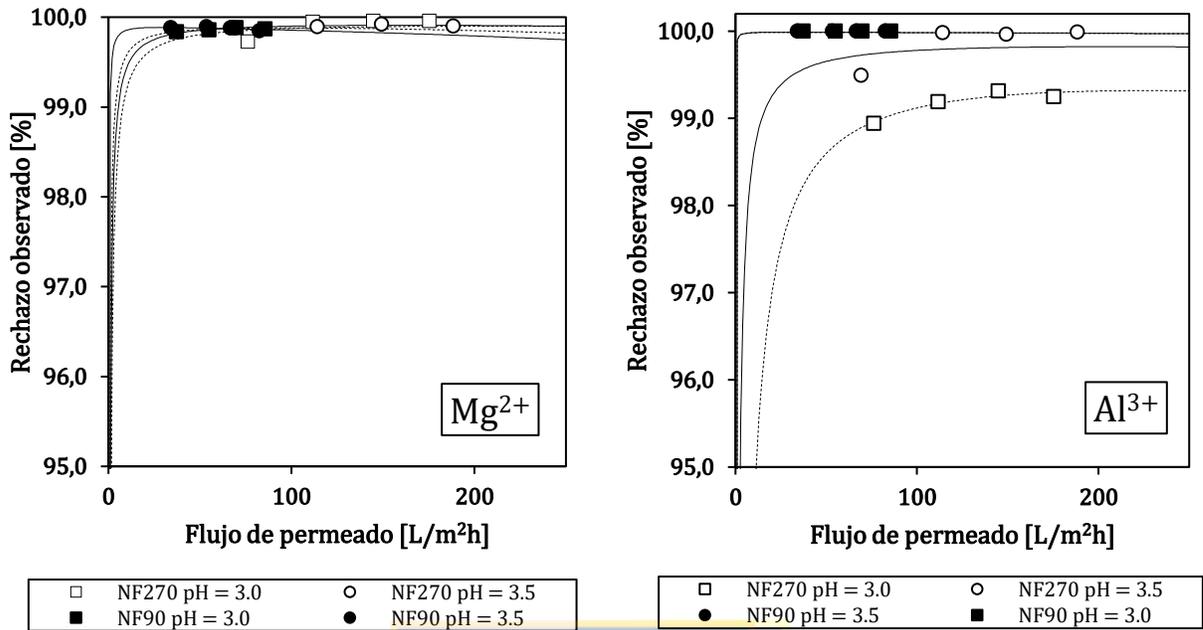


Figura 4.4 Rechazos observados de Mg^{2+} y Al^{3+} a $pH = 3.0$ y $pH = 3.5$
(Fuente: Elaboración propia)

Se desprende que la variación de pH afecta muy levemente el rendimiento de ambas membranas. La NF270 sufre una disminución de rechazos (Aluminio, calcio y sulfato principalmente) al ajustarse el pH a 3.0. Esto debido a que este pH coincide con el punto isoelectrico de la membrana, acidez para la cual se alcanza el mínimo rechazo iónico a causa de la ausencia de repulsión electrostática (Luo *et al.*, 2013). Debido a su punto isoelectrico de 4.5, la membrana NF90 está más cargada positivamente a pH 3.0 que a pH 3.5, lo que explica la leve disminución de la permeabilidad iónica $P_{S,i}$ de los cationes, mientras que el rechazo de sulfato se mantiene invariable.

El flujo de permeado a 10 [bar] de la membrana nueva, después del lavado hidráulico y después del lavado químico es representado por la Figura 4.5. De la gráfica se desprende que, tras los ensayos con DAM y a pesar de haber efectuado el lavado hidráulico, ocurre una pérdida de permeabilidad de ~10 % para ambas membranas a los dos pH. En base a los resultados del estudio de eficiencias de lavado tras NF de DAM efectuado por Andrade *et al.* (2017b), se optó por un lavado químico con ácido clorhídrico HCl. Posterior al lavado químico (Tabla A.1), se recupera la totalidad de la permeabilidad para la membrana NF270 y, en gran medida, la de la membrana NF90.

Esta leve mayor eficiencia del lavado químico de la NF270 por sobre la NF90 podría deberse a la mayor rugosidad de esta última que favorece la adhesión de partículas (Tabla 3.3). Se observa que en el corto plazo la disminución de pH de 0.5 no tiene un efecto significativo en la limitación del ensuciamiento de la membrana pues el decaimiento de permeabilidad hidráulica ocurre de similar forma para pH = 3.0 y pH = 3.5.

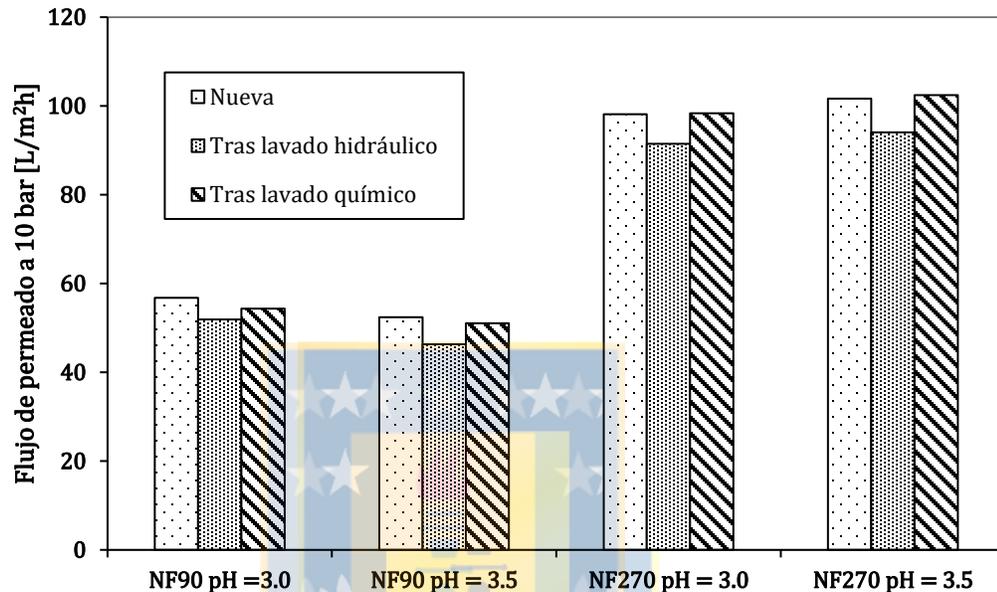


Figura 4.5 Eficiencia de lavados hidráulicos y químicos (Fuente: Elaboración propia)

Sin embargo, si bien el ajuste de pH no se traduce en una disminución del grado de ensuciamiento en el corto plazo, la gráfica de la Figura 4.6 indica que los niveles de aluminio acumulados por ambas membranas son superiores cuando el DAM tiene pH = 3.5. Esta acumulación se acentúa a medida que aumenta la presión y por ende el fenómeno de polarización de concentraciones en el tiempo.

Considerando que las demás concentraciones iónicas permanecen constantes a lo largo de cada ensayo, el aluminio sería el responsable de la resistencia físicamente irreversible indicada en la figura anterior. Se concluye que una fuente importante de ensuciamiento a la entrada de un sistema industrial de NF de DAM sería el aluminio, información que concuerda con lo reportado por Hydranautics para aguas salobres, donde las principales fuentes de ensuciamiento en los módulos ubicados al inicio de una planta de NF corresponden a hidróxidos de aluminio. Por este motivo, en

el largo plazo, la disminución de acidez como medida de pretratamiento contribuiría a limitar la magnitud del ensuciamiento.

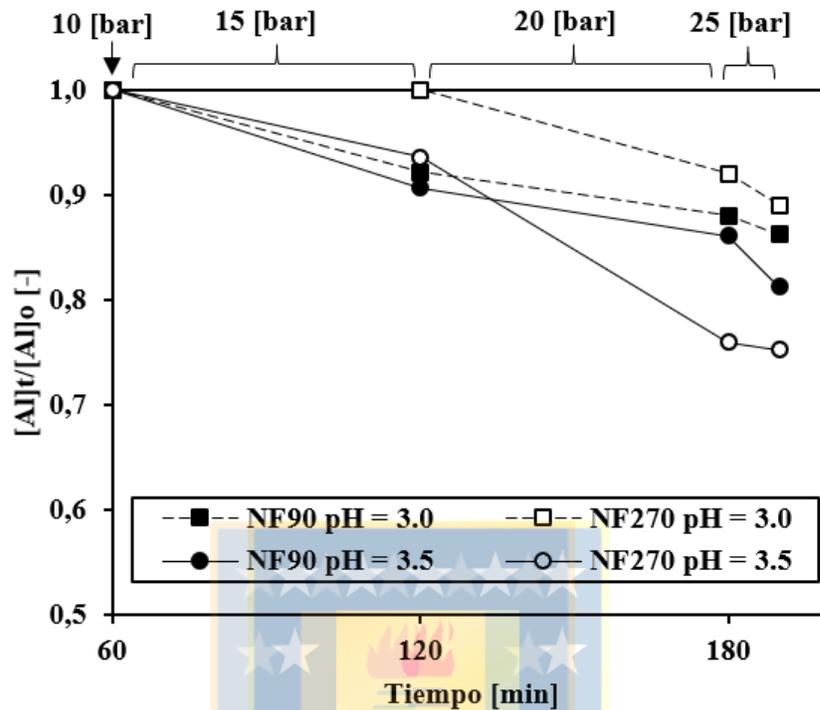


Figura 4.6 Variación de niveles de Aluminio en la alimentación en el tiempo
(Fuente: Elaboración propia)

4.2.2 Efecto de la temperatura

La Figura 4.7 muestra las permeabilidades hidráulicas de las membranas obtenidas con agua desionizada previo a los ensayos con DAM en función de la temperatura. Se observa que un aumento de la temperatura de alimentación induce un incremento considerable en la permeabilidad hidráulica de las dos membranas NF90 y NF270. La permeabilidad hidráulica L_p de ambas se duplica al pasar de 6 °C a 25 °C. Este aumento de la permeabilidad se debe a la dilatación de los poros de la membrana y a la disminución de la viscosidad de la alimentación que facilita su paso (Kestin *et al.*, 1978). La variación de permeabilidad hidráulica ocurre en concordancia a lo predicho por el modelo de corrección térmica para membranas Filmtec propuesto por Dow descrito en las Ecs. 4.1 y 4.2 (Manual técnico de Dow, 2011).

$$L_{p T} = L_{p 25^{\circ}\text{C}} \cdot \exp \left[3020 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273 + T} \right) \right]; T \leq 25^{\circ}\text{C} \quad (4.1)$$

$$L_{p T} = L_{p 25^{\circ}\text{C}} \cdot \exp \left[2640 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273 + T} \right) \right]; T \geq 25^{\circ}\text{C} \quad (4.2)$$

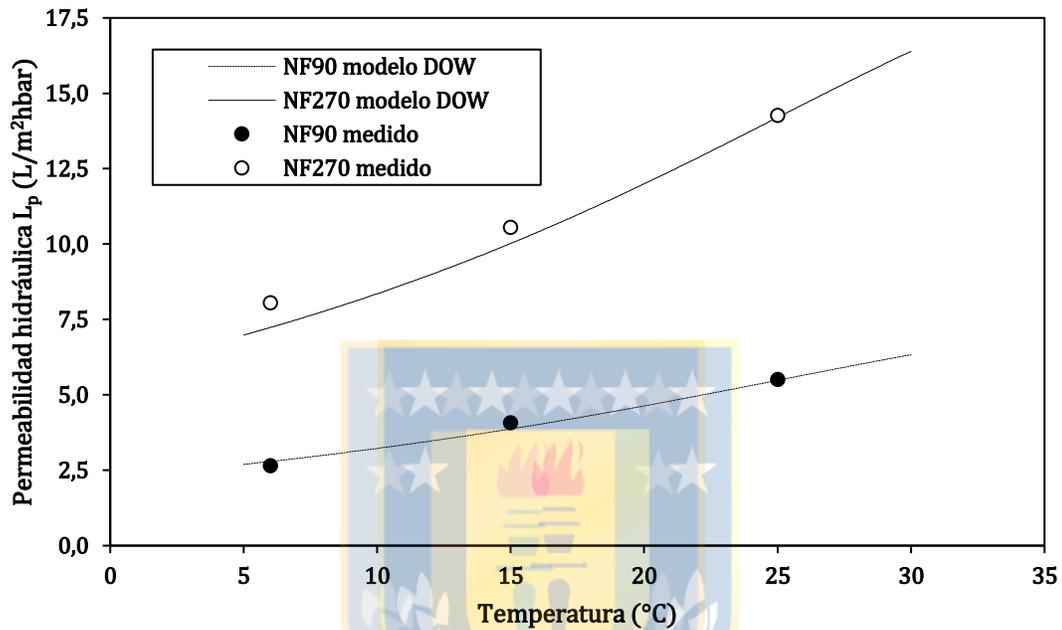


Figura 4.7 Permeabilidad hidráulica L_p según la temperatura (Fuente: Elaboración propia)

La Figura 4.8 indica la evolución del flujo de permeado J_v en función de la presión transmembrana ΔP para ambas membranas a las tres temperaturas evaluadas. Nuevamente, se observa que existe una relación lineal entre J_v y ΔP y que los flujos obtenidos por la membrana NF270 son significativamente mayores a los de la NF90 para las tres temperaturas. El flujo de permeado J_v aumenta con la temperatura debido al aumento de la permeabilidad hidráulica L_p y esta tendencia se conserva para todas las presiones transmembranas ΔP en ambas membranas.

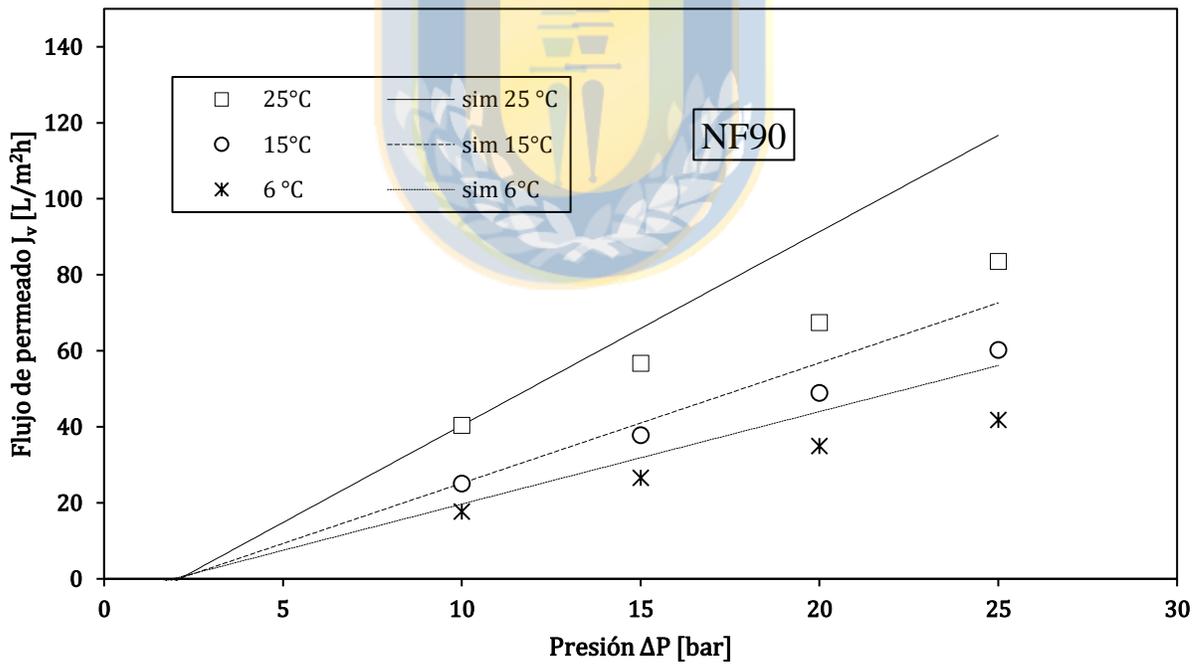
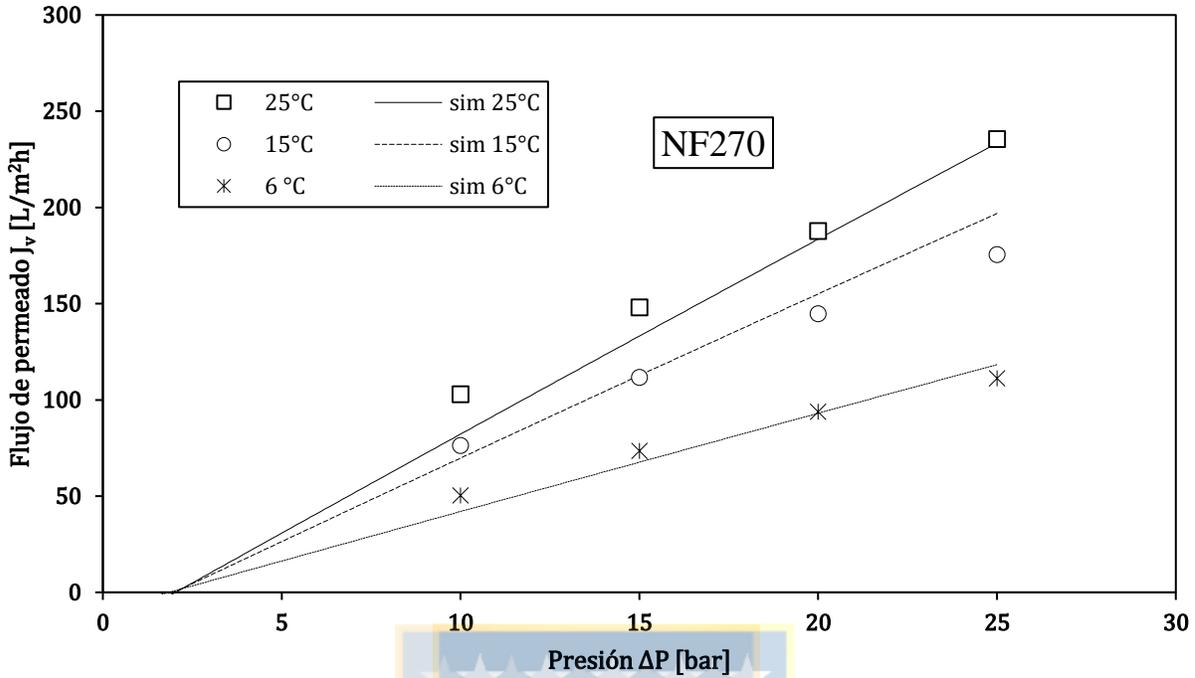


Figura 4.8 Modelo de flujos de permeado al nanofiltrar DAM (Fuente: Elaboración propia)

Se observa que el modelo de flujos de permeado representa relativamente bien la evolución lineal del flujo de permeado J_v según la presión transmembrana ΔP para las tres temperaturas evaluadas en la membrana NF270. Sin embargo, el modelo sobreestima el flujo de permeado de la membrana NF90, lo que se debe a que la permeabilidad hidráulica L_p utilizada en el modelo es superior a la intrínseca de la membrana durante el ensayo realizado con DAM. Esto debido a que la NF90 es una membrana más rugosa que la NF270 y, por ende, sufrió un ensuciamiento más notorio que la NF270 una vez finalizado el ensayo con DAM. El lavado hidráulico, efectuado con el fin de obtener la permeabilidad hidráulica L_p de la membrana NF90, fue más significativo ocasionando un aumento de la permeabilidad hidráulica L_p respecto al valor intrínseco durante el ensayo con DAM. Esta hipótesis se corrobora con el modelo de resistencias de ambas membranas a las temperaturas evaluadas de la Figura 4.9 que demuestra la elevada resistencia físicamente reversible de la NF90 en comparación a la NF270.

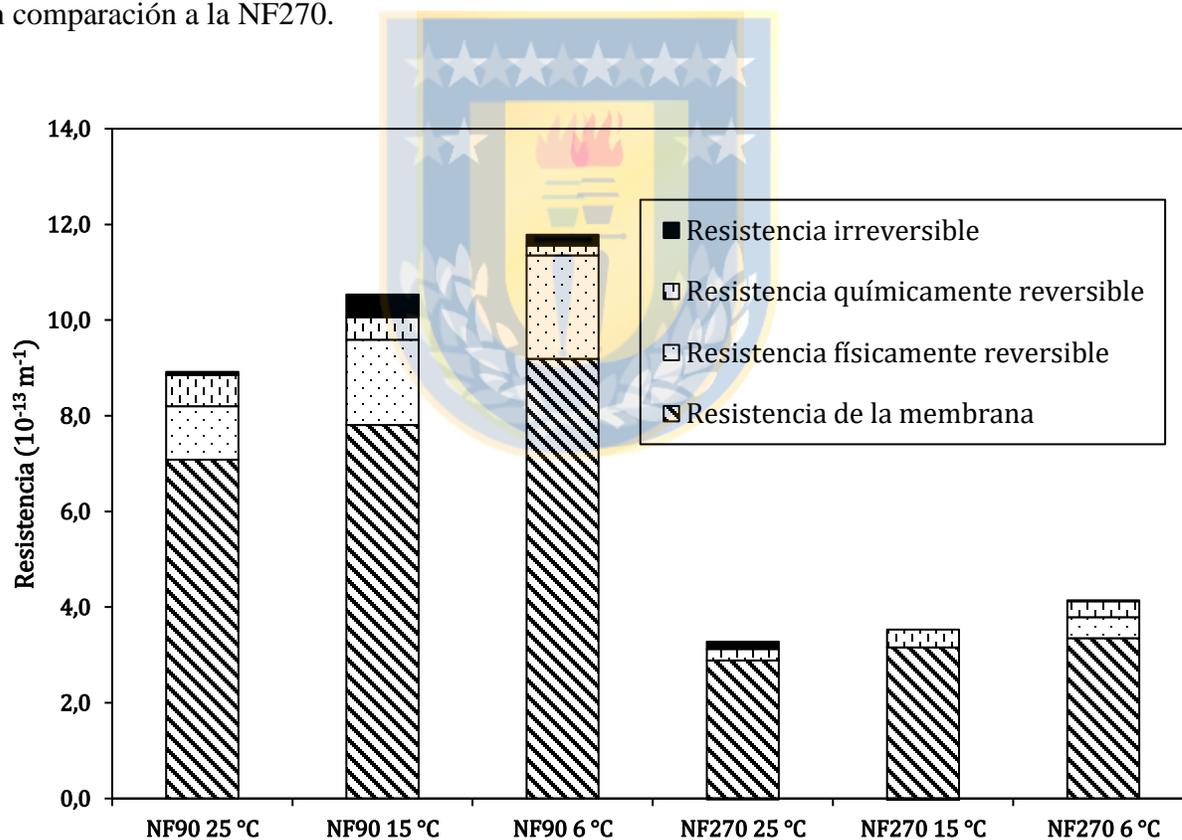


Figura 4.9 Resistencias a la filtración para ambas membranas a pH = 3.0

(Fuente: Elaboración propia)

De las Figuras 4.10, 4.11 y 4.12 se desprende que el rechazo de ambas membranas para todos los iones divalentes es muy elevado. Esto se explica principalmente por el mecanismo de impedimento estérico (Al-Zoubi *et al.*, 2010) en que los tamaños de poro son pequeños al compararlos a los iones analizados. A pesar del amplio rango de temperaturas estudiadas, los rechazos observados no cambian significativamente, a diferencia de la permeabilidad hidráulica L_p que sufre cambios importantes.

Para el caso de los rechazos de iones totales, sulfato y protones, a medida que aumenta la temperatura, aumenta la permeabilidad iónica $P_{S,i}$ de ambas membranas (Tabla 4.3). Por otro lado, según muestran las Figuras 4.10, 4.11 y 4.12, los rechazos observados de cationes divalentes aumentan con la temperatura para ambas membranas. Las temperaturas elevadas aumentan la difusión D_i (El-Abd *et al.*, 1975) y disminuyen la viscosidad de la solución μ_i (Kestin *et al.*, 1978), lo que se traduce en una menor polarización de concentraciones CP_i en comparación a temperaturas más bajas (Otero-Fernández *et al.*, 2017). Para flujos mayores J_v , los iones totales y sulfato también alcanzarán esta condición según lo proyectado por el modelo. Esta tendencia es más notoria para la membrana NF270 que alcanza mayores flujos de permeado J_v y por ende CP_i más elevados.

Análogo a la subsección anterior, se observa que los rechazos modelados aumentan con el flujo hasta alcanzar un *peak* donde el efecto de la polarización de concentraciones comienza a inducir una leve disminución de los rechazos (Ec. 3.16). Esta disminución de rechazos observados pasa a ser más importante a menores temperaturas debido a que el coeficiente de transferencia de masa k_i disminuye junto con la temperatura, incrementando así el coeficiente de polarización de concentraciones CP_i .

Tabla 4.3 Parámetros calibrados para ambas membranas a las tres temperaturas y pH 3.0

(Fuente: Elaboración propia)

			Cu^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Ca^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cond.
NF90	25	σ_i	0.9972	0.9975	0.9653	0.9897	0.9939	0.9971	0.9983	0.9967	0.9463
		$P_{S,i}$	0.0190	0.0180	0.0100	0.1280	0.0100	0.0080	0.0010	0.1280	2.396
	15	σ_i	0.9972	0.9981	0.9364	0.9530	0.9934	0.9969	0.9982	0.9997	0.9444
		$P_{S,i}$	0.0730	0.0800	0.0010	1.1330	0.0010	0.0680	0.0450	0.1340	1.474
	6	σ_i	0.9965	0.9970	0.9147	0.9327	0.9929	0.9962	0.9977	0.9981	0.9436
		$P_{S,i}$	0.0350	0.0320	0.0010	0.0010	0.0970	0.0360	0.0220	0.0590	0.9000
NF270	25	σ_i	0.9976	0.9990	0.9677	0.9826	0.9976	0.9991	0.9999	0.9974	0.9399
		$P_{S,i}$	0.2740	0.2610	2.0000	7.3190	0.3630	0.1670	0.0200	1.4190	13.416
	15	σ_i	0.9986	0.9999	0.9655	0.9507	0.9999	0.9999	0.9998	0.9988	0.9364
		$P_{S,i}$	0.5620	0.469	3.201	7.066	0.569	0.353	0.077	1.322	10.568
	6	σ_i	0.9929	0.9951	0.9389	0.9438	0.9944	0.9991	0.9999	0.9922	0.9142
		$P_{S,i}$	0.3660	0.346	1.513	9.140	0.237	0.388	0.084	0.689	6.099

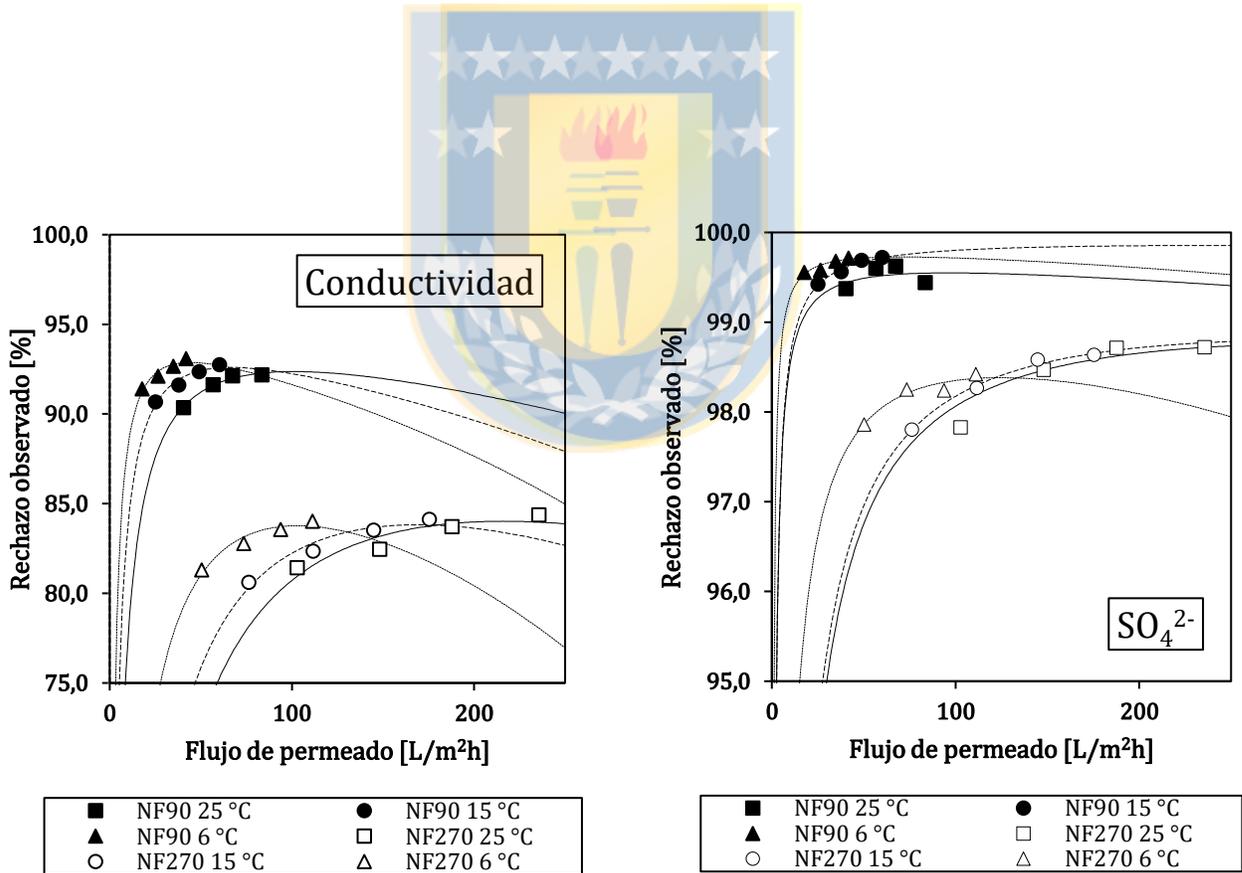


Figura 4.10 Rechazos observados totales y SO_4^{2-} a 6 °C, 15 °C y 25 °C

(Fuente: Elaboración propia)

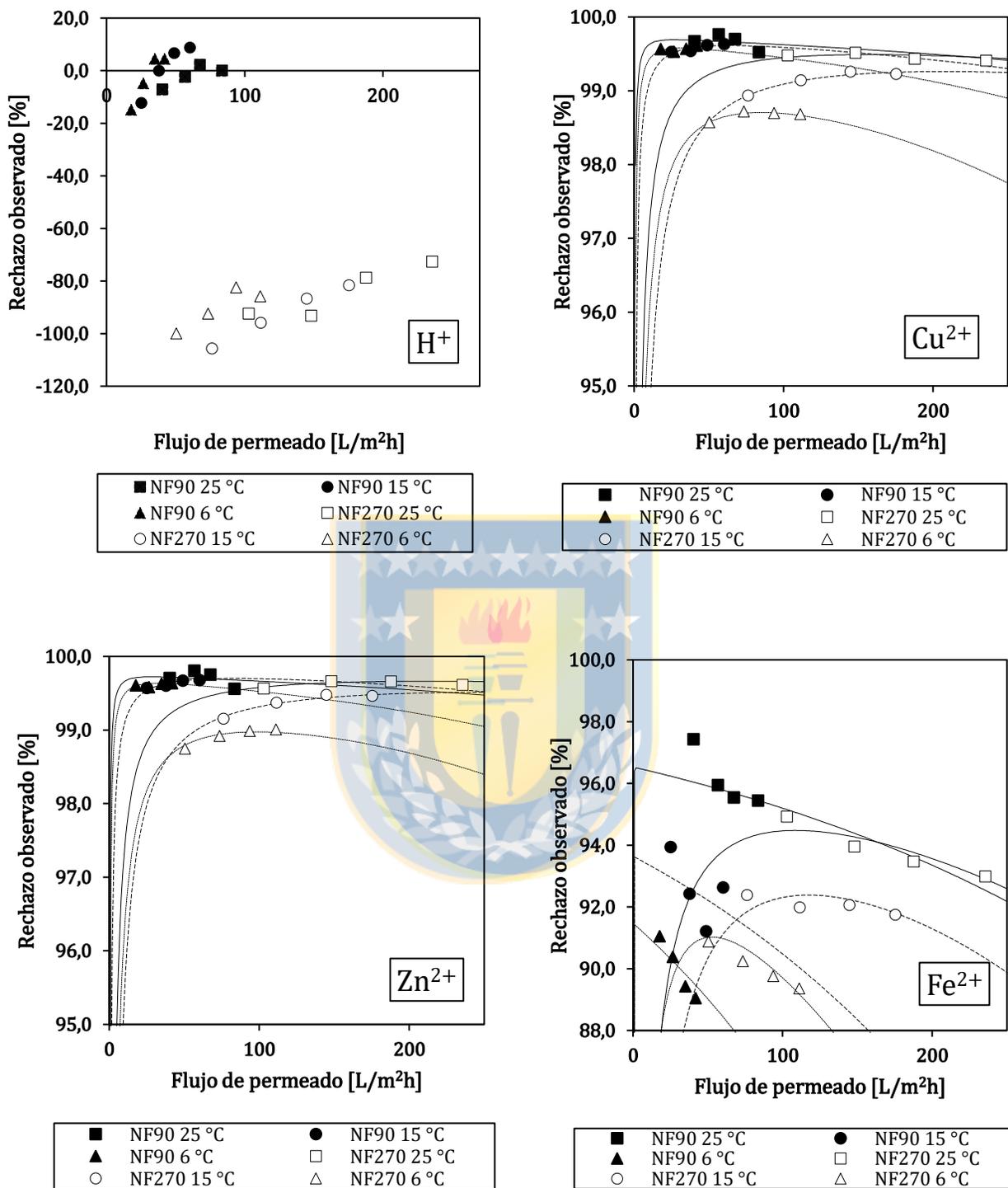


Figura 4.11 Rechazos observados de H⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ y Fe²⁺ a 6°C, 15°C y 25°C

(Fuente: Elaboración propia)

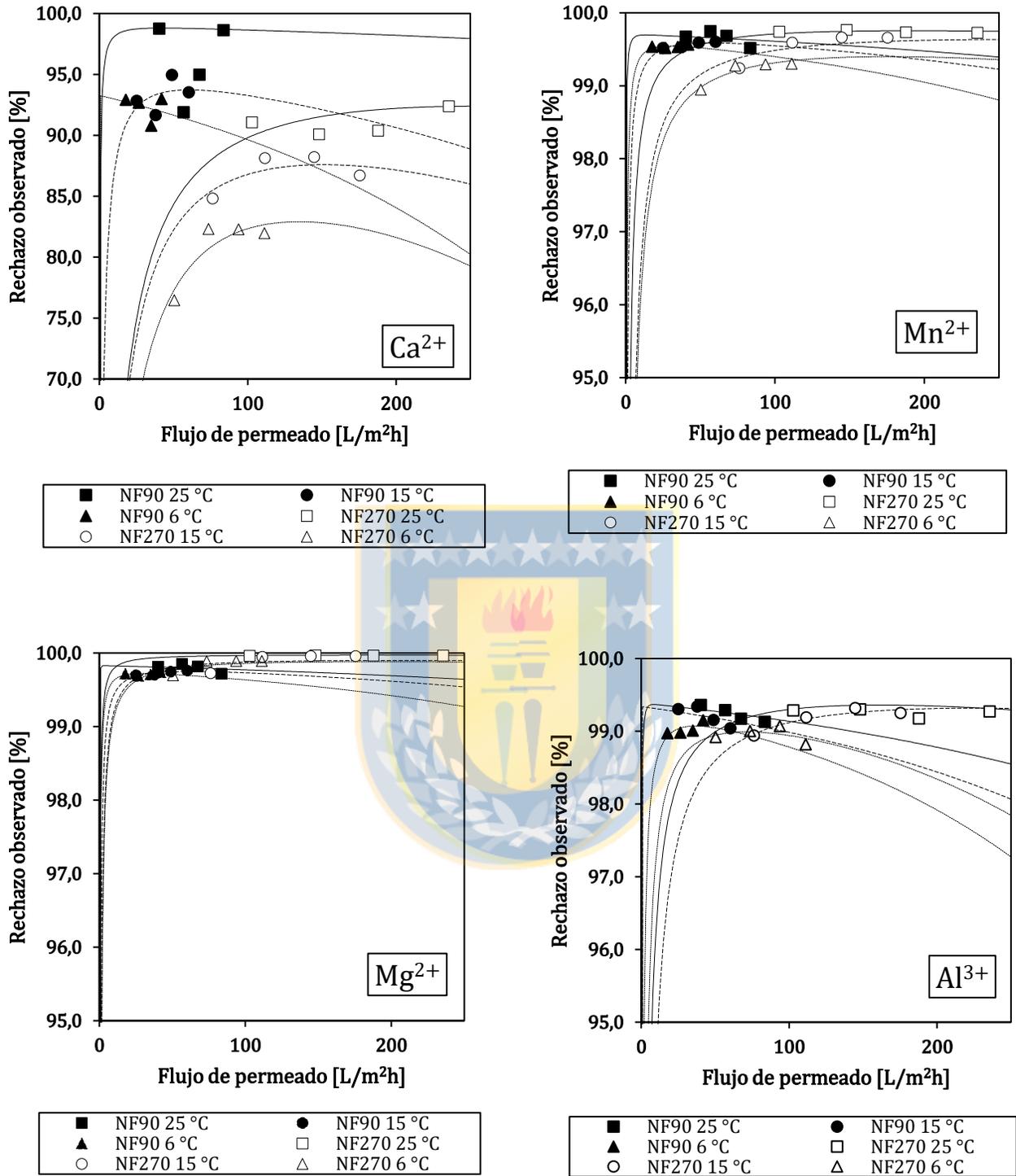


Figura 4.12 Rechazos observados de Ca²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺ y Al³⁺ a 6 °C, 15 °C y 25 °C

(Fuente: Elaboración propia)

Pese a que la membrana NF90 demostró poseer rechazos levemente superiores que la NF270 en todos los escenarios de pH y temperatura evaluados. Esta última posee una permeabilidad hidráulica que duplica a la de la NF90 lo que se traduce en una disminución considerable en los montos de inversión. Además, la menor rugosidad de la NF270 mejora la eficiencia de los lavados disminuyendo los costos operacionales por mantenimiento y una vida útil más prolongada. Por lo expuesto anteriormente y en concordancia a lo afirmado por Aguiar *et al.* (2016), se considera que la membrana NF270 sería una mejor alternativa para la NF de DAM. A continuación, se presentan los ensayos a recirculación parcial ejecutados únicamente con la membrana NF270.

4.3 Recirculación parcial

4.3.1 Rendimiento

La Figura 4.13 muestra la evolución del flujo de permeado de la NF270 en función de la recuperación para 6 °C y 25 °C. Se observa que el modelo de flujos de permeado representa relativamente bien la disminución del flujo de permeado J_v según la recuperación para las dos temperaturas evaluadas. Se desprende que para ambas temperaturas el decaimiento de flujo durante la extracción de permeado se explica por el aumento de la presión osmótica en la cercanía de la membrana $\Delta\pi_m$ a medida que se concentra la alimentación.

Sin embargo, una vez que se alcanza una recuperación de ~75 % ($Sat_{CaSO_4 \cdot 2H_2O}^{25^\circ C} = 190\%$ y $Sat_{CaSO_4 \cdot 2H_2O}^{6^\circ C} = 235\%$), el flujo experimental comienza a disminuir más rápidamente que la curva del flujo modelado debido a la ocurrencia abrupta del ensuciamiento inorgánico. El aumento explosivo de la turbidez que coincide con la separación de las curvas permite corroborar esta hipótesis y validar la correcta simulación del modelo a ambas temperaturas.

Por lo tanto, la modelación del flujo de solvente permite discernir entre el decaimiento producto del aumento de la presión osmótica y el decaimiento ocasionado por el ensuciamiento abrupto de la membrana. Debido a que el tiempo de residencia del DAM para ambos ensayos fue considerablemente superior al de una planta de NF, es posible afirmar que la recuperación máxima

que se puede alcanzar sin uso de anti-incrustantes en un sistema industrial de NF de DAM correspondería al menos al ~75 %.

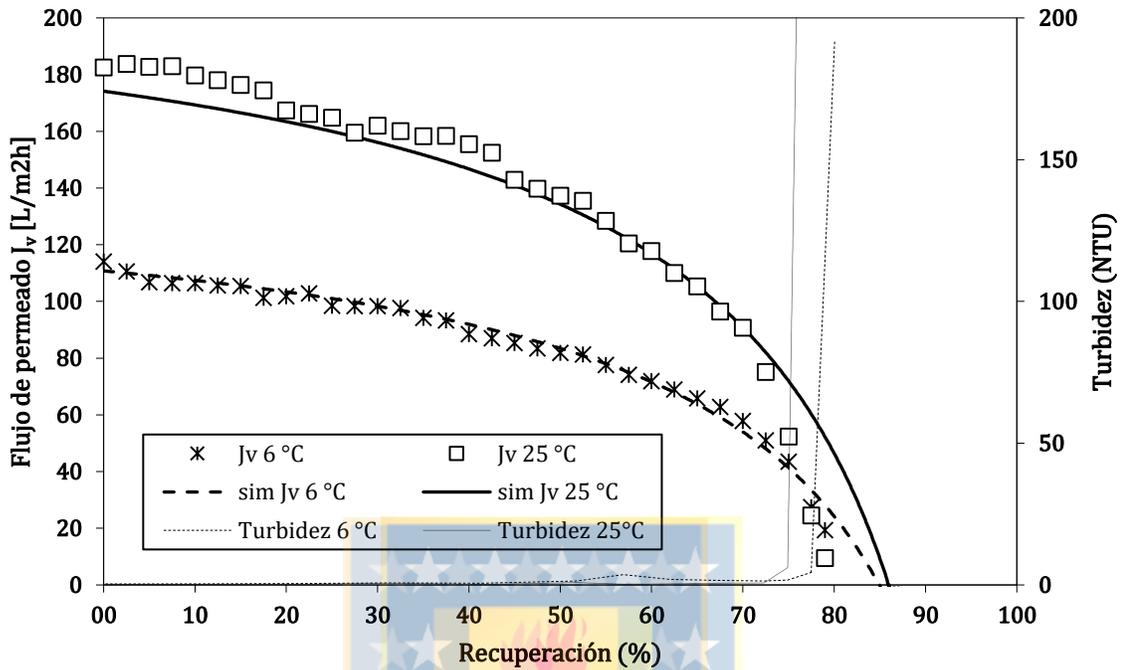


Figura 4.13 Flujo de permeado J_v y turbidez según recuperación para NF270
(Fuente: Elaboración propia)

Hydranautics recomienda operar un sistema industrial de membranas hasta una recuperación que no exceda la saturación de yeso $Sat_{CaSO_4 \cdot 2H_2O}^{25^\circ C}$ de 230 % en el concentrado definitivo sin uso de anti-incrustantes. Si bien los resultados obtenidos subestiman levemente esta condición de diseño, esto puede deberse a que la duración del experimento supera con creces a los 15 minutos de tiempo de residencia para una planta a gran escala. De acuerdo con el fabricante, el uso de anti-incrustante permite extender la saturación de yeso $Sat_{CaSO_4 \cdot 2H_2O}^{25^\circ C}$ tolerable en el concentrado hasta el 400 %, lo que contribuiría considerablemente a aumentar la recuperación límite de diseño de una planta de NF de DAM (Antony *et al.*, 2011).

Los rechazos observados totales en función de la recuperación a ambas temperaturas se presentan en la Figura 4.14. El rechazo aumenta junto con la recuperación para ambos casos. A medida que transcurre el ensayo, se extraen los elementos más permeables del sistema y recirculan aquellas partículas que son constantemente retenidas ocasionando este aumento de rechazos. Además, el

efecto de la polarización de concentraciones CP_{cond} comienza a disminuir debido a la baja del flujo de permeado J_V (Ec. 3.15), lo que también explicaría el leve, pero persistente aumento de los rechazos observados a ambas temperaturas. Esta tendencia se mantiene hasta que ocurre el aumento abrupto de turbidez que genera una baja considerable del flujo de permeado J_V y, por ende, del rechazo total. Los rechazos a 6 °C y 25 °C son similares debido a que la polarización de concentraciones CP_i es parecida: la mayor transferencia de masa de k_i a 6 °C en comparación a 25 °C se compensa con un menor flujo de permeado (Ec. 3.14).

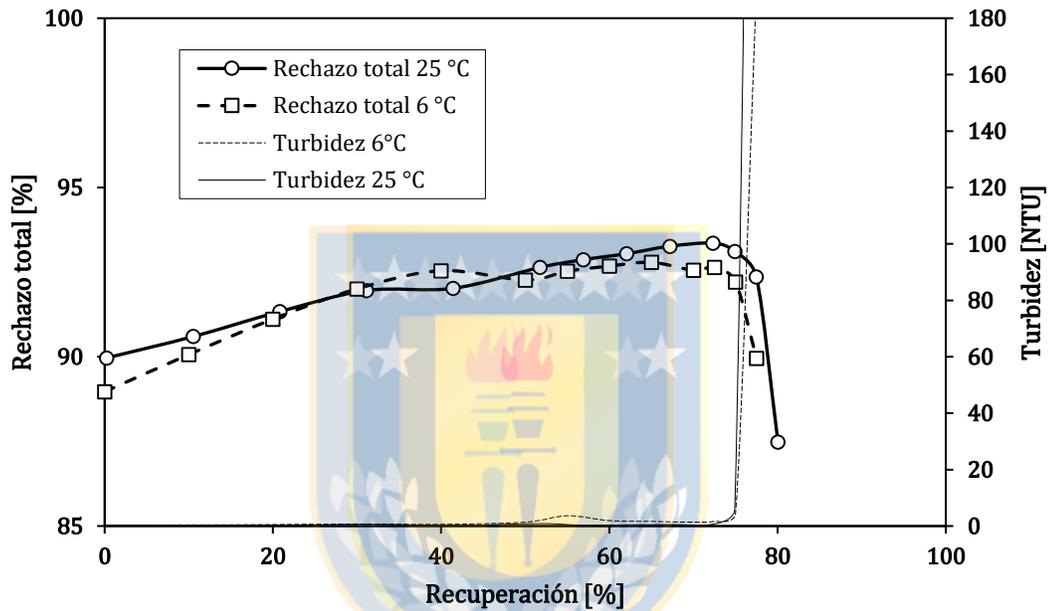


Figura 4.14 Rechazos observados totales (Fuente: Elaboración propia)

4.3.2 Análisis de ensuciamiento

Se analizó el mineral acumulado sobre la superficie de la membrana y del espaciador. Los resultados del difractómetro XRD (Figura 4.15) indican que los únicos cristales formados durante el ensayo se componen de yeso $CaSO_4 \cdot 2 \cdot H_2O$. Esta información se corrobora con la leve variación del pH a lo largo del experimento lo que descarta la precipitación considerable de hidróxidos. Adicionalmente, la ausencia de inestabilidades en la gráfica indicaría la falta de minerales amorfos. Las simulaciones hidrogeoquímicas de pHreeqc indican que, además del yeso, hidroxisulfatos de aluminio estarían sobresaturados. Sin embargo, estos minerales no precipitan sobre la membrana

debido a que su precipitación requiere mayor tiempo que el reducido tiempo de residencia en el sistema industrial.

En concordancia a lo reportado por Hydranautics (2011) para aguas salobres, se puede concluir que el principal mineral ensuciante a la salida de una planta de NF de DAM sería el yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y que podría ser eficientemente controlado con una correcta dosis y apropiada selección del tipo de anti-incrustantes (Rahman, 2013; Ali *et al.*, 2015; Antony *et al.*, 2011).

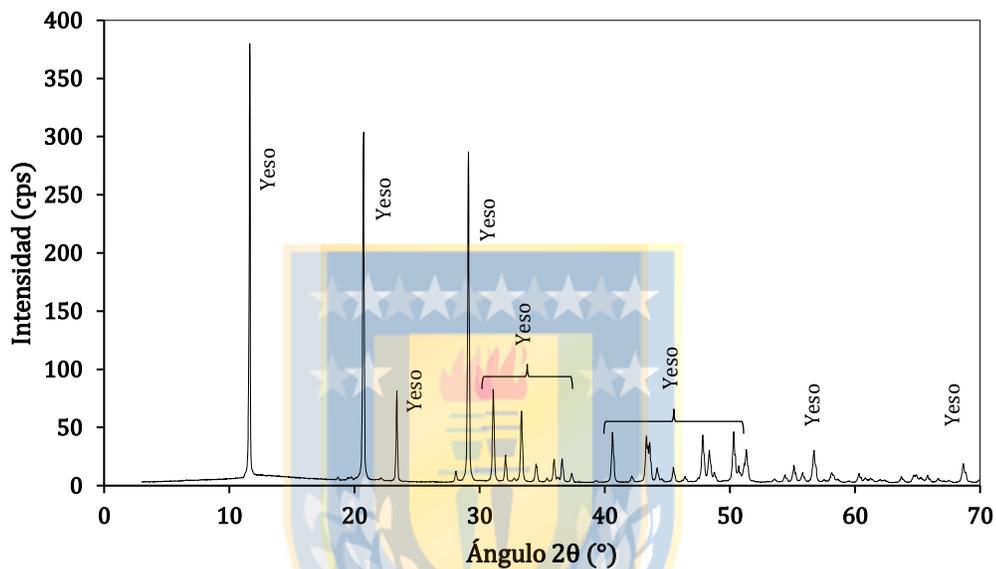


Figura 4.15 Análisis XRD de precipitado a 25 °C (Fuente: Elaboración propia)

Los análisis con microscopio óptico (Figura 4.16) indican notorias diferencias en la cristalización debido a la temperatura. A 6 °C se observa la presencia de cristales en forma de roseta, mientras que los minerales obtenidos a 25 °C poseen filamentos dispersos sin desarrollar una geometría definida. Esto se explica por el paulatino proceso de cristalización a 6 °C debido a que el permeado fue extraído del sistema más lentamente. Esto último se corrobora con la menor tasa de aumento de turbidez en el tiempo a 6 °C. La inspección de las membranas después del ensayo permitió observar que la cristalización a menor temperatura aporta al cristal mayor adherencia a la superficie de la membrana, lo que podría dificultar su remoción durante un posterior lavado.

La Figura 4.17 es una fotografía del patrón de ensuciamiento sobre la membrana NF270. Se observa que el ensuciamiento ocurre en zonas de baja turbulencia tales como alrededor y aguas

abajo de los filamentos del espaciador (en blanco), mientras que las demás zonas permanecen notoriamente libres de ensuciamiento. Se observó además que el grado de ensuciamiento sobre la membrana a la entrada del canal fue levemente menor que a la salida debido al aumento de la concentración a lo largo del canal. Sin embargo, este incremento a lo largo del canal es menos notorio a lo obtenido por Jawor *et al.* (2009) para un agua saturada en $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La diferencia se explicaría por la ausencia de espaciador que impide la distribución uniforme del ensuciamiento a lo largo de toda la membrana.

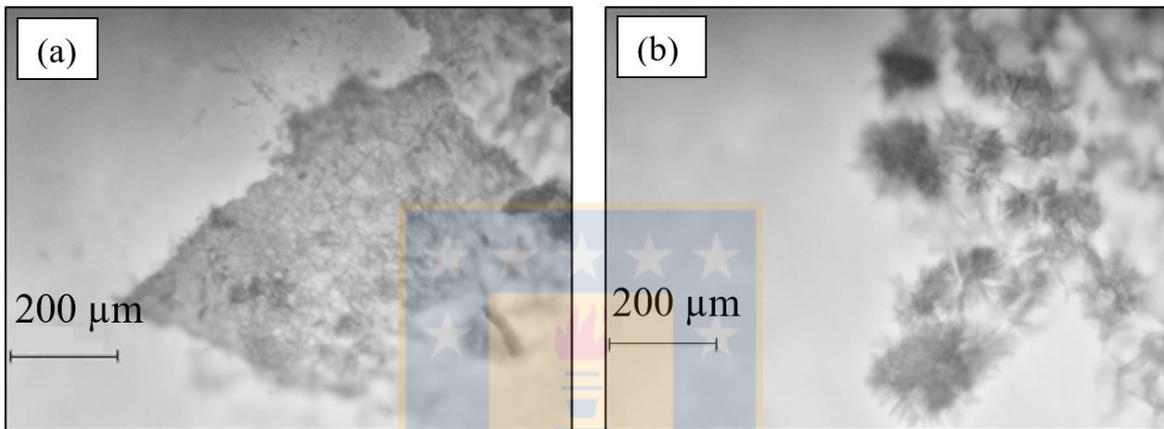


Figura 4.16 Cristalografía de minerales a 6 °C (a) y 25 °C (b) (Fuente: Elaboración propia)

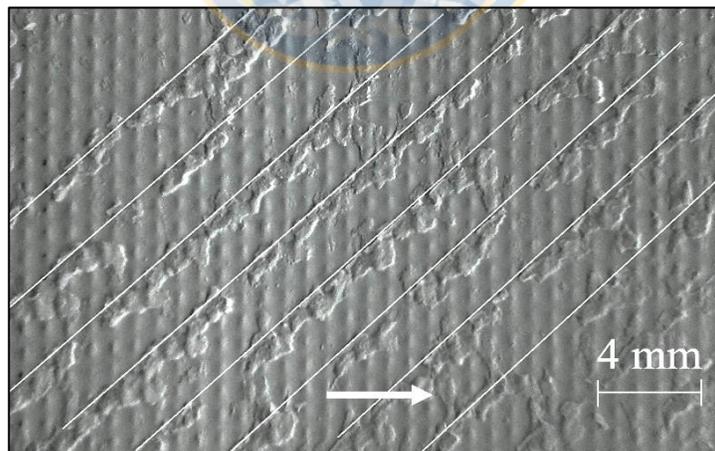


Figura 4.17 Marcas de ensuciamiento inorgánico sobre la membrana a 6 °C
(Fuente: Elaboración propia)

4.4 Conclusiones

Los principales resultados del estudio de nanofiltración de drenaje ácido minero fueron presentados en este capítulo. La acidez y temperatura inciden en distintos grados en el rendimiento de la nanofiltración durante los ensayos de recirculación total. A partir de los ensayos a recirculación parcial, se propuso una estimación de la potencial recuperación máxima de un sistema industrial sin uso de anti-incrustantes.



CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES Y COMENTARIOS

Se corrobora la idoneidad de la NF de DAM ya que logra remover cerca del 100 % de los iones disueltos. La modelación de flujo de permeado detecta la ocurrencia de ensuciamiento superficial por partículas coloidales de la NF90 debido a su elevada rugosidad, teoría respaldada por la elevada resistencia físicamente reversible en el modelo de resistencias. La parametrización del modelo refleja la predominancia de la difusión por sobre la convección en el transporte iónico de ambas membranas para varios iones, mientras que, para iones totales, existe un aporte convectivo a considerar.

El aumento de temperatura reduce el efecto de polarización de concentraciones incrementando los índices de rechazos observados en ambas membranas. Si bien en el corto plazo el ajuste de pH a 3.0 no resulta ser una alternativa efectiva para limitar el ensuciamiento, las proyecciones de largo plazo avalan esta estrategia de pretratamiento para reducir la potencial precipitación de aluminio que ocurriría a la entrada del sistema industrial.

El modelo semi-empírico Spiegler-Kedem (SK) es clave para evaluar y entender el ensuciamiento de membranas de NF, permitiendo diferenciar entre efectos osmóticos y de ensuciamiento sobre el flujo de permeado a distintas recuperaciones. De esta forma, se identifica la recuperación límite de diseño en que comienza a ocurrir el ensuciamiento (~75 %). A partir de este valor, el yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ es el único ensuciante y su potencial ensuciamiento a la salida del sistema industrial podría ser controlado con el uso de anti-incrustantes.

REFERENCIAS

Aguiar, A.O., L. Andrade, B. Ricci, W. Pires, G. Miranda y M. Amaral (2016) Gold acid mine drainage treatment by membrane separation processes: An evaluation of the main operational conditions. **Separation and Purification Technology**. **170**, 360-369.

Akcil, A. y S. Koldas (2006) Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies **Journal of Cleaner Production**. **14(12-13)**, 1139-1145.

Ali, S.A., I.W. Kazi y F. Rahman (2015) Synthesis and evaluation of phosphate-free antiscalants to control $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ scale formation in reverse osmosis desalination plants. **Desalination**. **357**, 36-44.

Al-Zoubi, H. y W. Omar (2009) Rejection of salt mixtures from high saline by nanofiltration membranes. **Korean Journal of Chemical Engineering**. **26(3)**, 799-805.

Al-Zoubi, H., A. Rieger, P. Steinberger, W. Pelz, R. Haseneder y G. Härtel (2010) Optimization Study for Treatment of Acid Mine Drainage using Membrane Technology. **Separation Science and Technology**. **45(14)**, 2004-2016.

Ambiado, K., C. Bustos, A. Schwarz y R. Bórquez (2017) Membrane Technology applied to acid mine drainage from copper mining. **Water Science and Technology**. **75(3)**, 705-715.

Andrade, L.H., A.O. Aguiar, W.L. Pires, L.B. Grossi y M.C.S. Amaral (2017) Comprehensive bench- and pilot-scale investigation of NF for gold mining effluent treatment: Membrane performance and fouling control strategies. **Separation and Purification Technology**. **174**, 44-76. (a)

Andrade, L.H., B.C. Ricci, L.B. Grossi, W.L. Pires, A.O. Aguiar y M.C.S. Amaral (2017) Nanofiltration applied in gold mining effluent treatment: Evaluation of chemical cleaning and membrane stability. **Chemical Engineering Journal**. **323**, 545-556. (b)

Antony, A., J. Low, S. Gray, A. Childress, P. Le-Clech y G. Leslie (2011) Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review. **Journal of Membrane Science**. **92(11)**, 1513-1519

Artug, G. (2006) **Modelling and Simulation of Nanofiltration Membranes**. Cuvillier Verlag. Göttingen, Alemania.

Bustos, C. (2015) **Tratamiento de drenaje ácido utilizando nanofiltración**. Memoria de Título Ingeniero Civil. Departamento de Ingeniería Civil. Universidad de Concepción. Concepción.

Crittenden, J., R. Rhodes, D. Hand, K. Howe y G. Tchobanoglous (2005) **Water Treatment: Principles and Design**. Segunda edición. Wiley. Nueva Jersey.

Da Costa, A.R., A.G. Fane y D.E. Wiley (1994) Spacer characterization and pressure drop modelling in spacer-filled channels for ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**. **87(1-2)**, 79-98.

DOW (2011) **FILMTEC Reverse Osmosis Membranes: Technical Manual**. Midland, Estados Unidos.

Drak, A., K. Glucina, M. Busch, D. Hasson, J. Laîne y R. Semiat (2000) Laboratory technique for predicting the scaling propensity of RO feed waters. **Desalination**. **132(1-3)**, 233-242.

Ebert, L. y T. La Menza (2015) Chile, copper and resource revenue: A holistic approach to assessing commodity dependence. **Resources Policy**. **43**, 101-111.

El-Abd, M.Z., G. H. Sedahmed, A.A. Zatout, A.H. Negm y R.S. Khalil (1975) Diffusivity of chromium salts and alums in aqueous solutions. **Journal of Applied Chemistry and Biotechnology**. **25**, 597-601.

Hilal, N., H. Al-Zoubi, N. Darwish, A. Mohammad y M. Abu Arabi (2004) A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling and atomic force microscopy. **Desalination**. **170(3)**, 281-308.

Hoek, M.V. y Volodomyr V. (2013) **Encyclopedia of Membrane Science and Technology**. Wiley. Hoboken, Nueva Jersey, Estados Unidos.

Hydranautics (2011) **Technical service bulletin: foulants and cleaning procedures for composite polyamide RO Membrane Elements (ESPA, ESNA, CPA, LFC, NANO and SWC)**. Oceanside, CA, Estados Unidos.

International Network for Acid Prevention INAP (2012) Chapter 7. Mine Drainage Treatment technologies in **GARD Guide**. (<http://www.gardguide.com>) Visitado el 10/11/2017.

Jawor, A. y E.V. Hoek (2009) Effects of feed water temperature on inorganic fouling of brackish water RO membranes. **Desalination**. **235(1-3)**, 44-57.

Johnson, D.B. y K.B. Hallberg (2005) Acid mine drainage remediation options: A review. **Science Total Environment**. **338(1-2)**, 3-14.

Kestin, J., M. Sokolov y W.A. Wakeham (1978) Viscosity of liquid water in the range -8 °C to 150 °C. **Journal of Physical Chemistry**. **7**, 941-948.

Koutsou, C.P., S.G. Yiantisios y A.J. Karabelas (2009) A numerical and experimental study of mass transfer in spacer-filled channels: Effects of spacer geometrical characteristics and Schmidt number. **Journal of Membrane Science**. **326(1)**, 234-251.

Koyuncu, I. y M. Yazgan (2000) Application of nanofiltration and reverse osmosis membranes to the salty and polluted surface water. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**. **36(7)**, 1321-1333.

Le Gouellec, Y.A. y M. Elimelech (2002) Control of Calcium Sulfate (Gypsum) Scale in Nanofiltration of Saline Agricultural Drainage Water. **Environmental Engineering Science**. **19(6)**, 387-397.

Lide, D.R. (2004) **Handbook of Chemistry and Physics**. CRC Press. Boca Ratón, Florida, Estados Unidos.

Lin, C., S. Shirazi, P. Rao y S. Agarwal (2006) Effects of operational parameters on cake formation of CaSO₄ in nanofiltration. **Water Research**. **40(4)**, 806-816.

Lottermoser, B.G. (2007) **Mine Wastes: Characterization, Treatment, Environmental Impacts**. 2^{da} ed. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Alemania.

Luo, J. y Y. Wan (2013) Effects of pH and salt on nanofiltration-a critical review. **Journal of Membrane Science**. **438**, 18-28.

McCool, B.C., A. Rahardianto, J. Faria, K. Kovac, D. Lara y Y. Cohen (2010) Feasibility of reverse osmosis desalination of brackish agricultural drainage water in the San Joaquin Valley. **Desalination**. **261(3)**, 240-250.

Moreno-Leiva, S., G. Díaz-Ferrán, J. Haas, T. Telsnig, F. Díaz-Alvarado, R. Palma-Behnke, W. Kracht, R. Román, D. Chudinzow y L. Eltrop (2017) Towards solar power supply for copper production in Chile: Assessment of global warming potential using a life-cycle approach. **Journal of Cleaner Production**. **164**, 242-249.

Mullett, M., R. Fornarelli y D. Ralph (2014) Nanofiltration of Mine Water: Impact of feed pH and Membrane Charge on Resource Recovery and Water Discharge. **Membranes**. **4(2)**, 163-180.

Otero-Fernández, A., J.A. Otero, A. Maroto, J. Carmona, L. Palacio, P. Prádanos y A. Hernández (2017) Concentration-polarization in nanofiltration of low concentration Cr(VI) aqueous solutions. Effect of operative conditions on retention. **Journal of Cleaner Production**. **150(1)**, 243-252.

Rahman, F. (2013) Calcium sulfate precipitation studies with scale inhibitors for reverse osmosis desalination. **Desalination. 319**, 79-84.

Rieger, A., P. Steinberger, W. Pelz, R. Haseneder y G. Härtel (2009) Mine water treatment by membrane filtration processes - Experimental investigations on applicability. **Desalination and Water Treatment. 6(1-3)**, 54-60.

Sangita, G., G. Udayabhanu y B. Prasad (2010) Studies on Environmental Impact of Acid Mine Drainage Generation and its Treatment: An Appraisal. **Indian Journal of Environmental Protection. 30(11)**, 953-967.

Schäfer, A.I., N. Andritsos, A.J. Karabelas, E. Voek, R. Schneider y M. Nyström (2005) Fouling in Nanofiltration, en **Nanofiltration – Principles and Applications**, Schäfer A.I., Waite T.D. y Fane, A.G. (Eds). Elsevier.

Schock, G. y A. Miquel (1987) Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules. **Desalination. 64**, 339-352.

Sierra, C. y J.R. Álvarez (2013) Nanofiltration of Acid Mine Drainage in an Abandoned Mercury Mining Area. **Water Air Soil Pollut. 224(10)**, 1734-1734.

Simate, G. y S. Ndlovu (2014) Acid mine drainage: Challenges and opportunities. **Journal of Environmental Chemical Engineering. 2(3)**, 1785-1803.

Skousen, J., R.M. Smith y J. Senciver (1990) Development of the Acid-Base Account. **Green Lands. 20(1)**, 32-37.

Solminihaç, H., L. Gonzales y R. Cerda (2017) Copper mining productivity: Lessons from Chile. **Journal of Policy Modeling**. Versión corregida.

Spiegler, K.S. y O. Kedem (1966) Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes. **Desalination**. **1(4)**, 311-326.

Stumm, W. y J.J Morgan (1981) **Aquatic Chemistry**. Primera edición. John Wiley & Sons, Nueva York, Estados Unidos.

Sydney Water (2013) **How does reverse osmosis work?** Video institucional explicativo. Sydney, Australia (https://www.youtube.com/watch?v=aVdWqpbv_Y). Visitado el 21/11/2017.

Van der Bruggen, B., Mänttari y M. Nyström (2008) Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review. **Separation and Purification Technology**. **63(2)**, 251-263.

Vargas, C. (2016) **Tratamiento de aguas de drenaje ácido de minas empleando nanofiltración y osmosis directa**. Memoria de Título Ingeniero Civil Químico. Departamento de Ingeniería Civil Química. Universidad de Concepción. Concepción

Voutchkov, N. (2013) **Desalination Engineering: Planning and Design**. McGraw-Hill. Nueva York. Estados Unidos.

Wadley, S., C.J. Brouckaert, L.A.D. Baddock y C.A. Buckley (1995) Modelling of nanofiltration applied to the recovery of salt from waste brine at a sugar decolourisation plant. **Journal of Membrane Science**. **102**, 163-175.

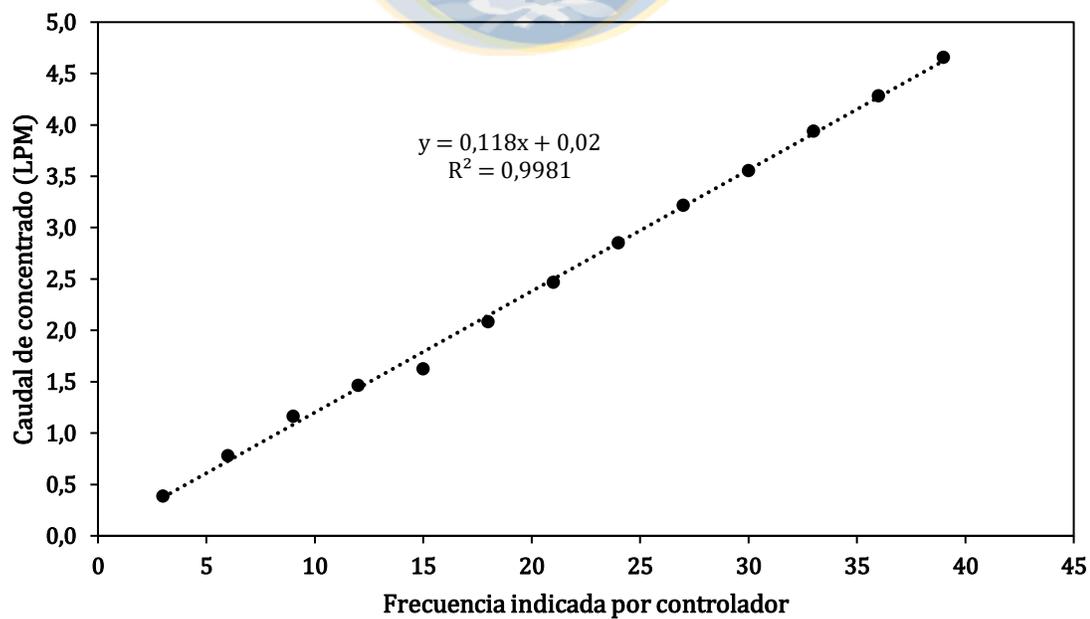
Yang, L., J. Zhou, Q. She, M.P. Wan, R. Wang, V. Chang y C. Tang (2017) Role of calcium ions on the removal of haloacetic acids from swimming pool water by nanofiltration: mechanisms and Implications. **Water Research**. **110**, 332-341.

ANEXOS

Tabla A.1 Protocolo de lavado de membranas NF90 y NF270 (Dow, 2011)

N°	Solución	Tiempo (min)	Temp. (°C)	ΔP (bar)	H ₂ O _{dest} (L)
<i>Remover volumen muerto y enjuagar (Lavado hidráulico)</i>					5 + 5
1	NaOH (~10 g), EDTA al 1.0 % (50 g) pH = 12	45 en mov. 30 reposo 45 en mov.	30	5	5
<i>Remover vol. muerto y enjuagar hasta que pH y cond. sean iguales a H₂O_{dest}</i>					~ 5 + 5 + 5
2	HCl 0.2 % (22.5 mL) pH = 1 – 2	45	25	5	5
<i>Remover vol. muerto y enjuagar hasta que pH y cond. sean iguales a H₂O_{dest}</i>					~ 5 + 5 + 5 + 5
3	Agua destilada	30	25	5	5

Figura A.1 Calibración del flujómetro (Fuente: Elaboración propia)



A.3.1. Código Matlab para estimar σ_i y Ps_i de NF90 a 6, 15 y 25 °C

```

clear all

Lp = [5.28 3.25 2.49]; % Permeabilidad hidráulica
Cal = [532 46.5 1.01 185 430 76.8 368 4406.3] % Conc. alimentación mg/L
      511 41.9 0.99 170 554 76.7 352 4351.6 % Cu,Zn,Fe,Ca,Al,Mn,Mg,SO42-
      501 39.8 1.05 172 553 76.9 340 4061.3];

Cp(:, :, 1) = [1.76 0.14 0.03 2.30 2.42 0.252 0.683 27.5 % Conc. de permeado
              1.26 0.09 0.04 2.00 3.06 0.194 0.539 17.5
              1.61 0.12 0.05 2.30 3.56 0.244 0.672 16.5
              2.54 0.20 0.05 2.55 4.02 0.372 1.028 24.5];
Cp(:, :, 2) = [2.42 0.187 0.06 12.2 3.865 0.371 1.063 25
              2.363 0.17 0.08 14.20 3.67 0.36 1.04 19.00
              1.952 0.13 0.09 8.60 4.69 0.31 0.89 13.50
              1.885 0.13 0.07 11.00 5.31 0.31 0.84 12.00];
Cp(:, :, 3) = [2.184 0.15 0.09 12.20 5.69 0.36 0.95 18.00
              2.361 0.169 0.101 12.6 5.6395 0.373 1.046 17
              2.166 0.154 0.111 15.85 5.494 0.36 0.988 13
              1.957 0.135 0.115 12.1 4.691 0.336 0.881 11.5];
Jv = [40.4 56.7 67.5 83.6 % Flujos de permeado DAM evaluados
      25.1 37.8 49.0 60.3
      17.8 26.6 34.9 41.9];

m=length(Jv(1, :)); % N° de datos experimentales
n=length(Cal(1, :)); % N° de iones
M=[63.55 65.38 55.85 40.08 26.98 54.94 24.31 96.06]; % Masas molares
nombre = {'Cu', 'Zn', 'Fe', 'Ca', 'Al', 'Mn', 'Mg', 'SO42-'};

% Coeficientes de transferencia de masa
ks = [9.4E-05 9.4E-05 8.6E-05 1.0E-04 8.0E-05 9.4E-05 9.4E-05 1.2E-04
      7.6E-05 7.5E-05 6.9E-05 8.1E-05 6.5E-05 7.6E-05 7.6E-05 9.6E-05
      6.1E-05 6.0E-05 5.5E-05 6.5E-05 5.2E-05 6.1E-05 6.0E-05 7.7E-05];
T = [25 15 6]; % Temperaturas analizadas
t=length(T); % N° de temperaturas evaluadas

%% Determinación de parámetros sigma y Ps para cada ion
%% 1. Calculo de concentración en la superficie de membrana Cm
for tt=1:t % N° de temperaturas
for i=1:m % N° de datos experimentales
for j=1:n % N° de iones
Cm(i, j, tt)=Cal(tt, j)*exp((Jv(tt, i)/3600000)/ks(tt, j));
end
end
end
%% 2. Calculo de Rechazos reales máximos de cada ion
for tt=1:t % N° de temperaturas
for h=1:n % N° de iones
for j=1:m % N° de datos exp.
Recc(j, h, tt) = 1 - Cp(j, h, tt)/Cm(j, h, tt);
end
R(h, tt)=max(Recc(:, h, tt));
end
end

```

```

%% 3. Proceso iterativo para encontrar sigma y Ps que minimicen error
for tt=1:t % Para cada temperatura
for j=1:n % Para cada ion
q=R(j,tt);
for s=(0.8*q):0.0001:0.9999 % Rango de valores para sigma
s;
Pep=0;
S=S+1; % Contador de sigmas evaluados
Ss=(0.8*q):0.0001:0.9999; % Debe ser igual que superior
for p=0.001:0.001:2 % Rango valores para Ps
Pep=Pep+1; % Contador de Ps evaluados
Pp=0.001:0.001:2; % Debe ser igual que superior
for i=1:m % N° de datos experimentales
F(i,j,tt)=exp(-((1-s)*Jv(tt,i))/p);
Cps(i,j,tt)=Cmmm(i,j,tt)*((1-s)/(1-s*F(i,j,tt)));
end
E(Pep,S)=sqrt(sum((Cp(:,j,tt)-Cps(:,j,tt)).^2)/m); % Matriz error
end
end
[mini,idxofmin]=min(E(:)); % Se busca min error y coord.
[r,c]=ind2sub(size(E),idxofmin);
D(j,tt)=Ss(c); % Sigmas
G(j,tt)=Pp(r); % Ps
S=0;
clear mini
clear idxofmin
clear E
end
end

```



A.3.2. Código Matlab para determinar J_v vs. ΔP de NF90 a 6, 15 y 25 °C

```

clear all

P = [10,15 20, 25]; % Presión transmembrana
Lp = [5.28 3.25 2.49]; % Permeabilidad hidráulica
Cal = [532 46.5 1.01 185 430 76.8 368 4406.3] % Conc. Alimentación mg/L
      511 41.9 0.99 170 554 76.7 352 4351.6 % Cu,Zn,Fe,Ca,Al,Mn,Mg,SO42-
      501 39.8 1.05 172 553 76.9 340 4061.3];

Cp(:, :, 1) = [1.76 0.14 0.03 2.30 2.42 0.252 0.683 27.5 % Conc. de permeado
              1.26 0.09 0.04 2.00 3.06 0.194 0.539 17.5
              1.61 0.12 0.05 2.30 3.56 0.244 0.672 16.5
              2.54 0.20 0.05 2.55 4.02 0.372 1.028 24.5];
Cp(:, :, 2) = [2.42 0.187 0.06 12.2 3.865 0.371 1.063 25
              2.363 0.17 0.08 14.20 3.67 0.36 1.04 19.00
              1.952 0.13 0.09 8.60 4.69 0.31 0.89 13.50
              1.885 0.13 0.07 11.00 5.31 0.31 0.84 12.00];
Cp(:, :, 3) = [2.184 0.15 0.09 12.20 5.69 0.36 0.95 18.00
              2.361 0.169 0.101 12.6 5.6395 0.373 1.046 17
              2.166 0.154 0.111 15.85 5.494 0.36 0.988 13
              1.957 0.135 0.115 12.1 4.691 0.336 0.881 11.5];
Jv = [40.4 56.7 67.5 83.6 % Flujos de permeado DAM evaluados
      25.1 37.8 49.0 60.3
      17.8 26.6 34.9 41.9];

m=length(Jv(1,:)); % N° de datos experimentales
n=length(Cal(1,:)); % N° de iones
M=[63.55 65.38 55.85 40.08 26.98 54.94 24.31 96.06]; % Masas molares
nombre = {'Cu', 'Zn', 'Fe', 'Ca', 'Al', 'Mn', 'Mg', 'SO42-'};

% Coeficientes de transferencia de masa
ks = [9.4E-05 9.4E-05 8.6E-05 1.0E-04 8.0E-05 9.4E-05 9.4E-05 1.2E-04
      7.6E-05 7.5E-05 6.9E-05 8.1E-05 6.5E-05 7.6E-05 7.6E-05 9.6E-05
      6.1E-05 6.0E-05 5.5E-05 6.5E-05 5.2E-05 6.1E-05 6.0E-05 7.7E-05];
T = [25 15 6]; % Temperaturas analizadas
t=length(T); % N° de temperaturas evaluadas
sig=[0.95 0.94 0.94]; % Sigma de conductividad estimado en paso anterior

%% Estimación de flujo por iteración %%
%% 1. Calculo de p. osm. en sup. de la membrana para datos experimentales

Pmx=25; % Presión máxima a evaluar
Ppp = 1:0.1:Pmx; % Presiones a evaluar para cálculo de Jv
pp = length(Ppp); % N° de presiones a evaluar

%% 2. Iteración de flujo de permeado Jv hasta minimizar error para c/ ΔP y T
for tt=1:t % 1=25°, 2=15°, 3=6°
    for g=1:pp % N° de presiones a evaluar
        i=1;
        nn=0;
        Jsim(tt,g,i)=1; % Jv inicial 1
        Jsim(tt,g,i+1)=10; % Jv inicial 2
        while abs(Jsim(tt,g,i+1)-Jsim(tt,g,i))>0.001 % Tolerancia de 0.001
            nn=nn+1 % Contador de iteraciones
            Jsim(tt,g,i)=Jsim(tt,g,i+1);
        end
    end
end

```

```

        for j=1:n                                % N° de iones
            Calm(tt,j)=(Cal(tt,j)./M(j))/1000; % Conc. molar alim.
            Bett(j,g,tt)=exp(Jsim(tt,g,i)/(3600000*ks(tt,j))); % CP
            Cmem(j,g,tt)=Calm(tt,j)*Bett(j,g,tt); % Conc. molar superf.
        end
        picmm(g,tt)=0.0809*(T(tt)+273)*sum(Cmem(:,g,tt)); %  $\pi$  osm
        Jsim(tt,g,i+1)= Lp(tt)*(Ppp(g)-sig(tt)*picmm(g,tt)); % ec 3.1
    end
end
end
Jsimi=transpose(Jsim(:,:,2));

%%% 3. Graficar Flujo vs. Presion
plot(P,Jv(1,:), 'r*',P,Jv(2,:), 'y*',P,Jv(3,:), 'g*',Ppp,Jsim(1,:,2), 'r',Ppp,Jsim
(2,:,2), 'y',Ppp,Jsim(3,:,2), 'g')
grid on
xlabel('Presion (bar)')
ylabel('Flujo de permeado (lmh)')
axis([0 30 0 1.1*max(max(Jw))])

```



A.3.3. Código Matlab para determinar J_v vs. Recuperación para NF270 a 25 °C

```

clear all
Lp = 15.85; % Permeabilidad hidráulica NF270 25 °C
Cal = [563 56.4 1.2 149 328 79.9 422 5292.3]; % Conc. de alimentación mg/L
Y = [0:0.1:90]; % Rango de recuperaciones a evaluar
y = length(Y); % N° de recuperaciones
n=length(Cal(1,:)); % N° de iones
M=[63.55 65.38 55.85 40.08 26.98 54.94 24.31 96.06]; % Masas molares
% Coeficiente de transferencia de masa
ks = [9.41E-05 9.33E-05 8.54E-05 0.0001 8.02E-05 9.40E-05 9.36E-05 1.19E-04];
sig = 0.93; % Sigma cond. obtenido de ensayo a 25 °C
P=14.55; % Presion transmembrana corregida
T=25; % Temperatura

%%% Estimación de flujo por iteración %%%

% Se asume rechazo de 100 % para estimar aumento de concentración según Y
%%% 1. Aumento de la concentración de alimentación con la recuperacion
for i=1:n
    for j=1:y
        Cali(j,i)=(1/(1-(Y(j)/100)))*Cal(i);
    end
end

Pmx=25;
Ppp = 1:0.1:Pmx; % Presiones a evaluar para cálculo de J
pp = length(Ppp); % N° de presiones a evaluar

%%% 2. Iteración de flujo de permeado Jv hasta minimizar error para c/ rec.
for yy=1:y % N° de recuperaciones a evaluar
    i=1;
    nn=0;
    Jsim(yy,i)=1;
    Jsim(yy,i+1)=10;
    while abs(Jsim(yy,i+1)-Jsim(yy,i))>0.001 % Tolerancia de 0.001
        nn=nn+1
        Jsim(yy,i)=Jsim(yy,i+1);
        for j=1:n % N° de iones
            Calim(yy,j)=(Cali(yy,j)./M(j))/1000; % Conc. molar alim.
            Bett(j,yy)=exp(Jsim(yy,i)/(3600000*ks(j))); % CP
            Cmem(j,yy)=Calim(yy,j)*Bett(j,yy); % Conc. molar sup.
        end
        picmm(yy)=0.0809*(T+273)*sum(Cmem(:,yy)); % P. osmotica
        Jsim(yy,i+1)= Lp*(P-sig*picmm(yy)); % Jv ec. 3.1
    end
end

end
Jsimi=transpose(Jsim(:,2));

%%% 3. Grafica de Flujo Jv vs. Recuperacion
plot(Y,Jsimi)
grid on
xlabel('Recuperacion (%)')
ylabel('Flujo de permeado (lmh)')
axis([0 max(Y) 0 1.1*max(max(Jsimi))])

```