

ESTOVAMENT D'AIGÜES MITJANÇANT ULTRAFILTRACIÓ ASSISTIDA PER POLÍMERS

J. Sabaté, M. Pujolà, P. Clau, O. Torneiro
Escola Superior d'Agricultura de Barcelona
J. Llorens
Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia
Universitat de Barcelona

Resum

L'excés de calci i magnesi en l'aigua és l'origen d'incrustacions en canonades i calderes d'indústries molt diverses. En aquest treball es proposa la Ultrafiltració assistida per polímers (polymer enhanced ultrafiltration, PEUF) com a tècnica per separar el calci. La PEUF funciona com una resina soluble de bescanvi iònic, on les limitacions derivades d'una lenta difusió es redueixen dràsticament. La tècnica pot ser aplicable a altres ions i fins i tot a molècules orgàniques. En una primera part d'aquest treball, es quantifica experimentalment la diferent afinitat que un polielectròlit d'ampli ús industrial, amb grups COOH/COO⁻, té pels ions Ca²⁺, Na⁺ i H⁺. En una segona part, se simula un procés global d'estovament on el polímer és regenerat i reutilitzat i s'analiza la influència de les variables d'operació en la productivitat i la qualitat de l'aigua tractada. Es conclou que es pot obtenir un cabal d'aigua tova d'un 90%-95% del cabal de l'aigua original per tractar i amb una reducció de calci superior al 99%.

Mots clau

Membranes, ultrafiltració, tractament aigües, estovament, bescanvi iònic.

Resumen

El exceso de calcio y magnesio en las aguas es origen de incrustaciones en cañerías y calderas de industrias muy diversas. En este trabajo se propone la Ultrafiltración asistida por polímeros (Polymer Enhanced Ultrafiltration, PEUF) como técnica para la separación del calcio. La PEUF funciona como una resina soluble de intercambio iónico, donde las limitaciones derivadas de una lenta difusión se reducen drásticamente. La técnica se puede aplicar a otros iones e, incluso, a moléculas orgánicas. En una primera parte de este trabajo, se cuantifica experimentalmente la diferente afinidad que tiene un polielectrolito de amplio uso industrial, con grupos COOH/COO⁻, por los iones Ca²⁺, Na⁺ i H⁺. En una segunda parte, se simula un proceso global de reblandecimiento en que el polímero es regenerado y reutilizado y se analiza la influencia de las variables de operación en la productividad y la calidad del agua tratada. Se concluye que se puede obtener un caudal del agua blanda de un 90-95% del caudal del agua original a tratar y con una reducción de calcio superior al 99%.

Palabras clave

Membranas, ultrafiltración, tratamiento aguas, ablandamiento, intercambio iónico.

Abstract

An excess of calcium and magnesium in water leads to solid deposition in pipes and heaters. In this work, Polymer Enhanced Ultrafiltration (PEUF) is proposed as a way to remove calcium. PEUF works as a soluble ionic exchanger, whereby the limitations caused by a slow diffusion are drastically reduced. This technique can be applied to a great variety of ions or organic molecules. In the first part of the technique, the different affinities of an industrial carboxylic polyelectrolyte for Ca²⁺, Na⁺ and H⁺ ions are quantified. In the second part, a overall water softening process of is simulated. In this process, the polyelectrolyte is regenerated and reused. The influence of operation variables on both the productivity and quality of the treated water is analysed. Computations show that about 90-95% of the raw water flow can be softened and a reduction in the calcium concentration of over 99% can be achieved.

Key words

Membranes, ultrafiltration, water treatment, softening, ionic exchange.

Separacions per membranes

Les tècniques de separacions per membranes a escala industrial han experimentat un fort creixement en els darrers anys. Actualment són moltes les seves aplicacions en els camps de l'alimentació, la medicina, la biotecnologia, el tractament d'aigües, la indústria del paper i la indústria química, entre d'altres.

Una membrana pot definir-se com un pel·lícula que actua com a barrera selectiva al transport de matèria. Una operació de membrana és un procés on un corrent que s'ha de tractar (*aliment*) se separa en dos: el *permeat*, que conté el material que ha travessat la membrana i el *retingut* que conté els components que no l'han travessat.

En una separació per membranes cal buscar una alta productivitat i qualitat del procés. La productivitat s'avalua pel cabal de permeat obtingut (litres de permeat / (superfície de membrana x temps), per exemple: L m⁻² h⁻¹). La qualitat és més bona com més diferents són les composicions dels corrents de sortida, permeat i rebuig. El paràmetre més utilitzat per avaluar la separació d'un solut és el rebuig, R, que es defineix com a:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_r} \quad (1)$$

on C_p i C_r són, respectivament, les concentracions del solut en el corrent de permeat i retingut. Habitualment 0 < R < 1. Si R = 0 vol dir que el solut travessa totalment la membrana, i si R=1, significa que no la travessa en absolut.

El principals tipus de separacions mitjançant membranes de corrents líquids són, per ordre creixent de mida de porus: l'*òsmosi inversa*, la *nanofiltració*, la *ultrafiltració* i la *microfiltració* (les característiques més importants de cada una s'esquematiszen a la taula 1). Òbviament, les fronteres entre les diferents tècniques no són clares i hi ha membranes que alguns autors consideren membranes d'ultrafiltració i altres com a membranes de microfiltració. Per contra, en la ultrafiltració, per exemple, es troben membranes amb mides de porus d'un o dos ordres de magnitud de diferència. Totes aquestes tècniques tenen en comú la pressió com a força impulsora que fa que el permeat travessi la membrana, més exac-

Taula 1. Característiques d'algunes tècniques de separació per membrana per a líquids

Tècnica	Reté	Deixa passar	Pressions / bar
Òsmosi inversa	Tot menys aigua	Aigua	30-100
Nanofiltració	Ions divalents	Molècules petites	10-30
Ultrafiltració	Polímers i micel·les	Molècules petites i mitjanes	1-10
Microfiltració	Cèl·lules Partícules	Polímers i micel·les	0,5-2

tament, una diferència de pressió entre les dues cares de la membrana.

Amb altres variables iguals, com més gran és el porus d'una membrana, menys resistència s'oposa al pas del filtrat i més gran és el cabal de permeat obtingut. Per tant, en general, s'ha d'escollir la membrana amb el porus més gran possible, però, que sigui capaç de retenir el component que es vol separar.

Un fet clau per entendre el funcionament de les membranes és el fenomen de la polarització de la concentració que es produeix a prop de la membrana. Quan un solut és rebutjat totalment o parcialment per una membrana, s'acumula en les proximitats d'aquesta mateixa membrana i es crea una zona on la seva concentració és superior a la concentració en el si del corrent d'aliment. Aquesta nova capa que es forma ofereix una resistència addicional al pas del permeat i fa que el cabal disminueixi. Per minimitzar aquest fenomen s'acostuma a treballar amb la configuració de filtració tangencial, que consisteix a fer circular el corrent d'aliment retingut tangencialment a la membrana i en règim de flux turbulent. Aquesta circulació "arrossega" els components acumulats a prop de la membrana. El gruix i la concentració d'aquesta capa de polarització depenen de les variables d'operació, especialment de la pressió i de la velocitat tangencial. Una baixa pressió i una elevada velocitat tangencial atenuen el fenomen de la polarització. La influència de la pressió i la velocitat tangencial en el cabal de permeat es mostra a la figura 1.

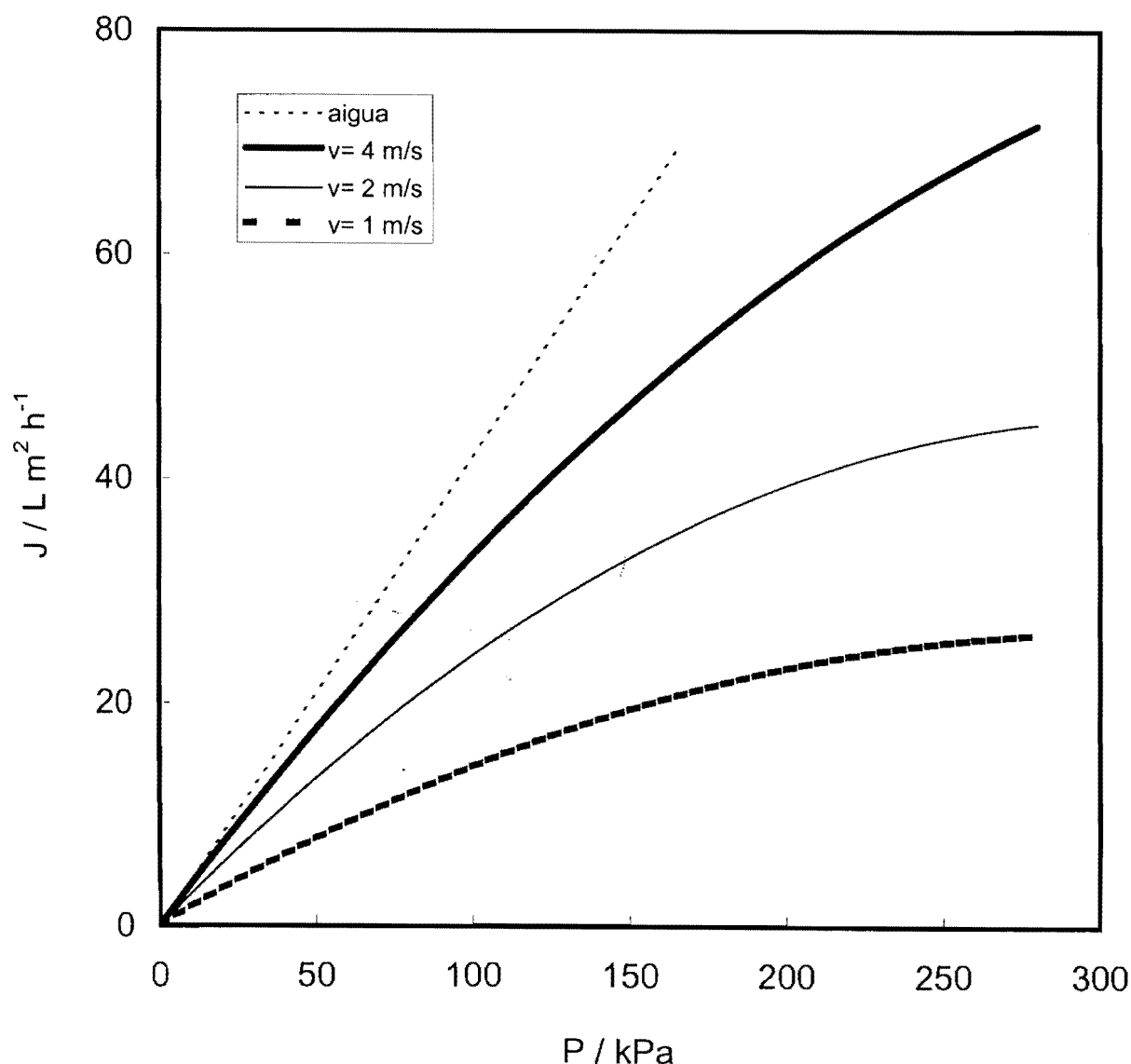


Figura 1. Influència de la pressió i la velocitat tangencial en el cabal de permeat en les separacions per membrana.

Ultrafiltració assistida per polímers

Quan es vol separar ions petits, cal recórrer a l'òsmosi inversa o, en alguns casos, a la nanofiltració, les quals requereixen altes pressions i per tant uns elevats consums energètics. Una altra estratègia possible és la ultrafiltració assistida per polímers (polymer enhanced ultrafiltration, PEUF). L'esquema del seu funcionament es mostra a la figura 2. Consisteix en l'addició d'un polímer a la dissolució de la qual es vol separar un ió, de manera que l'ió s'enllaci al polímer. Si la

dissolució resultant se sotmet a un procés d'ultrafiltració, el polímer i els ions que hi estan units quedaran retinguts i s'obté un permeat diluït.

Hi ha nombroses referències de separació de cations metàl·lics com ara Ni^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} amb polielectròlits aniònics o amb grups complexants (JUANG *et al.* 1993 i 2000, ASMAN *et al.* 1997, SANLI *et al.* 2000, SASAKI *et al.* 1989) o bé de separació d'anions com cromat i cianurs (CrO_4^{2-} , CN^-) amb polielectròlits amb càrrega positiva. També s'ha estudiat la separa-

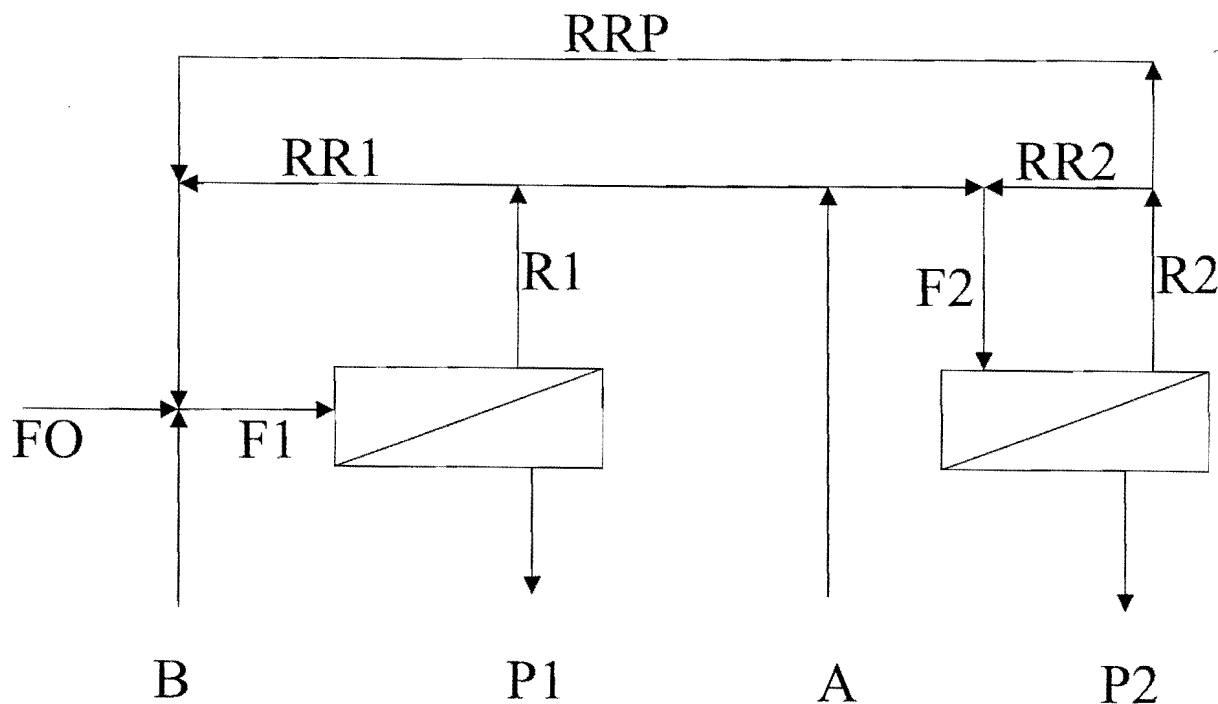


Figura 2. Esquema d'un procés d'estovament d'aigües per ultrafiltració assistida per polímers. FO: corrent d'aigua a tractar. P1: corrent d'aigua tractada. P2: corrent d'aigua amb molt calci. A: addició d'àcid. B: addició de base.

ció de calci i magnesi (TABATABAI *et al.* 1995a i 1995b).

Un fet remarcable de la PEUF és la gran diversitat de polímers disponibles al mercat que es poden utilitzar i que donen molt de joc per fer separacions selectives, per exemple, triar un polímer amb molta més tendència a captar Cd^{2+} que Ni^{2+} . En canvi la nanofiltració rebutja de manera molt similar ambdós ions.

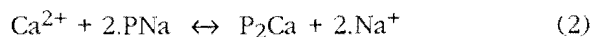
Perquè aquest procés sigui econòmicament competitiu, el polielectròlit ha de poder ser reutilitzable i per tant s'han de poder "desenganxar" els ions que atrapi. Això es pot fer moltes vegades variant el pH tal com es veurà més endavant.

Estovament d'aigües per ultrafiltració assistida

La duresa de l'aigua és un problema important per a la majoria d'indústries, ja que provoca la formació d'incrustacions en canonades i calderes, cosa que augmenta els costos energètics i provoca avaries. La causa principal és l'excessiva presència de ions Ca^{2+} i en menys mesura de

ions Mg^{2+} . Els mètodes més utilitzats per separar aquests ions són el precipitat químic i el bescanvi iònic. Aquest últim, tot i ser més car que el primer, permet reduir molt més la concentració de Ca^{2+} i Mg^{2+} .

En el bescanvi iònic tradicional, la separació de Ca^{2+} s'aconsegueix fent passar l'aigua que es vol tractar a través d'una resina de bescanvi catiònic. La resina és una matriu sòlida, en forma de pèl·lets, de naturalesa orgànica amb grups funcionals (R-SO_3^- , R-COO^-) als quals estan units ions Na^+ . Quan circula una aigua rica en ions Ca^{2+} , aquests poden substituir els ions Na^+ enllaçats a la resina, segons la reacció:

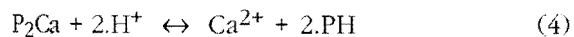


on P significa un centre d'adsorció d'ions de la resina. Atesa la càrrega elèctrica del Ca^{2+} , aquest necessita dos centres d'adsorció, P_2 . La constant d'equilibri de la reacció 1 (eq 1), és una mesura de l'afinitat relativa dels ions Na^+ i Ca^{2+} per enllaçar-se a la resina.

$$K_{\text{Ca,Na}} = \frac{q_{\text{P}_2\text{Ca}} \cdot C_{\text{Na}^+}^2}{C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot q_{\text{PNa}}^2} \quad (3)$$

on q_{pi} i C_i representen les concentracions de l'espècie i en la fase de la resina i en la fase aquosa, respectivament.

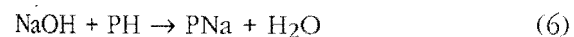
Quan la resina es troba saturada de Ca, s'ha de regenerar. Habitualment es fa amb l'addició d'una salmorra, dissolució molt concentrada de NaCl, o bé amb l'addició d'un àcid, cosa que origina la substitució del calci enllaçat per protons:



reacció que té per constant d'equilibri:

$$K_{H,Ca} = \frac{C_{Ca^{2+}} \cdot q_{PH}^2}{q_{P_2Ca} \cdot C_{H^+}^2} \quad (5)$$

L'addició d'una base permet obtenir la resina en l'estat original:



La PEUF funciona com una resina d'intercanvi iònic, on en comptes d'una resina sòlida s'utilitza un polímer en dissolució. Això redueix dràsticament els problemes de difusió que tenen les resines tradicionals, i l'intercanvi d'ions esdevé molt més ràpid. Per contra, es necessita un doble procés de separació per membrana.

A la figura 2 es mostra l'esquema d'una instal·lació industrial destinada a l'estovament d'aigua per ultrafiltració assistida. El sistema té essencialment dues membranes d'ultrafiltració. La primera està alimentada per l'aigua que es vol tractar (FO), un corrent amb NaOH (B) i el polielectròlit que retorna el retintut de la membrana 2 (RRP). La membrana 1 produeix un permeat, l'aigua tractada (P1), que conté poquíssim calci i un retintut (R1) que alimenta la membrana 2. Aquesta segona membrana també rep un corrent d'àcid (A) i produeix un permeat (P2) altament concentrat en calci i un retintut que retorna el polímer cap a la membrana 1. L'aliment de la membrana 1 té un pH al voltant de la neutralitat i el calci està unit al polímer, i en l'aliment de la membrana 2 el pH és àcid (entre 2 i 3) i el polímer està unit a protons, mentre que el calci i el sodi queden lliures. Les addicions dels corrents d'àcid i base tenen la finalitat d'assolir el pH adequat en cada secció.

L'objectiu final d'aquest procés és obtenir un corrent d'aigua tractada (P1) que tingui un cabal elevat i poc calci. Es defineix el paràmetre adimensional $P = J_{P1}/J_{FO}$, on J_i és el cabal del

corrent i. El màxim cabal teòricament possible s'obtindria quan $P = 1$, cosa que voldria dir que tot el cabal d'aigua per tractar acaba sent aigua tova. A la pràctica això és impossible, però sí que podem buscar valors de P al voltant de 0,9 o 0,95. Per tant, hem d'acceptar la producció simultània d'un corrent molt concentrat en calci, P2, que tindria un cabal entre el 5% i 10% del FO. Per contra, com més gran sigui el valor de P que es vulgui fixar, més ens costarà (en forma de consum d'àcids i base o en consum energètic) assolir una petita concentració de calci determinada en P1.

Predir el funcionament d'aquest sistema i en conseqüència, poder-lo modificar per millorar-lo necessita, en primer lloc, el plantejament d'una sèrie d'equacions basades en els balanços de masses de polímer, calci, sodi, àcid i base en les diferents parts de sistema. A més a més, cal saber com separen les membranes el polímer i els diferents ions i com s'uneixen aquests ions al polímer, és a dir, s'ha de saber per una banda el comportament de les membranes i per una altra el valor de les constants d'equilibri expressades en les equacions 1 i 2 que són una mesura de l'afinitat del polímer pels ions Ca^{2+} , Na^+ i H^+ .

La viabilitat d'aquest procés es va valorar utilitzant un polímer industrial d'ampli consum i membranes ceràmiques d'ultrafiltració. L'estudi consta de dues parts: la determinació de les constants d'equilibri de les reaccions 1 i 2 i la simulació del procés global d'estovament esquematzat en la figura 2.

Determinació de les constants d'equilibri $K_{H,Ca}$ i $K_{Ca,Na}$

Experimental

Com a polímer es va utilitzar la sal sòdica d'un copolímer d'àcid acrílic i anhídrid maleic (Acusol 497). Es tracta d'un polielectròlit amb el grup carboxílic $R-COOH/R-COO^-$. Com a sals es van emprar $CaCl_2$ i $NaCl$ i per ajustar el pH, HCl o $NaOH$. El polímer es va analitzar per turbidimetria a 420 nm, el calci per absorció atòmica, el sodi per fotometria de flama i el clorur per electroforesi capil·lar. Es va utilitzar una membrana ceràmica de 5 kDa de MWCO fabricada per Tami.

El dispositiu experimental es mostra a la figura 3. Inicialment, s'addicionava al tanc de reserva la dissolució que s'havia de filtrar, es fixava la pressió a 1 bar i la velocitat tangencial a $11,2 \text{ cm s}^{-1}$ i

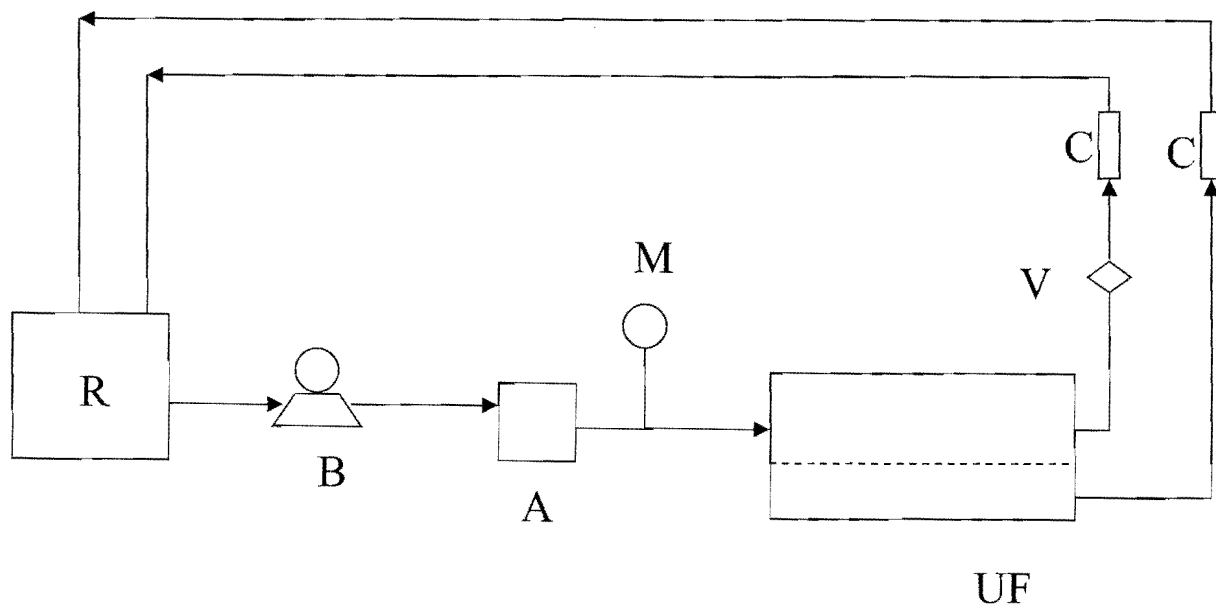


Figura 3. Dispositiu experimental. A: amortidor d'oscil·lacions de pressió. B: bomba impulsora. C: cabalímetre. M: manòmetre. R: tanc de reserva. V: vàlvula reguladora. UF: cèl·lula d'ultrafiltració.

s'iniciava la filtració recirculant tant el permeat com el retingut, cosa que permetia treballar en estat estacionari. Al cap de mitja hora, temps necessari per estabilitzar el sistema, s'agafava una mostra per a l'anàlisi del permeat i el retingut.

Es van assajar dues concentracions de calci, 5 i 1 mM, que corresponen a 500 i 100 ppm de CaCO_3 . Aquestes concentracions són representatives d'una aigua de duresa elevada i una aigua de duresa mitjana. Les concentracions de polímer van ser lleugerament més altes que les mínimes teòriques per poder enllaçar tot el calci, és a dir, 15 i 3 mM. Eventualment, es va fer un assaig amb un excés de polímer.

Es van dur a terme dues sèries d'experiments. En la sèrie Na, es fixava la quantitat de polímer i calci i s'anava addicionant un excés de Na en forma de NaCl. Aquesta sèrie tenia com a objectiu veure la competitivitat entre el calci i el sodi per enllaçar-se amb el polímer. En la sèrie H, s'anava addicionant un excés de protons, en forma de HCl, per analitzar com aquests desplaçaven el calci unit al polímer.

Resultat i discussió

L'anàlisi dels permeats va revelar que el polímer no atravesava la membrana. Els experiments blancs, on es filtrava NaCl o CaCl_2 en absència

de polímer van mostrar que el sodi i el calci no eren retinguts en absolut per la membrana. D'aquí es dedueix que els ions lliures, no units al polímer, travessen totalment la membrana, mentre que els ions units al polímer no ho fan (TORNEIRO 1999, CLAU 2001).

La figura 4 mostra el rebuig de calci, en presència de polímer, quan s'afegeixen quantitats creixents de sodi o protons. S'observa, d'una banda, que el rebuig de calci es manté alt, fins i tot amb l'addició, de grans quantitats de sodi. Això significa que el calci no passa al permeat perquè encara segueix unit al polímer. Per tant, es conclou que l'afinitat del calci pel polímer és molt més elevada que l'afinitat del sodi. Succeeix tot el contrari amb l'addició d'àcid. El protons afegits tenen molta tendència a substituir el calci lligat, aquest es desprèn del polímer i passa al permeat.

Per a determinar el valor de les constants d'equilibri $K_{\text{H,Ca}}$ i $K_{\text{Ca,Na}}$, primer s'han de plantejar el conjunt d'equacions que regeixen el procés. Juntament, amb les eq 3 i 5, cal considerar el balanços de masses de calci i sodi:

$$\text{Ca total} = \text{Ca unit} + \text{Ca lliure} \quad (7)$$

$$\text{Na total} = \text{Na unit} + \text{Na lliure} \quad (8)$$

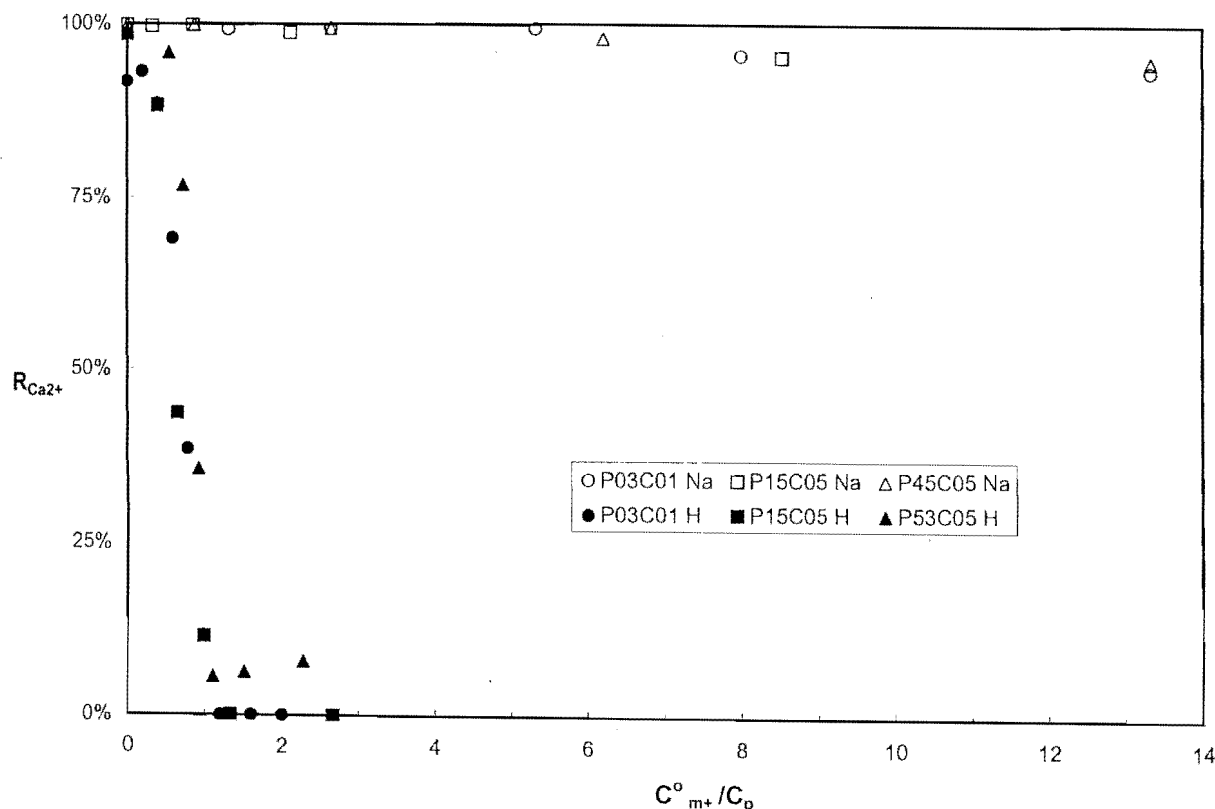


Figura 4. Influència de l'addició de sodi i àcid en el rebuig de calci. C_{m+}^0 concentració de Na^+ o H^+ addicionats. C_p concentració de polímer. Símbols blancs: addició de sodi, símbols negres: addició d'àcid.

on les formes lliures són les analitzades en el permeat i les totals les analitzades en el retingut. D'altra banda cal considerar el producte iònic de l'aigua, K_w i el valor del pK_a del grup $COOH$ del polímer, 4,75 segons la literatura (DAVIDSON 1968).

Amb totes aquestes equacions es busquen els valors de $K_{H,Ca}$ i $K_{Ca,Na}$ que millor expliquen les concentracions de calci i sodi en el permeats. El detall de la resolució, amb l'ajut del programa Mathematica es troba explicat en SABATÉ 2002. Els resultats van ser: $K_{Ca,Na} = 25$ i $K_{H,Ca} = 8,4 \cdot 10^{-12} \text{ pH}^{21}$. Les figures 5 i 6 mostren els rebuigs de calci i sodi experimentals i els calculats. Mentre que la competència entre el calci i el sodi és independent de les concentracions i del pH, el desplaçament del calci pels protons no és definit per una autèntica constant, sinó que a mesura que baixa el pH, aquest desplaçament esdevé més difícil, tal com indica el fet que en baixar el pH el valor de $K_{H,Ca}$ també disminueix.

El punt principal, d'aquest sistema d'intercanvi iònic soluble és la gran diferència d'afinitats del polímer pel sodi, el calci i els protons, de manera que el calci desplaça quasi totalment el sodi del polímer i el protó desplaça quasi totalment el calci. Com que el protó pot ser eliminat amb l'addició d'una base com el NaOH, l'esquema global que es mostra a la figura 2 podrà funcionar amb una gran eficàcia i un petit consum de HCl o NaOH que s'hi afegeixi.

Simulació del procés global de estovament d'aigua

El coneixement de les constants d'equilibri, $K_{H,Ca}$ i $K_{Ca,Na}$, ens permet calcular la separació que efectua una membrana ens unes condicions determinades, és a dir, calcular la composició del permeat si se sap la composició de l'aliment. Els càlculs esmentats, juntament amb la resolució dels balanços de matèria en les diferents parts del sistema de la figura 2 ens donen una eina

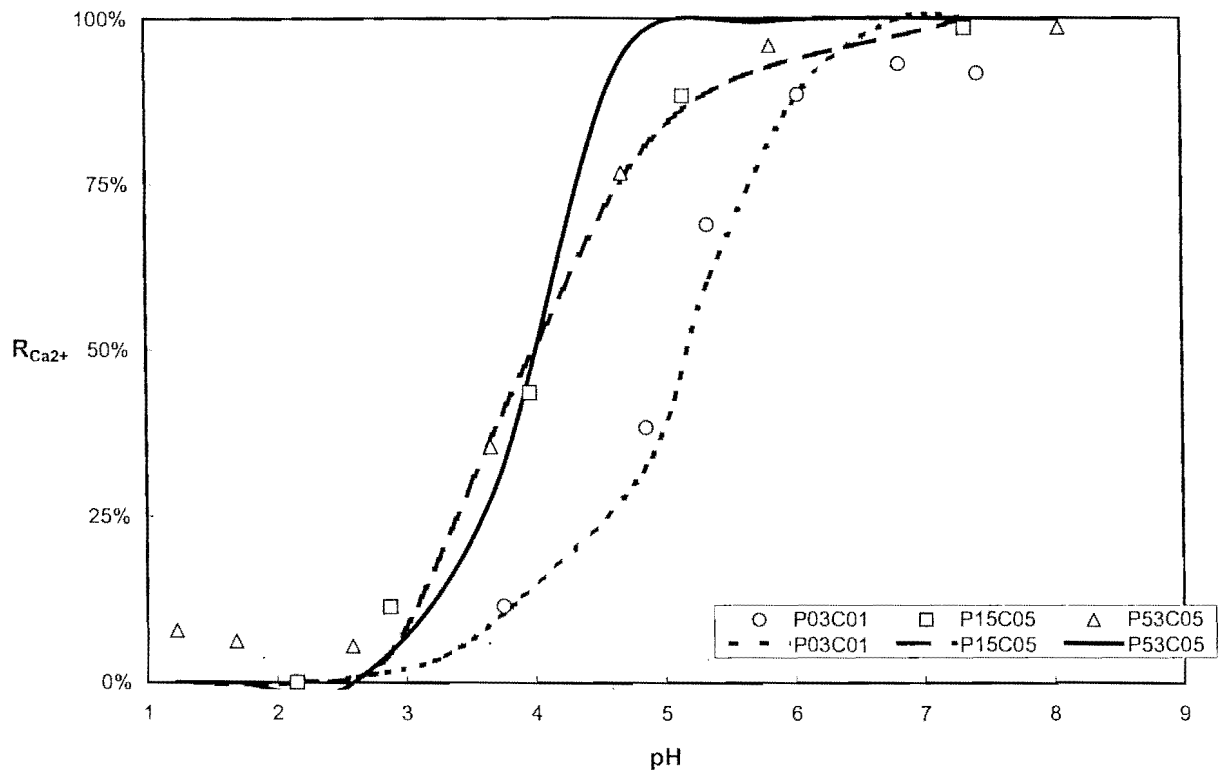


Figura 5. Influència del pH en el rebuig de calci. Punts: valors experimentals. Línies: valors calculats.

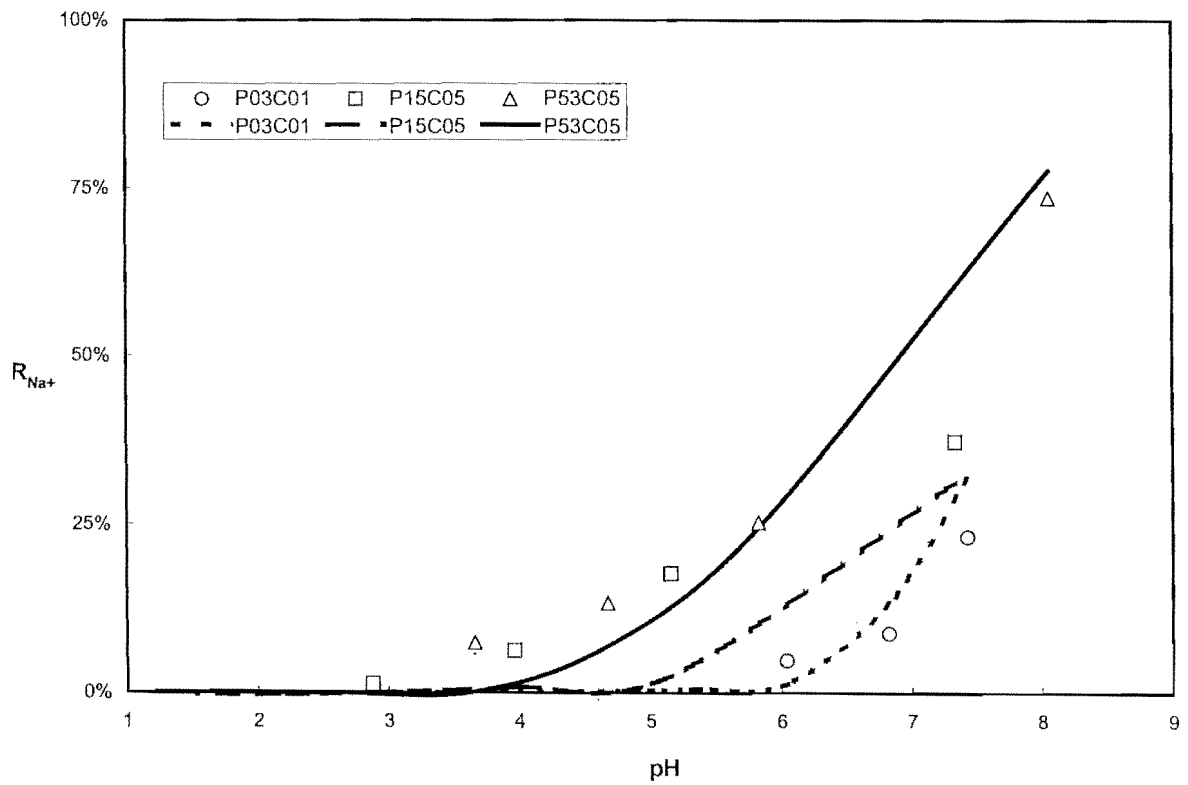


Figura 6. Influència del pH en el rebuig de sodi. Punts: valors experimentals. Línies: valors calculats.

molt flexible per estudiar la influència de diferents variables en la productivitat ($P=J_{P1}/J_{FO}$) i qualitat (concentració de calci en P1). L'enfocament dels càlculs va ser fixar un valor de productivitat per assolir (es van assajar valors del 90% i 95 %) i analitzar com les diferents variables d'operació influeixen sobre la qualitat de l'aigua resultant. Per quantificar la qualitat definim el paràmetre adimensional reducció de calci, CR, com a:

$$CR = 1 - \frac{C_{CaP1}}{C_{CaFO}} \cdot 100 \quad (9)$$

Si $CR = 100\%$ vol dir que la concentració de calci en P1, $C_{Ca,P1}$ és zero. Si $CR = 0\%$, vol dir que la concentració de calci en P1 seria la mateixa que en l'aigua original i que el procés no hauria servit per a res.

Els càlculs per realitzar contenen un gran nombre de variables, però cal restringir les condicions per a assolir resultats raonables. Es van imposar les restriccions següents:

- Els corrents d'àcid i base (A i B) tenen una concentració 12 M i 19 M respectivament, que corresponen a les concentracions de dissolucions comercials concentrades de HCl i NaOH. A més, els mols d'àcid i base introduïts al sistema han de ser els mateixos.
- El calci i el sodi no són en absolut rebutjats en la membrana 2, cosa que obliga a treballar a $pH < 2,75$ en la segona membrana.
- Per minimitzar la polarització de la concentració a prop de la membrana cal assolir velocitats tangencials elevades. Això implica que la relació de cabal J_{RR1}/J_{R2} i J_{RR1}/J_{R2} ha de ser elevada ($>0,95$).

Amb aquestes restriccions les variables que determinen el comportament del procés són essencialment:

- La concentració de polímer amb què s'ha d'omplir inicialment el sistema. N'hi ha d'haver prou per captar el calci que entra a la secció 1. Però una concentració elevada fa disminuir els cabals de permeat. A més, una gran quantitat de polímer necessitaria una elevada addició d'àcid per a desplaçar tots els calcis i sodis en la membrana 2.
- La relació entre els mols d'àcid que entren en el corrent A i els mols de calci que entren en el corrent FO, af. Evidentment, interessa que aquest valor sigui petit, per reduir el consum d'àcid i, de retruc, el de base.

- La recirculació de polímer des de la secció 2 a la 1, és a dir, $ro = J_{RRP}/J_{R2}$. La seva influència és més difícil d'intuir i la simulació serà una eina inestimable per avaluar-la.

Els principals resultats a què s'arriba després de les simulacions són els següents (LLORENS 2003):

- La relació entre els mols d'àcid que entren en el corrent A i els mols de calci que entren en FO, af, ha de ser superior a 2,6. Això vol dir que per separar un ió calci, a la pràctica es necessita l'addició de 2,6 protons. Aquest valor és lleugerament més alt que la proporció estequiomètrica, la qual indica que atenent les seves càrregues elèctriques, caldrien només 2 mols de protons (H^+) per reemplaçar 1 mol d'ions calci (Ca^{2+}).
- La figura 7 mostra la influència de ro, la recirculació de polímer, des de la secció 2 fins a la secció 1, en la reducció de la concentració de calci, CR, per a una productivitat del 90%. Cal un valor mínim de ro, 0,32%, per reciclar el polímer de la secció 2 a la 1 però en augmentar la recirculació la qualitat de l'aigua tractada empitjora. Això és degut al fet que juntament amb el polímer es bombegen protons de la secció 2 a la 1 els quals inhabiliten alguns llocs d'adsorció del polímer. Si es fixa una productivitat del 95 % la reducció de calci que s'obté és lleugerament menor (figura 8).
- Com més gran sigui el polímer recirculat, menys concentració de polímer s'haurà d'afegir inicialment en tot el sistema, PP, tal com es mostra a la figura 9.

Conclusions

El copolímer industrial d'àcid acrílic i anhídrid maleic ha mostrat una bona eficàcia com a intercanviador catiònic per a l'estovament d'aigües. El seu bon funcionament rau en la diferent afinitat que presenta, en ordre decreixent, pels ions H^+ , Ca^{2+} i Na^+ . La quantificació de les constants d'equilibri d'adsorció d'aquests tres ions ha permès la simulació d'un possible procés industrial mitjançant ultrafiltració assistida per polímers per a la separació de calci en aigües dures. Els càlculs han mostrat la possibilitat d'obtenir un cabal d'aigua tova d'un 90-95 % del cabal de l'aigua original a tractar i amb una reducció de calci superior al 99 %.

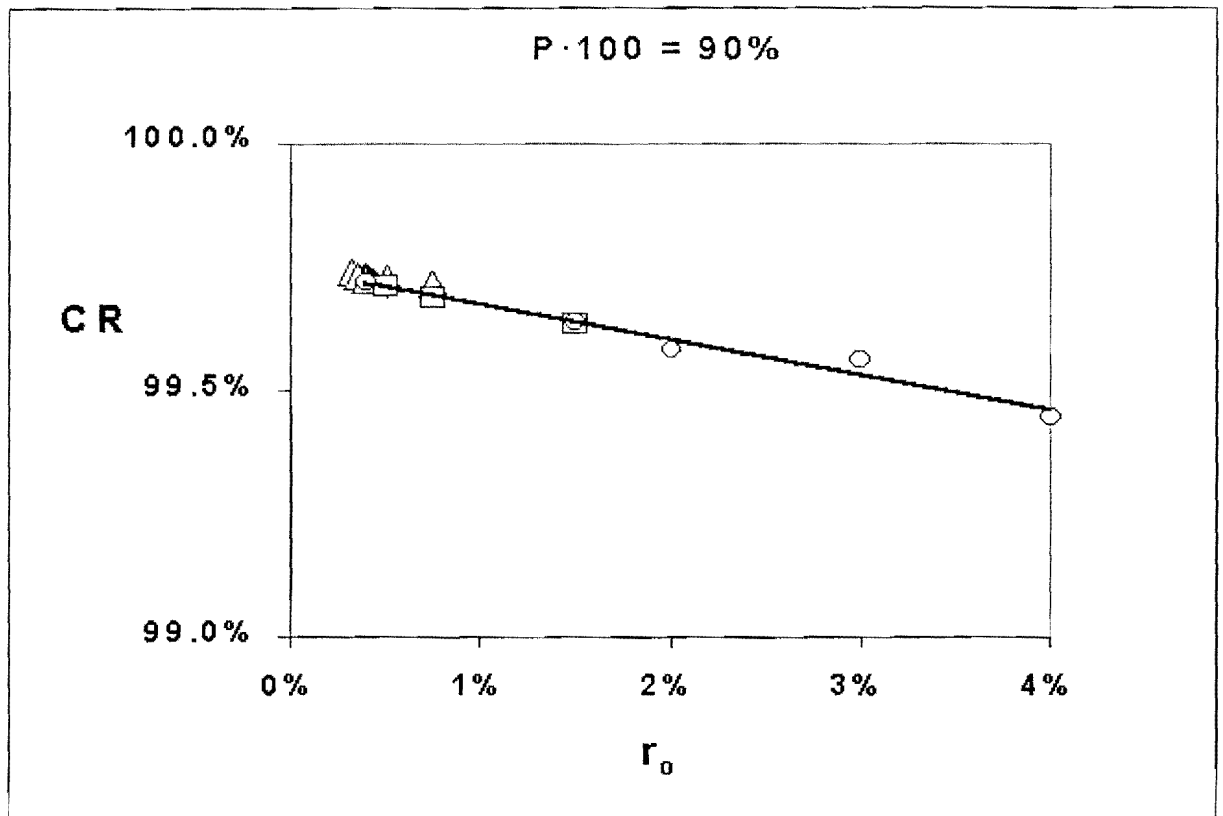


Figura 7. Efecte de la recirculació en la reducció de calci per a una productivitat del 90%.

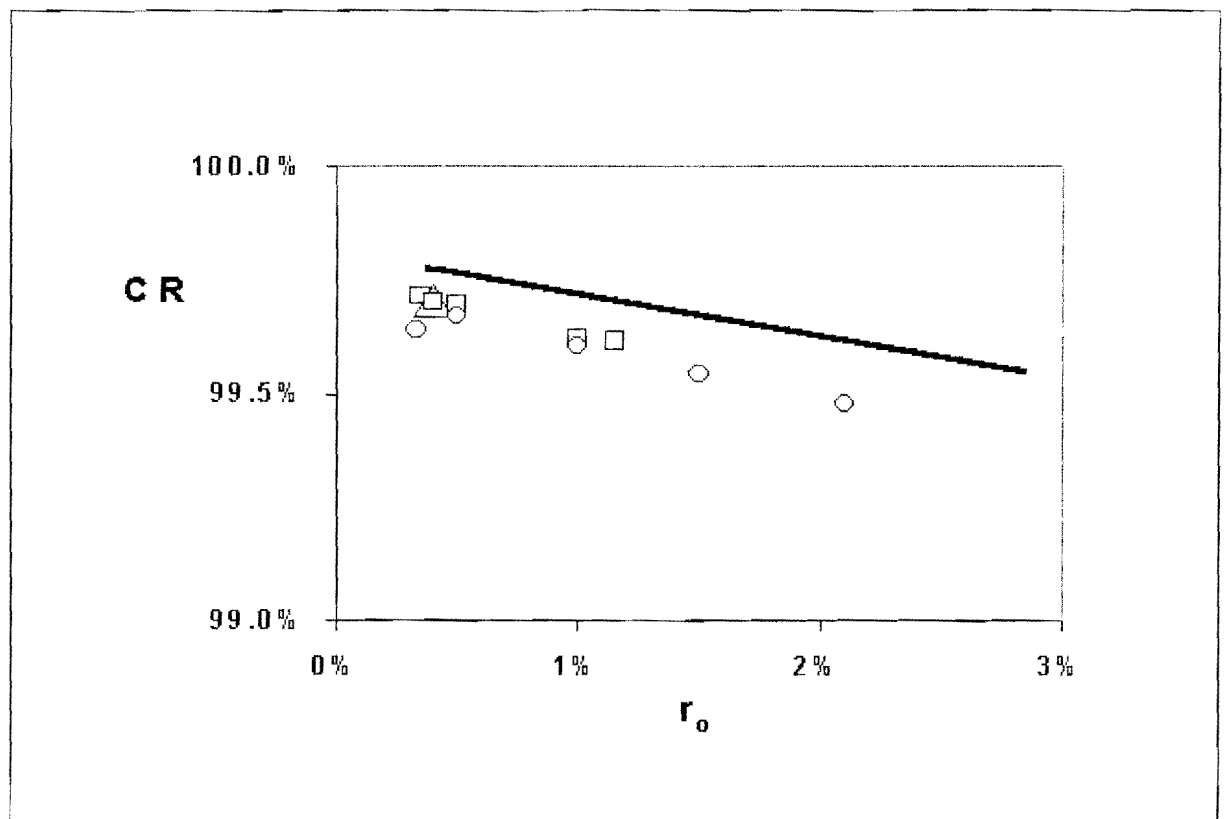


Figura 8. Efecte de la recirculació del polímer en la reducció de calci per a una productivitat del 95%.

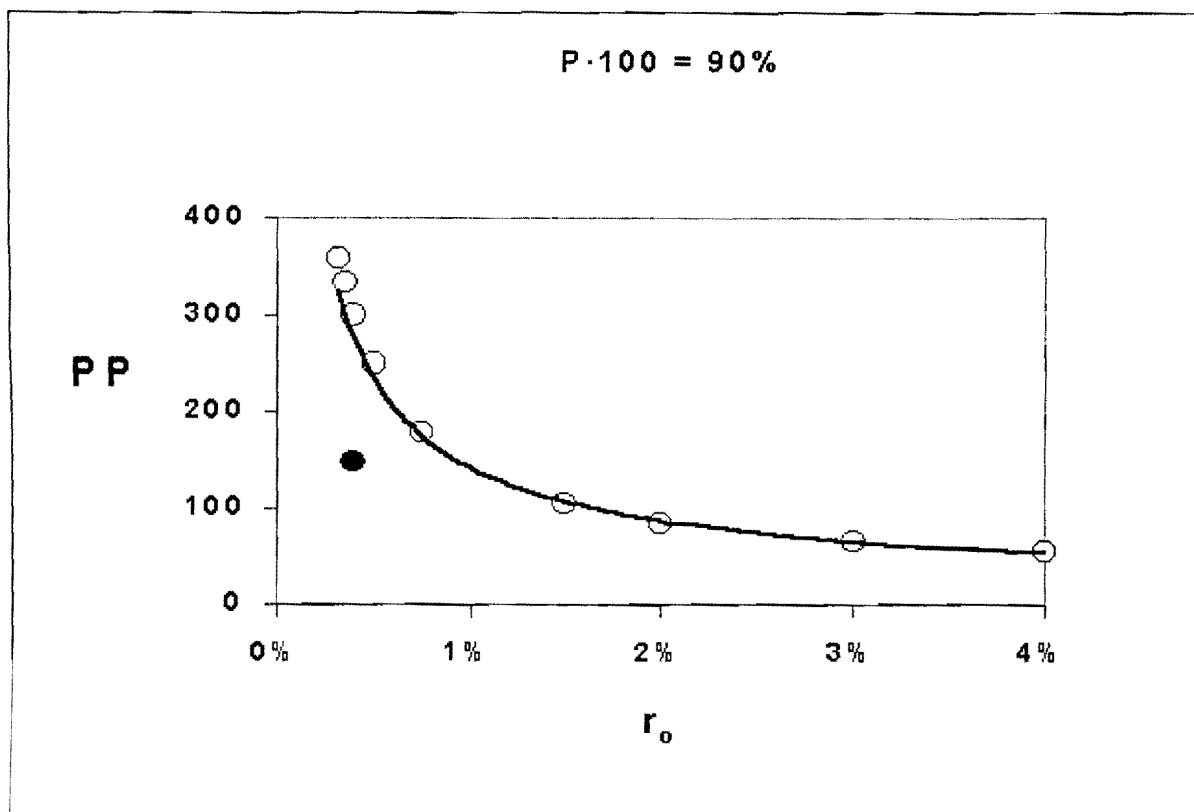


Figura 9. Efecte de la recirculació de polímer en la quantitat de polímer necessari per obtenir una productivitat del 90%.

Bibliografia

ASMAN, G.; SANLI, O. (1997) "Ultrafiltration of Fe(III) solutions in the presence of poly(vinyl alcohol) using modified poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid) membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, 64: 1115.

CLAU, P. (2001) "Ablandamiento de aguas mediante ultrafiltración asistida por polímeros", ESAB (treball final de carrera).

DAVIDSON, R.L.; SITTING, M. (1968) *Water Soluble Resins*, 2 ed., Reinhold, NY.

JUANG, R.; LIANG, J. (1993), "Equilibrium studies for the interaction of aqueous metal-ions and polyacrylic-acid by a batch ultrafiltration method", *J. Membr. Sci.*, 82: 163.

JUANG, R.; SHIAU, R. (2000), "Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration", *J. Membr. Sci.*, 165: 159.

LLORENS, J.; SABATÉ, J.; PUJOLÀ, M. (2003). "Viability of the use of Polymer-assisted Ultrafiltration for continuous water softening", *Sep. Sci. Technol.*, 38, 2:295.

SABATÉ, J.; PUJOLÀ, M.; LLORENS, J. (2002) "Two-Phases Model For Calcium Removal From Aqueous Solution By Polymer Enhanced Ultrafiltration", *J. Membr. Sci.*, 204:139.

SANLI, O.; ASMAN, G. (2000) "Removal of Fe (III) ions from diluted aqueous solution by alginate acid-enhanced ultrafiltration", *J. Appl. Polym. Sci.*, 77: 1096.

SASAKI, K.J.; BURNETT, S.L.; CHRISTIAN, S.D.; TUCKER, E.E.; SCAMEHORN, J.F. (1989), "Polyelectrolyte Ultrafiltration of Multivalent Ions. Removal of Cu^{2+} by Sodium Poly(styrenesulfonate)", *Langmuir*, 5: 363.

TABATABAI, A.; SCAMEHORN, J.F.; CHRISTIAN, S.D. (1995) "Water Softening Using Polyelectrolyte-Enhanced Ultrafiltration", *Sep. Sci. Technol.*, 30 : 211.

TABATABAI, A.; SCAMEHORN, J.F.; CHRISTIAN, S.D. (1995) "Economic feasibility of polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration (PEUF) for water softening", *J. Membr. Sci.*, 100: 193.

TORNEIRO, O. (1999) "Estudio de la viabilidad tecnológica del ablandamiento de aguas mediante técnicas de ultrafiltración", ESAB (treball final de carrera).

NOTACIÓ

af	Relació entre la quantitat d'àcid i calci que entra al sistema ($\text{mol H}^+ / \text{mol Ca}^{2+}$).	CR	Reducció de calci (adimensional).
ro	Cabal de recirculació del polímer des de la secció 2 fins a la secció 1 (adimensional).	J _i	Cabal del corrent i (L h^{-1}).
C _i	Concentració de l'espècie i.	P	Productivitat. Cabal d'aigua tova / cabal d'aigua per tractar.
		R	Rebuig.