



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Ingeniería química

**VALORIZACIÓN DE AMONIO DE AGUAS RESIDUALES COMO
FERTILIZANTE LÍQUIDO (SALES DE AMONIO) MEDIANTE
CONTACTORES DE MEMBRANA**



Memoria

Autor: Julián Jiménez Cárdenas
Director: César Alberto Valderrama Ángel
Codirectora: Mònica Reig i Amat
Convocatoria: Junio 2018

Resumen

El amonio presenta serios problemas ambientales causados por su exceso en el ecosistema, el cual genera el proceso de eutrofización. En algunas ocasiones, las aguas residuales contienen amonio, como resultado de muchos procesos industriales. Por lo tanto, la cantidad de amonio en las aguas residuales debería ser reducida para minimizar el riesgo ambiental. El nitrógeno además es un recurso limitado, el cual es necesario para muchos procesos, ya sea la digestión anaeróbica en reactores o la nutrición de las plantas. En este trabajo se utiliza un proceso de adsorción con zeolitas en una columna, seguido de una tecnología de membranas nueva, de bajo coste y respetuosa con el medioambiente para recuperar el amonio en las aguas y crear fertilizantes líquidos con este.

Se creó un agua sintética con la misma composición química que una corriente de agua residual. Esta corriente provenía de la digestión anaeróbica de una planta de tratamiento de aguas residuales de El Prat (Barcelona, España). Se utilizó una zeolita del tipo clinoptilolita activada en forma Z-Na para adsorber el amonio contenido en esta agua (1088 mg/L). La capacidad de adsorción de amonio por parte de la zeolita resultó ser igual a 25.6 mg/g zeolita. Se obtuvo una recuperación de amonio superior al 95%. Una vez saturadas de amonio las zeolitas, estas se regeneraron circulando NaOH 1M por la columna, obteniendo una solución de agua N-amoniaco con NaOH a un pH igual a 12.6 y con una concentración de amonio igual a 5000 ppm. En el proceso de adsorción-desorción se obtuvo, por tanto, un factor de concentración igual a 4.5. Esta agua N-amoniaco concentrada fue circulada por el lumen del contactor de membrana, mientras que por el shell se hizo circular ácido fosfórico 0.4 M. El amoniaco en forma gas pasaba al lado del shell a causa de la diferencia de presiones, dando lugar así a un fosfato de amonio líquido. Se añadió ácido fosfórico del 85% en peso al shell durante el proceso para mantener el pH de este entre 6 y 7, ya que el amoníaco lo aumentaba. En la etapa de contactores se consiguió extraer el 90% del amoniaco presente en el lumen, dando lugar a un factor de concentración de amonio en el shell igual a 20.81. Del proceso de extracción se obtiene un fosfato de amonio con un 10% de N y un 17% de P₂O₅.



Agradecimientos

Tanto el proyecto Waste2Products (CTM2014-57302-R) como el proyecto R2MIT (CTM2017-85346) dieron soporte a esta investigación financiada por el Ministerio De Economía i Competitividad (MINECO) y la Generalitat de Catalunya (ref.2017-SGR-312), España.

Agradecimientos a Mònica Reig i Amat y a Xanel Vecino Bello por su ayuda tanto a nivel experimental, como en análisis e interpretación de resultados. Su participación ha sido clave para la realización de este proyecto.



Índice

RESUMEN	I
AGRADECIMIENTOS	III
1. INTRODUCCIÓN	8
1.1. Objetivos del trabajo.....	9
1.2. Alcance del trabajo	9
2. FUNDAMENTO DE LAS TÉCNICAS EMPLEADAS EN EL TRABAJO	11
2.1. Intercambio iónico con zeolitas.....	11
2.1.1. Zeolitas.....	12
2.2. Contactores de membrana	14
2.2.1. Contactores de membrana de fibra hueca	14
2.2.2. Membranas de fibra hueca	15
3. ESTADO DEL ARTE EN PROCESOS DE ADSORCIÓN MEDIANTE ZEOLITAS Y CONTACTORES LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA LA RECUPERACIÓN DE AMONIO	17
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	20
4.1. Condiciones experimentales del proceso de adsorción-desorción	21
4.1.1. Agua a tratar	21
4.1.2. Montaje de la columna de adsorción	21
4.1.3. Zeolita empleada.....	23
4.1.4. Cálculo del volumen de lecho	23
4.1.5. Proceso de adsorción -desorción	25
4.2. Condiciones experimentales del proceso de membrana mediante contactores líquido-líquido	26
5. RESULTADOS	28
5.1. Resultados de la etapa de adsorción-desorción	28
5.1.1. Estudio de los VL empleados mediante la columna de adsorción	28
5.1.2. Estudio de adsorción del amonio.....	28
5.1.3. Estudio de adsorción de los cationes	30
5.1.4. Estudio de la adsorción de los aniones	31
5.1.5. Estudio de la desorción del amonio	33
5.1.6. Estudio de la evolución de los cationes en la desorción.....	34
5.1.7. Estudio de la evolución de los aniones en la desorción.....	35

5.1.8.	Evolución del lavado de la columna	36
6.	RESULTADOS DE LA ETAPA DEL PROCESO DE MEMBRANAS _____	37
6.1.	Estudio de la evolución de los iones en la parte del lumen.....	37
6.1.1.	Evolución de los cationes en el lumen.....	37
6.1.2.	Evolución de los aniones en el lumen.....	39
6.2.	Estudio de la evolución de los iones en la parte del shell.....	40
7.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS _____	43
8.	ANÁLISIS DEL IMPACTO MEDIOAMBIENTAL _____	46
8.1.	Generación de residuos a nivel experimental.....	46
8.2.	Evaluación del impacto ambiental a gran escala	46
9.	ANÁLISIS ECONÓMICO _____	48
10.	CONCLUSIONES _____	50
BIBLIOGRAFÍA	_____	51

1. Introducción

El nitrógeno es un nutriente esencial para todas las formas de vida, sin embargo, la presencia en exceso de este en aguas como ríos y lagos provoca un crecimiento descontrolado de las algas y el consiguiente agotamiento del oxígeno disuelto en ellas (Blaas & Kroeze, 2016). Este fenómeno, llamado eutrofización, es muy dañino para los ecosistemas, ya que acaba con la vida en estas aguas. Es, por tanto, muy importante no verter aguas residuales con una gran presencia de nitrógeno en ellas.

No obstante, las aguas residuales generadas por las industrias, las granjas y las viviendas contienen amoníaco/amonio. Es inevitable generar aguas residuales con amonio ya que en los digestores anaeróbicos se requiere la presencia de nutrientes como el nitrógeno y el fósforo para que la población microbiana se desarrolle completamente (Henares, 2017). Por lo tanto es necesario extraerlo en su mayor parte para provocar un mínimo impacto en el medio ambiente. (Licon Bernal, Maya, Valderrama, & Cortina, 2016)

Varios métodos han sido propuestos para extraer el amoníaco de las corrientes ricas en amonio ($0.5-2 \text{ g/L NH}_4^+$) (por ejemplo, del líquido sobrenadante de los digestores anaeróbicos (DA)), como la extracción del amoníaco con aire a pH elevado, el intercambio iónico, la precipitación de fosfatos de amonio y magnesio o la eliminación biológica de nitrógeno (Licon Bernal et al., 2016). También existen métodos de recuperación de amonio como la precipitación de estruvita (Hermassi et al., 2018). La nueva normativa requiere reducir los niveles de descarga de amonio desde valores regulados de 15 mg/L NH_4^+ hasta nuevos valores recomendados de 1 mg/L NH_4^+ (Sutton, Howard, & Erisman, 2011). Los procesos de eliminación de amonio, tales como la extracción con aire y la nitrificación-desnitrificación biológica, no son económicamente factibles. Además, es preferible recuperar el amonio a eliminarlo. Normalmente, la reducción de los niveles de amonio por debajo de 1 mg/L requiere la integración de procesos de intercambio iónico usando zeolitas, las cuales, en el momento de regenerarlas usando NaCl o NaOH, producen concentrados ricos en amonio de hasta $1-3 \text{ g/L}$. Debido a que los procesos de intercambio iónico requieren tratamientos previos como la eliminación de partículas de materia usando filtros de arena o procesos de ultrafiltración, la calidad de estos efluentes es más adecuada para una implementación exitosa de los contactores de membrana líquido-líquido (Licon Bernal et al., 2016).

Así pues, pasando las aguas residuales por un circuito que incluye ultrafiltración, intercambio iónico mediante el uso de zeolitas y contactores de membrana líquido-líquido, no sólo se podría reducir enormemente la concentración de amonio en estas, sino que también se conseguiría aprovechar este amonio para producir nitratos y/o fosfatos de amonio, que se pretenden utilizar como fertilizantes líquidos para las tierras de cultivo. De esta manera se generaría una economía circular

que además de recuperar el amonio, tan nocivo para las aguas, lo aprovecharía como fertilizante, reduciendo la necesidad de producirlo.

Este proyecto pretende estudiar la viabilidad del proceso de adsorción mediante zeolitas y el proceso de tecnología de membranas mediante los contactores líquido-líquido, todavía poco estudiados, para la recuperación y posterior utilización del nitrógeno para el cultivo.

1.1. Objetivos del trabajo

Este trabajo tiene dos objetivos principales:

- 1) La recuperación del amonio de las aguas residuales procedentes de la digestión anaeróbica de una planta de tratamiento de aguas, mediante intercambio iónico con zeolitas y uso de contactores de membrana líquido-líquido.
- 2) La producción de sales de amonio como fertilizante líquido.

Durante la realización del proyecto surgen objetivos secundarios:

- El estudio de la capacidad de adsorción de la zeolita utilizada.
- El estudio de la adsorción mediante zeolitas para todos los iones presentes en el agua de entrada.
- La evaluación del comportamiento de los iones presentes en el agua durante la etapa de contactores tanto en el lumen como en el shell.

1.2. Alcance del trabajo

Para el cumplimiento de estos objetivos se realizarán las siguientes acciones:

-En el proceso de adsorción con zeolitas se estudiarán las condiciones de operación como son el caudal y el tiempo en la adsorción, desorción y lavados. Para ello, se llevarán a cabo medidas de conductividad, pH y medición por cromatografía iónica. No se estudiará, sin embargo, cómo afecta la temperatura durante la adsorción ni se estudiará tampoco la adsorción a diferentes niveles de pH.

-En la etapa de los contactores₂ se estudiará la extracción de amonio a un determinado caudal, midiendo el tiempo y usando un ácido fosfórico de concentración conocida para la formación de los fosfatos y manteniendo el pH de este ácido fosfórico/fosfato de amonio entre un rango de valores. Con el fin de conseguir este propósito se tomarán medidas de pH y medición por cromatografía iónica

de todos los iones. No se estudiará cómo afectan los niveles de concentración a la extracción del amonio, así como la temperatura.

2. Fundamento de las técnicas empleadas en el trabajo

En este trabajo se emplean las técnicas de intercambio iónico con zeolitas y de recuperación por contactores de membrana líquido-líquido.

2.1. Intercambio iónico con zeolitas

Una reacción de intercambio iónico puede ser definida como el intercambio reversible de iones entre una fase sólida (el intercambiador iónico), en este caso la zeolita, y una fase líquida, en este caso el agua residuales a tratar, siendo el intercambiador iónico (zeolita) insoluble en el medio en el que el intercambio es llevado a cabo (agua residual). Si un intercambiador iónico $M^- A^+$, que contiene los cationes A^+ , es puesto en contacto con una solución acuosa que contiene los cationes B^+ , se produce una reacción de intercambio iónico que puede verse representada en la ecuación 1.



Donde M^- es el complemento aniónico fijo del intercambiador iónico $M^- A^+$, a menudo llamado simplemente el anión fijo (Harland & Grimshaw, 1994).

En este estudio se utiliza la zeolita cargada de sodio para adsorber el amonio de las aguas. Llega un punto en que la zeolita está saturada y es necesario regenerarla, circulando una solución que contenga el ion con el cuál se desea cargar la zeolita para que pueda volver a realizarse el intercambio iónico.

La adsorción y la separación de los iones están basadas en procesos cromatográficos que suceden en la superficie de los cristales de la zeolita. Tanto la adsorción como la desorción están determinadas por las diferentes velocidades de migración de los compuestos a lo largo de la superficie del adsorbente. Estas velocidades de migración son determinadas por las interacciones de los iones con la superficie de la zeolita y por efectos estéricos (Guisnet, 2007).

Este proceso se suele llevar a cabo en una columna de adsorción, tal y como se muestra en la Figura 1.

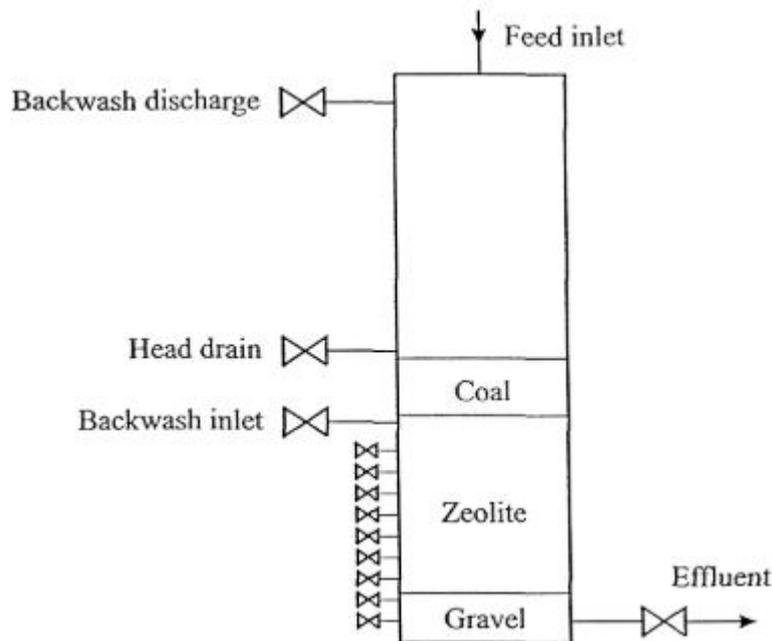


Figura 1. Intercambio iónico producido en una columna de adsorción. (Fuente:Cooney, Booker, Shallcross, & Stevens, 1999).

2.1.1. Zeolitas

Las zeolitas son sólidos cristalinos hechos de silicio, aluminio y oxígeno que tienen unas cavidades en las que pueden residir cationes, agua o pequeñas moléculas (Figura 2). Muchas de ellas surgen de forma natural como minerales, aunque la mayoría han sido hechas sintéticamente. Actualmente hay 191 formas de zeolitas identificadas y más de 40 surgen de forma natural (Baerlocher, McCusker, & Olson, 2007).

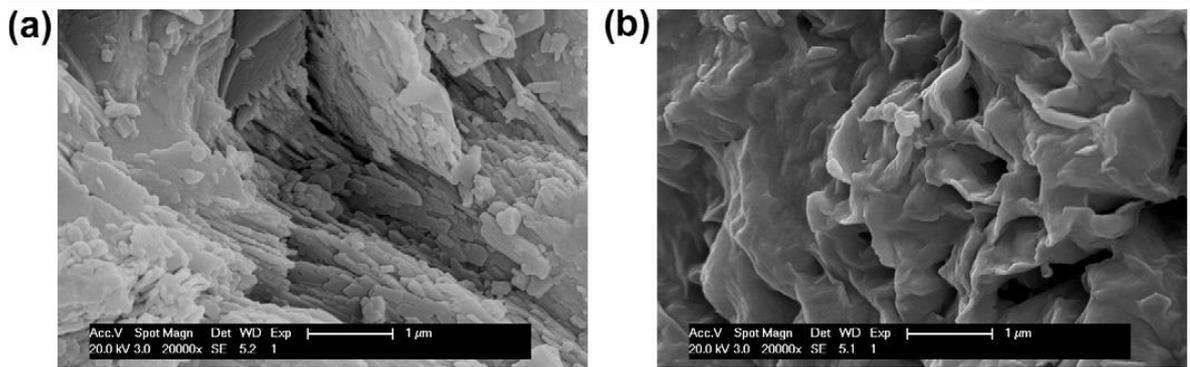


Figura 2. Estructura porosa de la zeolita pura (a) y zeolita en forma Z-Na (b). (Fuente: Lin et al., 2013).

Se empezaron a utilizar en 1954 como adsorbentes para separaciones y purificaciones industriales. Gracias a sus propiedades porosas únicas, las zeolitas se usan en una gran variedad de aplicaciones como craqueo petroquímico, ablandamiento y purificación de aguas, separación y extracción de gases, etc. (Čejka & Heyrovsky, 2005).

Estas cavidades porosas son resultado de la estructura interna de las zeolitas, que está caracterizada por ser una red cristalina tetraédrica de tres dimensiones, formada por 4 átomos de oxígeno rodeando un catión, normalmente silicio. Las zeolitas hacen la función de un “colador molecular”, ya que solo permiten el paso por sus canales a moléculas de igual o menor tamaño que sus poros, mientras que las de mayor tamaño son excluidas (Moshoeshoe, Nadiye-tabbiruka, & Obuseng, 2017).

Las propiedades del intercambio catiónico de la zeolita de aluminosilicatos tradicional surgen del posicionamiento isomorfo del aluminio en coordinación tetraédrica entre sus cavidades de Si/Al (Čejka & Bekkum, 2005). Esto supone una carga negativa de la red ($\text{Si}^{+4} \rightarrow \text{Al}^{3+}$) que es contrarrestada por los cationes contenidos en sus cavidades. El carácter iónico del enlace entre los cationes intersticiales y la estructura proporcionan un intercambio catiónico sencillo para las zeolitas con estructuras abiertas. En estas cavidades los cationes son fácilmente intercambiados por otros cationes presentes en la solución acuosa, aunque en algunas estructuras cristalinas de poros estrechos, como la natrolita, el intercambio iónico es lento y dificultoso (Townsend & Coker, 2001).

2.2. Contactores de membrana

Un contactor de membrana es un dispositivo que consigue una transferencia líquido-líquido o gas-líquido sin dispersión de una fase dentro de la otra. Esto se consigue pasando los fluidos por las caras opuestas de una membrana microporosa (Gabelman & Hwang, 1999).

A partir de un control cuidadoso de la diferencia de presiones entre los fluidos, uno de ellos es inmovilizado en los poros de la membrana para que la interfaz líquido-líquido se encuentre en la boca de cada uno de los poros, permitiendo de esta forma que el otro fluido lo arrastre consigo. Este acercamiento ofrece un gran número de importantes ventajas sobre los contactores de fase dispersa convencionales, como por ejemplo la ausencia de emulsiones, la no aparición de desbordamientos trabajando a caudales elevados, no se produce descarga a caudales pequeños, no necesita diferencia de densidades entre los fluidos y tiene una sorprendentemente alta área interfacial. De hecho, los contactores de membrana ofrecen 30 veces más área de la que es posible obtener con absorbedores de gas y 500 veces la que se puede obtener en columnas de extracción líquido-líquido, conduciendo a unos valores de eficiencia de transferencia de masa remarcablemente altos. Aunque son posibles muchas geometrías de módulos de membrana, los que más atención han recibido son los CMFH (Contactores de membrana de fibra hueca) (Figura 3) (Gabelman & Hwang, 1999).

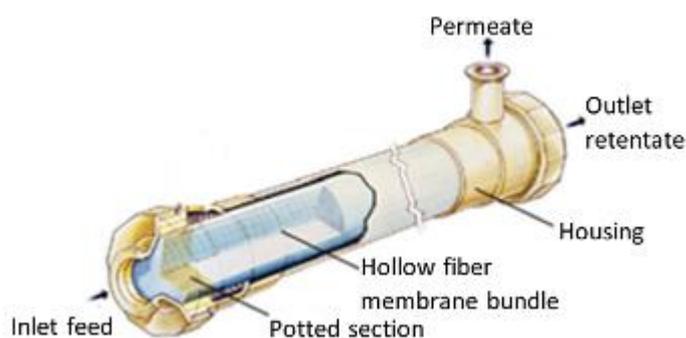


Figura 3. Módulo de contactor de membrana de fibra hueca. El “inlet” y el “outlet” representan la entrada y la salida del lumen, el “permeate” representa el shell. (Fuente:Mejia Mendez, Castel, Lemaitre, & Favre, 2018)

2.2.1. Contactores de membrana de fibra hueca

Los módulos de membranas de fibras huecas son instrumentos con una carcasa la cual en su interior tiene un haz formado por finos tubos capilares, y cuyos extremos se insertan en un soporte de resina

epoxi. Los diámetros de las fibras son generalmente pequeños (diámetro interno entre 40 y 200 μm y externo entre 80 y 300 μm). Se puede operar con estos contactores en dos configuraciones posibles. La primera se basa en la introducción de la alimentación por el lado de la carcasa (comúnmente conocido como el shell, debido a su nomenclatura inglesa), pasando el permeado a través de la pared de la fibra y saliendo por los extremos abiertos de las mismas. En la segunda configuración se hace pasar la alimentación por el interior de las fibras (comúnmente conocido como lado del lumen), mientras que el permeado fluye hacia la carcasa del módulo y se recoge en ésta. Ambas configuraciones tienen sus ventajas y sus inconvenientes. En el caso de la alimentación en el lado de la carcasa (shell), puede aparecer canalización o caminos preferenciales, provocando así, una disminución de la eficacia de los módulos, ya que se reduce el área efectiva de la membrana. Este problema se puede solventar incluyendo un tubo de distribución de flujo en el centro del módulo, el cual facilita una distribución más uniforme del fluido. Cuando se introduce la alimentación por el lado de las fibras (lumen) el pequeño diámetro de estas puede provocar problemas por caídas de presión elevadas. Además, se puede observar un ensuciamiento mucho mayor en la configuración lumen, siendo necesario un prefiltrado para evitar obstrucciones en las fibras (Baker, 2012). Estos módulos se utilizan frecuentemente en procesos de separación de gases (Yan et al., 2007) y absorción/extracción de gases (Cookney et al., 2012, 2016; Ito et al., 1998; Rahim et al., 2014) (Henares, 2017). En el presente estudio se utilizarán los CMFH.

2.2.2. Membranas de fibra hueca

Una membrana se puede definir como una película delgada que separa dos fases y actúa como barrera selectiva al transporte de materia (Mulder, 1996).

Principalmente existen dos tipos de materiales que se suelen utilizar, poliméricos y cerámicos. Las membranas cerámicas suelen tener mayor estabilidad química, mecánica y térmica, pero como inconveniente tienen que son muy frágiles, por lo que la mayoría de las empresas que comercializan membranas destinadas al tratamiento de aguas utilizan membranas poliméricas (Robles, Rojo, & Bas, 2011).

Las membranas poliméricas más usadas normalmente en tratamientos de agua son las derivadas de compuestos de celulosa, poliamidas, poliacrinitrilo, polisulfonas, polietersulfonas, politetrafluoretileno, polifloruro de vinilideno, polietileno, policarbonato y polipropileno (Mulder, 1996). En este estudio se utiliza la membrana de fibra hueca (Figura 4).

Debido al diámetro interior muy pequeño de las fibras de la membrana que están entre 40 y 200 μm , las partículas grandes y concentraciones de altos sólidos no pueden procesarse en estas membranas eficientemente. Si son fabricadas de polietersulfona las unidades de membrana pueden esterilizarse

con agua calentada por encima de los 100°C a presión para evitar que estas se estropeen (Robles et al., 2011).

Para compensar el ensuciamiento de las membranas pueden retrolavarse periódicamente. Sin embargo, el fluido de retrolavado debe estar filtrado para remover las partículas que tapen o dañen la pared de la fibra porosa. La figura 4 muestra una sección transversal de este tipo de membranas (Robles et al., 2011).

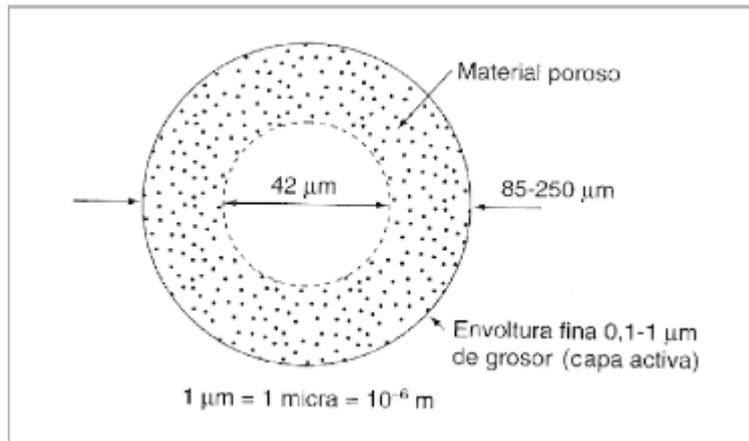


Figura 4. Sección transversal de membrana de fibra hueca (Robles et al., 2011)

3. Estado del arte en procesos de adsorción mediante zeolitas y contactores líquido-líquido para la recuperación de amonio

En el trabajo de Wasielewski et al. (2018) evaluaron 3 tipos de clinoptilolita con diferentes tamaños de grano (EcoZeo 20 y CCP 20: 0-20 μm , Micro 200: 0-200 μm) para determinar sus propiedades de adsorción. Realizaron pruebas variando los parámetros de la solución de alimentación ($C_0 = 1000 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{L}$) tales como pH, temperatura o tiempo de contacto. El experimento de adsorción consistía en introducir la clinoptilolita y la solución de amonio en un mismo recipiente, y colocar este en agitación magnética. La regeneración se realizaba con acetato de potasio y el lavado tras la regeneración con etanol. Las 3 clinoptilolitas resultaron igual de buenas en cuanto a adsorción de amonio, en un rango de pH entre 2 y 8. También se concluyó que un tiempo de contacto de 60 minutos era suficiente para alcanzar una adsorción del 84 al 88%. Se estudió la adsorción en un rango de temperaturas que variaba de 10 a 34 $^\circ\text{C}$ y la mayor adsorción se obtuvo a los 34 $^\circ\text{C}$, determinando así que el proceso de adsorción de las clinoptilolitas es exergónico y endotérmico.

En el estudio de Kuang et al., (2018) se construyó un sistema de adsorción electroquímica colocando zeolitas y partículas de hierro entre electrodos para la recuperación de nitrato y sus derivados sin una acumulación excesiva de cloro. Se investigaron los efectos de variables independientes (partículas de hierro, zeolita y densidad de corriente). Las condiciones óptimas para la recuperación de nitrato (95%) resultaron ser 19.7 g de partículas de hierro, 28.2 g de zeolitas y una densidad de corriente de 18.7 mA/cm^2 . Las partículas de hierro ionizadas proporcionaban un incremento en la eficiencia de la transferencia de masa, provocando así una reducción del nitrato y un descenso en la energía consumida.

En el trabajo de Yin et al. (2018) se investigó la recuperación de N y P usando un sistema de infiltración de dos etapas basado en clinoptilolita cargada con sodio (Z-Na) y atapulgita rica en calcio tratada térmicamente. Los resultados indicaron que la capacidad de adsorción de las clinoptilolitas se encontraba en un rango entre 6.64 a 7.27 $\text{mg N}/\text{g}$. Estudiaron 3 tamaños diferentes de clinoptilolitas (0.2-0.5mm, 0.5mm-1.0mm y 1.0-2.0mm) y se concluyó que conforme mayor era el tamaño de estas, menor era su capacidad de adsorción. Un experimento indicó que el sistema consiguió una eficiencia de recuperación del 99.4% en N y del 99.0% en P, y un ratio de extracción de 50.3 $\text{g N}/\text{m}^3/\text{d}$ y 8.83 $\text{g P}/\text{m}^3/\text{d}$ para una concentración de la alimentación de 50 $\text{mg N}/\text{L}$ y 10 $\text{mg P}/\text{L}$, con un tiempo de retención hidráulica de 16 h. Cuando se aumentó la concentración de la alimentación hasta 100 $\text{mg N}/\text{L}$ y 20 $\text{mg P}/\text{L}$, la eficiencia de extracción de amonio bajó hasta el 65.3%, mientras que el sistema

todavía pudo mantener una alta extracción de P del 97.9%. Se concluyó que mayores tiempos de retención hidráulica favorecían la recuperación de N y P.

Nguyen y Tanner, (1998) utilizaron dos tipos de zeolitas en su estudio (mordenita y clinoptilolita) de diferentes tamaños (0.25-0.50 mm y 2.00-2.83 mm) en aguas residuales y sintéticas. Llegaron a la conclusión de que ambas zeolitas, independientemente de su tamaño, eran igual de efectivas (87-98%) extrayendo el amonio de aguas sintéticas así como de aguas residuales domésticas. También obtuvieron mejores resultados con la mordenita que con la clinoptilolita. Las aguas residuales contenían una concentración de 150 mg N-NH₄⁺/L, mientras que las aguas sintéticas tenían una concentración que variaba entre 350-750 mg N-NH₄⁺/L. No parece que trabajaran con zeolitas en forma Z-Na, por lo que comentan que en las aguas con presencia de Na⁺ la eficiencia de recuperación de amonio es mucho menor. Por último, afirman que una mayor velocidad de la alimentación provoca una curva de ruptura a menor tiempo.

Sancho et al., (2017) realizaron un estudio en el cual utilizaron clinoptilolita para adsorber bajos niveles de amonio (hasta 100 mg N/L) de aguas residuales tratadas, usando columnas de adsorción. Una vez activada a la forma Z-Na, la zeolita demostró una capacidad de adsorción de 29 mg N-NH₄⁺/g en soluciones de amonio, y de 23 mg N-NH₄⁺/g en aguas residuales, a pH = 8. Los experimentos con soluciones con concentraciones de 100 mg N/L determinaron una adsorción efectiva y unos factores de concentración en los eluyentes entre 20 y 30 en ciclos consecutivos. La zeolita fue regenerada usando una solución de 2 g NaOH/L. Y los concentrados ricos en amonio/amoniaco (2-3 g/L) en NaOH fueron usados en un contactor de membrana líquido-líquido en recirculación, con ácido fosfórico y nítrico circulando por el shell. La recuperación de amonio superó el 98%. Los nitratos de amonio y fosfatos diamónicos formados alcanzaron unas concentraciones entre el 2-5% en peso de N.

Ahn et al. (2011) estudiaron la recuperación de amonio mediante destilación por membranas usando un contactor de membrana de politetrafluoroetileno. Utilizaron ácido fosfórico del 10% en peso que circularon por el shell para formar sulfato de amonio. Los autores destacaron que un elevado pH de la alimentación beneficiaba la extracción de amonio. Y que el caudal era un factor crítico.

Darestani et al. (2017) postularon que circular la alimentación por la parte del shell es preferible a hacerlo por el lumen, y que la velocidad de la alimentación no es importante en la configuración cerrada (recirculación) a diferencia de en la abierta, en la cual es crítica. También concluyen que una mayor concentración del ácido usado, en su caso el ácido sulfúrico, facilitaba la extracción de amonio de la alimentación. Mientras que una mayor concentración de amonio en la alimentación disminuía el coeficiente de transferencia de masa.

En el estudio de Licon Bernal et al., (2016) evaluaron el uso de los contactores de membrana de fibra hueca como proceso de concentración y purificación de corrientes con amonio para producir

soluciones de NH_4NO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ para un uso potencial como fertilizantes líquidos. Investigaron la influencia de diversos parámetros operacionales (caudal, concentración inicial de amoniaco y concentración del ácido en el shell) en un proceso de recirculación. Concluyeron que debido a la alta basicidad de las corrientes de amoniaco en la alimentación ($\text{pH} > 12$), el proceso de transporte de masa era controlado por la concentración de ácido libre en el shell. Desarrollaron un algoritmo de masa de transporte para predecir el pH de la solución en el shell con el propósito de hallar la concentración de ácido libre en el shell y así optimizar la recuperación de amonio. La etapa de recirculación permitía unas capacidades de recuperación mayores del 98% cuando la concentración de ácido libre era mantenida, permitiendo así que las corrientes de NaOH después de la extracción del amonio fuesen reutilizadas para la regeneración de las zeolitas. Con la optimización de la recuperación del amonio se consiguió aumentar la concentración de difosfato de amonio de 10 a 14 g/L. Determinaron que los valores de pH del shell para la extracción de amonio óptima eran pH comprendidos entre 6 y 7. A estos pH es a los que se trabajó en este proyecto.

4. Metodología experimental

Este apartado se centra en el proceso experimental, el cual se muestra en la figura 5.

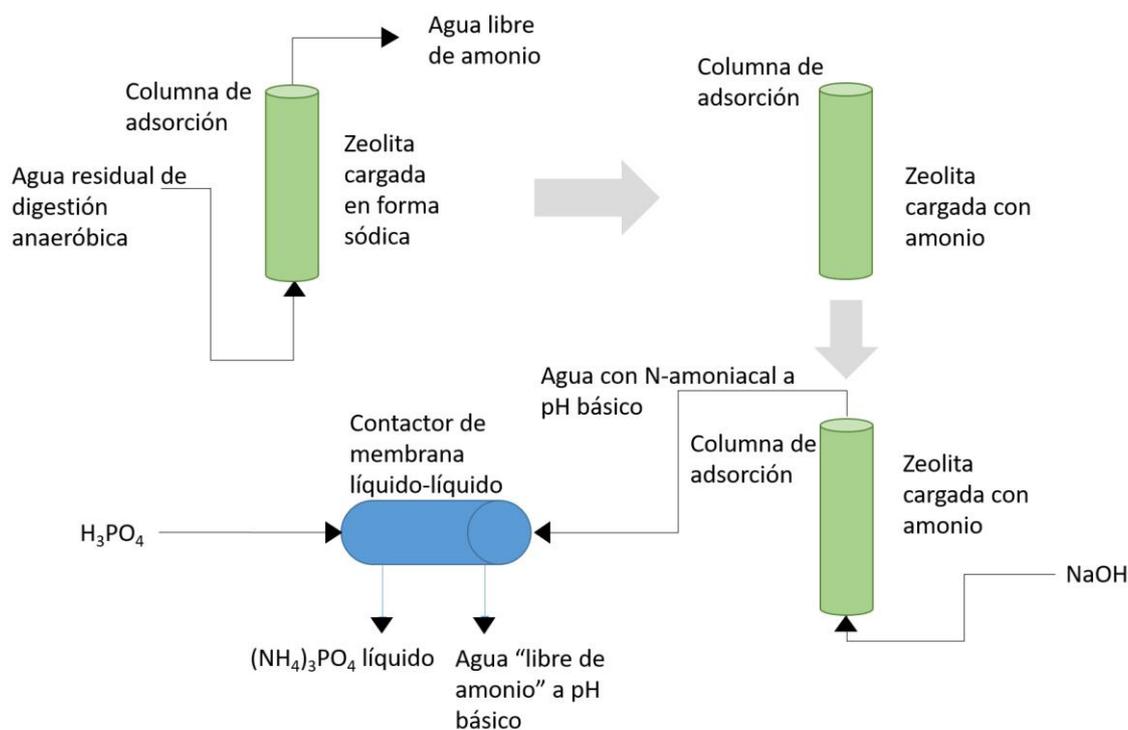


Figura 5. Esquema del proceso experimental (Fuente propia).

La figura 5 representa el proceso experimental que se llevará a cabo, el cual consiste en recuperar el amonio presente en un agua residual de la digestión anaeróbica de una planta de tratamiento. Para lograrlo se hace circular la corriente del agua residual (filtrada previamente) por una columna de destilación con zeolitas cargadas en forma sódica en su interior, donde tiene lugar el intercambio iónico, para así obtener un agua residual con una concentración de amonio que cumple la normativa. Hasta que llega un momento en que la zeolita queda saturada y no adsorbe más amonio. Una vez saturada se requiere su regeneración circulando NaOH por la columna, obteniendo una corriente con una concentración de amonio superior a la inicial. Esta corriente se pasa por el lumen de un contactor de membrana de fibra hueca, mientras que por el shell se hace recorrer ácido fosfórico, logrando así recuperar la mayoría del amonio de la corriente de entrada del lumen y generar un fosfato de amonio líquido que puede ser aprovechado al usarse como fertilizante

Antes de poder realizar los experimentos en los que se centra este proyecto ha sido necesario hacer unas preparaciones previas.

4.1. Condiciones experimentales del proceso de adsorción-desorción

4.1.1. Agua a tratar

Para emular el proceso de recuperación de amonio que se realizaría sobre un agua residual, se preparó una solución de agua sintética (25 L), con la misma composición química que una corriente del agua residual de digestión anaeróbica de una planta de tratamiento de aguas residuales de El Prat (Barcelona, España) (Tabla 1).

Tabla 1. Composición química y pH del modelo del agua sintética usada en el experimento.

Composición química del agua sintética deseada (pH=7.8±0.2)											
	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg(II)	Ca(II)	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	P(V)	COT
mg/L	475.0	950.0	63.0	92.0	408.0	1224.0	4.0	0.0	1301.0	48.0	299.5
g (Vt=25L)	11.875	23.750	1.575	2.300	10.200	30.600	0.100	0.000	32.525	1.200	7.488

Con tal de conseguir dicha cantidad de iones se calculó la combinación de sales (y de CH₃COOH para el COT (carbón orgánico total)) presentes en el almacén que la proporcionasen.

4.1.2. Montaje de la columna de adsorción

Una vez lista el agua sintética se procedió a ensamblar la columna de adsorción.

Esta es una columna de PVC con una llave de paso en su mitad inferior y con extremos de conexión rápida. Todas y cada una de las conexiones internas de la columna fueron cubiertas con teflón y ensambladas con rosca, a excepción de la parte central (un tubo de PVC transparente) que fue unida a los extremos superior e inferior con la ayuda de un pegamento extra fuerte. Además, en la parte inferior del tubo de PVC se le adhirió una malla (con el mismo pegamento) para soportar la zeolita, sobre la cual se colocó lana de vidrio para evitar que la zeolita pasara a través de esta.

Se compraron dos tipos de mallas para la columna, una de fibra de vidrio y la otra de aluminio. Se les realizó una prueba de resistencia que consistía en dejar un trozo de cada malla sumergido en NaOH y en H₂SO₄ durante 24 horas (Figura 6).



Figura 6. Foto de la malla de aluminio (derecha) completamente desintegrada, mientras que la de fibra de vidrio (izquierda) permanece intacta.

Los resultados concluyeron que la malla adecuada para el experimento era la de fibra de vidrio, pues la malla de aluminio quedó desintegrada completamente.

Se concluyó que se añadiría cuarzo para hacer de soporte de la zeolita. El cuarzo se colocó sobre la lana de vidrio y la lana de vidrio sobre la malla. La cantidad añadida de zeolita y cuarzo corresponde a un 60% y un 10% del volumen de la columna, respectivamente. Las dimensiones de la columna son las siguientes:

Diámetro interno = 22.6 mm

Altura = 18.7 cm

Volumen = 75.015 mL

Teniendo en cuenta el volumen de la columna utilizada se procede a utilizar un caudal de 3.12 mL/min durante la experimentación de adsorción.

4.1.3. Zeolita empleada

La zeolita que se utilizó es del tipo clinoptilolita de 1-2 milímetros de diámetro. Esta fue comprada a una compañía eslovaca llamada Zeocem. Para el experimento era necesario que la zeolita se encontrara cargada con sodio, es decir, que se encontrara en forma Z-Na. Con tal fin se dejó la zeolita agitando con 400 mL de NaOH 1 M durante 1 hora.

Una vez asegurada la zeolita en forma Z-Na se procedió a bajarle el pH realizando lavados con agua destilada. Estos lavados fueron realizados con la intención de evitar que el amonio de la alimentación, al entrar en contacto con la zeolita, se volviera amoniaco, ya que la eficacia de la adsorción sería menor que si se trabajara con amonio. Por este motivo se lavó la zeolita hasta conseguir un pH igual a 7.

Durante el proceso de lavado se observó que costaba mucho más bajar el pH una vez estaba entre 9 y 10. Esto fue provocado por la formación de un tampón de amoniaco-amonio, que tienen un pKa igual a 9.3.

4.1.4. Cálculo del volumen de lecho

El volumen de lecho es la suma del volumen ocupado por las zeolitas, el espacio entre estas y el volumen de sus poros. Para calcular el VL (Volumen de Lecho), se realizó un estudio de la conductividad, a partir del cual se obtenía el volumen de lecho, según las fórmulas del volumen de poros (Eq. 2), volumen de la columna (Eq. 3), porosidad (Eq. 4), volumen de resina (Eq. 5), volumen de lecho (Eq. 6) y volumen de lecho por unidad de tiempo (Eq. 7).

$$V_p = Q \cdot t_{1/2} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$V_{col} = \pi \cdot h_{col} \cdot r^2 \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_{col}} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$V_{res} = \pi \cdot h_{res} \cdot r^2 \cdot \varepsilon \quad (\text{Eq. 5})$$

$$VL = \frac{V_p}{V_{res}} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$VL/t = \frac{Q}{V_{res}} \quad (\text{Eq. 7})$$

Siendo Q el caudal, h la altura, V el volumen y $t_{1/2}$ el tiempo de ruptura.

En una adsorción, el tiempo de ruptura ($t_{1/2}$) es el tiempo transcurrido hasta alcanzar la mitad del salto en la conductividad (Figura 7).

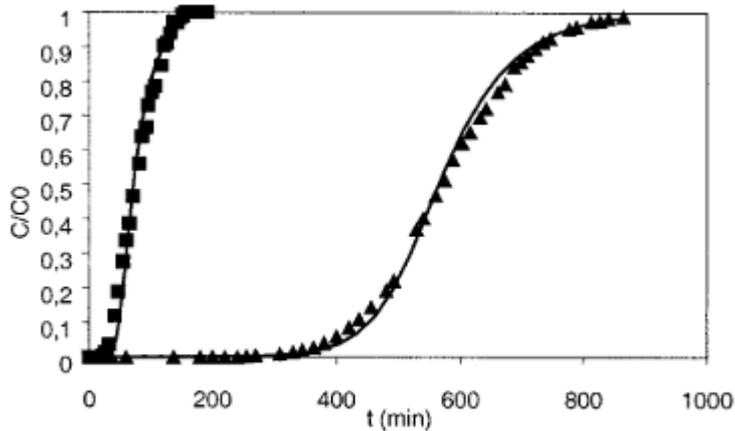


Figura 7. Curvas de ruptura experimentales representadas en símbolos de n-heptano (\blacktriangle) y n-octano (\blacksquare) y teóricas con líneas. (Fuente: (Brosillon, Manero, & Foussard, 2001)).

Como se puede observar en la figura 7, el tiempo de ruptura, en este caso sería de 70 min para el n-octano y 575 para el n-heptano.

En este trabajo, para el estudio de la conductividad se hizo circular NaCl 0.05 M por la columna (inicialmente llena de agua destilada). Se midió el tiempo desde el inicio hasta el final del experimento, que concluía cuando la conductividad medida en las muestras tomadas se volvía estable. Durante todo el tiempo se recogieron muestras, de las cuales se midió la conductividad para poder representar la curva de ruptura y así determinar el tiempo de ruptura.

Se realizaron 3 réplicas del estudio de la conductividad. En la primera, no se tomaron suficientes muestras para apreciar la curva de salto de la conductividad, por lo que en la segunda y en la tercera réplica, se tomaron muestras con más frecuencia (cada minuto) en los tiempos que se producía el salto.

4.1.5. Proceso de adsorción -desorción

4.1.5.1. Adsorción

Para realizar los experimentos de adsorción se colocó una garrafa de 5 litros en el lado de la alimentación, que cada vez que era necesario era rellenada con agua sintética (pH = 7.8), y un bidón de 10 litros de capacidad, vacío inicialmente, en el cual se abocaba la salida de la columna.

Durante estos experimentos se fueron tomando muestras, de las cuales se midió la conductividad (con ayuda de un conductímetro), el pH (con ayuda de un pHímetro) y también se realizaron mediciones por cromatografía iónica, para determinar las concentraciones de los iones presentes.

En el primer experimento se desconocía en qué momento se daría el salto en la curva de ruptura y en qué momento se podía dar por acabado el experimento, por lo que duró más de lo necesario, ya que no se paró hasta que los resultados de cromatografía iónica confirmaran que se podía. La cromatografía iónica a diferencia de las mediciones de pH y conductividad, que se realizaban en menos de 3 minutos, requería de 30 minutos por muestra analizada.

Ya a la hora de realizar los siguientes experimentos se sabía cuándo acabarían. En este caso, se hicieron 2 réplicas.

4.1.5.2. Lavado intermedio

Entre la etapa de adsorción y la etapa de desorción se realizaron lavados intermedios con el agua de la alimentación. Estos lavados se hacían a contracorriente y a un caudal de 12 mL/min (casi 4 veces el caudal utilizado en la adsorción), para remover la zeolita en caso de que esta se hubiese comprimido durante el proceso de adsorción (se recuerda que la alimentación entraba por la parte inferior de la columna y salía por la parte superior de esta), y para intentar eliminar posibles precipitados presentes sobre la zeolita. La duración de estos lavados fue de 15 minutos.

4.1.5.3. Desorción

Una vez cargadas con amonio las zeolitas y realizado el lavado a contracorriente, se procedió a hacer la desorción de los iones adsorbidos por la zeolita, principalmente el amonio.

Para ello se prepararon 2 litros de NaOH 1 M, el cual se hizo circular por la columna en el mismo sentido que la alimentación durante la adsorción (de abajo a arriba) y con el mismo caudal (3.12 mL/min). Con esto se conseguía que el amonio presente en la zeolita pasara a la disolución de NaOH, dando así un agua con N-amoniacoal con pH básico. Se conocía a qué VL se daba el pico de concentración de amonio gracias a un primer experimento que sirvió como guía para los siguientes. El agua de salida de la

columna iba a parar a un bidón de recogida entre los 2 y los 6 VL (el resto se desechaba a otro bidón) (Figura 8)



Figura 8. En las imágenes de la columna se aprecia el proceso de desorción en el cual, en el punto de mayor concentración, la solución se ve de color amarillo.

El producto recogido durante la desorción (agua con N-amoniaco a pH básico) se usaría más tarde para el experimento con contactores. El producto recogido es el que tiene el aspecto que se muestra en la figura 8.

4.1.5.4. Lavado final

Tras la desorción se realizó un lavado con agua destilada para remover todo el NaOH de la columna y tubos. El lavado se realizó al mismo caudal que la adsorción y la desorción y su duración era de 3 horas.

4.2. Condiciones experimentales del proceso de membrana mediante contactores líquido-líquido

Tras la desorción, el agua N-amoniaco obtenida tras la desorción de las zeolitas, con una concentración 5 veces mayor que la inicial, es circulada por los contactores a través del lumen, mientras que un ácido fosfórico 0.4 M es circulado por el shell. El agua N-amoniaco está a pH básico, por lo que en lugar de amonio hay amoníaco en forma gas. Este amoníaco, mediante diferencia de presiones, pasa al lado del

shell, dando lugar a un agua sin amonio por un lado (producto en el lumen), y a fosfato de amonio líquido por el otro (producto en el shell). Estos experimentos funcionan en recirculación, es decir, el agua sin amonio vuelve al bidón que contiene el agua N-amoniaco y el fosfato de amonio vuelve al recipiente del ácido fosfórico/fosfato de amonio. Ambos recipientes se encuentran en agitación continua.

Para el experimento se usaron 20 litros del agua N-amoniaco (pH = 12.66), 500 mL de ácido fosfórico 0.4 M y una bomba peristáltica que hacía circular a ambos a 450 mL/min. Al ácido fosfórico/fosfato de amonio se le fue añadiendo ácido fosfórico del 85% para que su pH se encontrara entre 6 y 7 a lo largo del experimento. Las muestras que se tomaban del lumen eran de 5 mL y las que se tomaban del shell eran de 1 mL.

5. Resultados

5.1. Resultados de la etapa de adsorción-desorción

5.1.1. Estudio de los VL empleados mediante la columna de adsorción

El estudio realizado con NaCl 0.05 M circulado por la columna con zeolita se muestra en la figura 9.

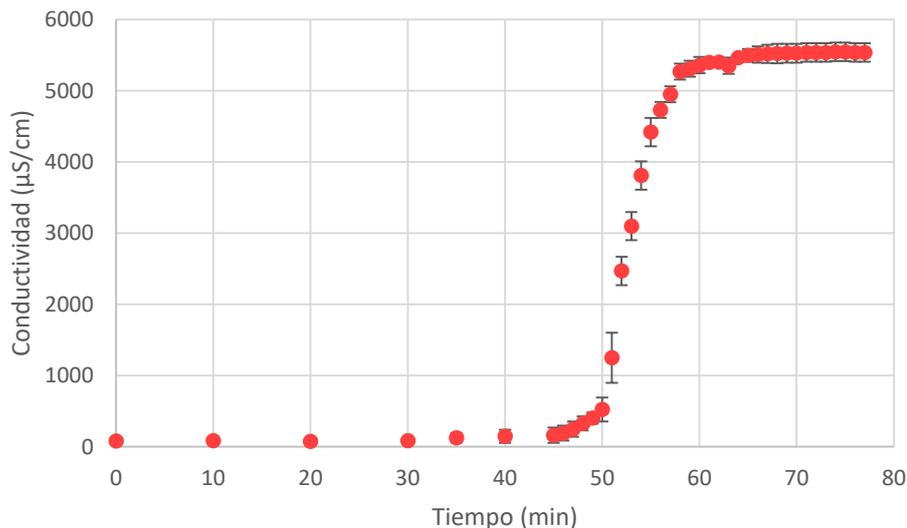


Figura 9. Estudio de la conductividad de NaCl 0.05 M (Fuente propia).

A partir del gráfico se concluye que el tiempo de ruptura es a los 53 minutos. Una vez conocido el tiempo de ruptura, y con la ayuda de las ecuaciones 2-7, se determinó que las zeolitas empleadas tienen un VL igual a 3.84, y que los VL/h a trabajar son 4.35 (para un caudal de 3.12 ml/min).

5.1.2. Estudio de adsorción del amonio

Una vez realizados los experimentos de adsorción mediante la columna de zeolitas se procedió a graficar los resultados y a sacar las debidas conclusiones. En este apartado, se muestra la curva de ruptura para el ion amonio, donde se representan en el eje horizontal los volúmenes de lecho transcurridos y en el eje vertical se muestra la concentración de amonio de cada una de las la muestras dividida por la concentración inicial (Figura 10).

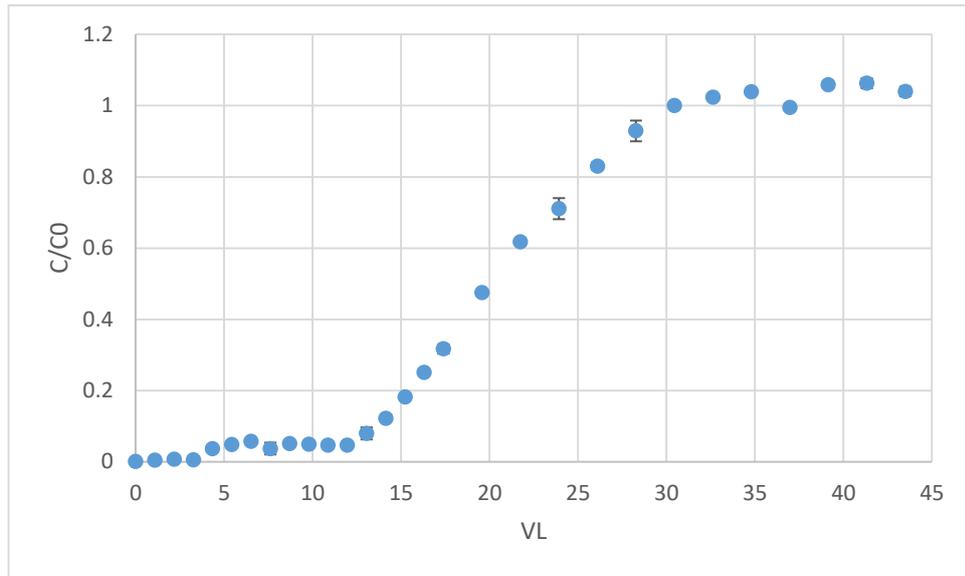


Figura 10. Estudio de la adsorción del amonio.

Puesto que lo que se pretende es extraer el amonio de las aguas residuales, estas se han de parar de circular por la columna antes de que la zeolita esté saturada y no sea capaz de adsorber el amonio que contienen. Teniendo en cuenta que el agua en la salida tiene un 5% de la concentración inicial a los 12 VL, se recomienda parar antes o a los 12 VL, cuando se realice la adsorción del amonio.

Mediante el gráfico anterior, se puede calcular la capacidad de adsorción de la zeolita (mg amonio/g zeolita).

A partir del área a la izquierda de la curva, que mediante unas conversiones son los mililitros de alimentación circulados, y de la concentración de amonio en la alimentación (1088.8 mg/L), se pueden obtener los miligramos de amonio adsorbidos. Una vez conocida la cantidad de amonio adsorbida se puede calcular la capacidad de adsorción de la zeolita (ecuación 8).

$$q_{ads} = \frac{\text{masa de amonio adsorbida}}{\text{masa de zeolita en la columna}} \quad (\text{Eq. 8})$$

Siendo el área de 912.6 ml se obtiene una masa de amonio adsorbida de 993.7 mg. La masa de zeolita usada es de 38.8 g, por lo que se obtiene una $q_{ads} = 25.6 \text{ mg NH}_4^+/\text{g zeolita}$.

5.1.3. Estudio de adsorción de los cationes

Aunque el amonio es el ion más relevante para este proyecto, también se ha estudiado el comportamiento del resto de cationes contenidos en el agua. El estudio del resto de cationes (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) se muestran en las Figuras 11 y 12.

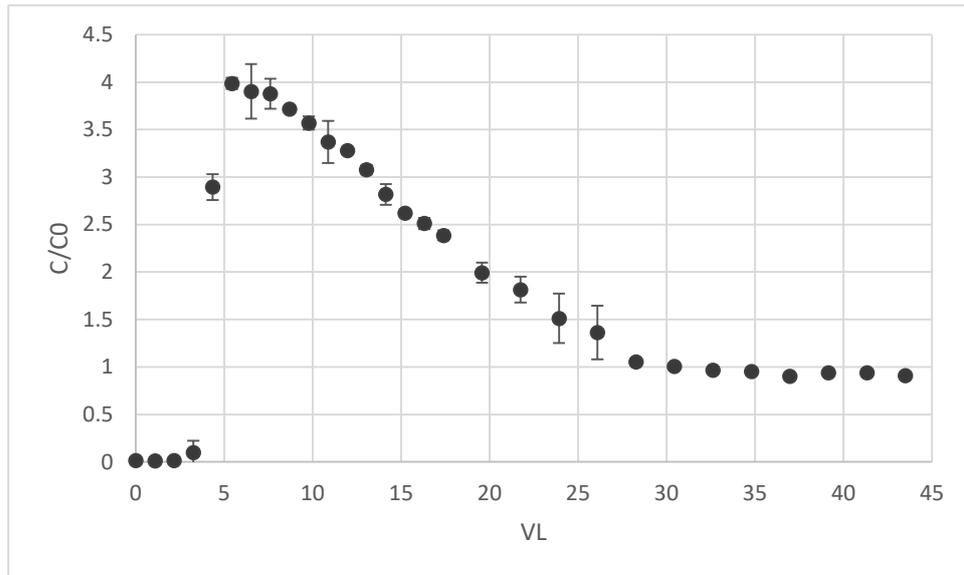


Figura 11. Estudio de la adsorción del sodio.

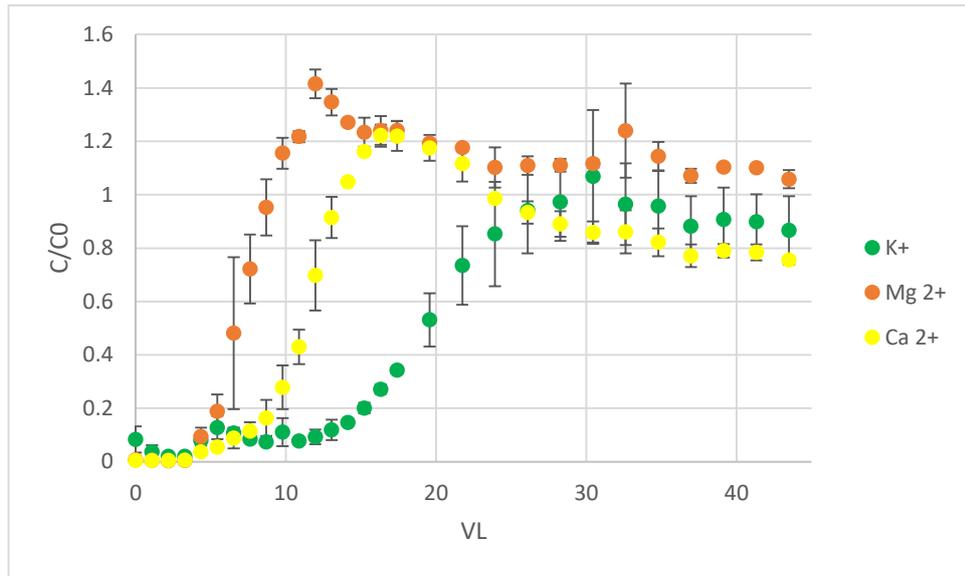


Figura 12. Estudio de la adsorción del potasio, el magnesio y el calcio.

Como el sodio tiene un comportamiento diferente sobre el resto de cationes se ha optado por representarlo en un gráfico aparte. En este caso, se puede observar cómo su concentración en la salida llega a ser hasta 4 veces la concentración inicial y luego disminuye hasta ser igual a esta. Esto es debido a que la zeolita estaba cargada de sodio al inicio del experimento, y este sodio ha sido reemplazado por iones de amonio, es decir, la zeolita ha cedido iones Na^+ al agua de la alimentación a cambio de iones NH_4^+ , por lo que es normal que la concentración de sodio en el agua en la salida sea mayor que la inicial durante un cierto tiempo.

En cuanto a los otros cationes, se puede observar que los cationes de mayor carga (Mg^{2+} y Ca^{2+}) son adsorbidos durante menos tiempo que el catión de menor carga (K^+) ya que la zeolita tiene una carga negativa, la cual queda compensada con cationes con una carga positiva. También se puede observar cómo los tres cationes en algún momento tienen una concentración en la salida mayor que la concentración en la entrada. Esto seguramente sea debido a que iones que habían sido adsorbidos, han dejado de serlo. Por este motivo las concentraciones de Ca^{2+} y de Mg^{2+} alcanzarían una mayor concentración que el K^+ , ya que probablemente, la mayoría de sus iones que en un principio habían sido adsorbidos, hayan sido intercambiados por otros iones aparentemente de menor carga, como serían el NH_4^+ o el K^+ .

5.1.4. Estudio de la adsorción de los aniones

En teoría la zeolita debería adsorber sólo cationes, aun así, se decidió comprobar el comportamiento de los aniones (Figura 13).

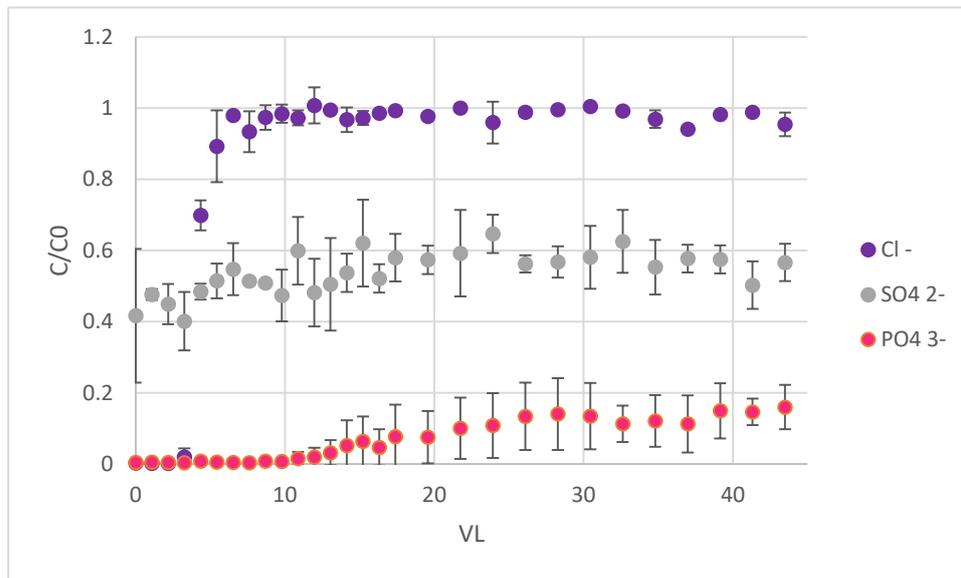


Figura 13. Estudio de la adsorción del cloruro, el sulfato y el fosfato.

A excepción del ion cloruro, que podría observarse un comportamiento similar al de los cationes, ya que parece describir una curva de ruptura que sucede bastante rápido, se podría decir que el comportamiento de los aniones es diferente al de los cationes.

Aun así la concentración de estos se ve afectada por el proceso, incluida la del ion cloruro. El motivo por el cual su concentración (para el ion fosfato y el sulfato) a la salida podría ser inferior a la inicial sería la formación de alguna sal en el interior de la columna como la estruvita o la sal de Epsom.

También se puede llegar a la conclusión de que los aniones, cuanto mayor sea su carga negativa, más adsorbidos son. Y es que en el gráfico se refleja cómo el anión más adsorbido es el de mayor carga negativa (PO_4^{3-}), con una adsorción que va desde el 100% hasta el 80%, seguido del ion sulfato (SO_4^{2-}) que presenta una adsorción que va desde el 60% hasta el 35%, acabando con el ion cloruro (Cl^-), que a excepción de los primeros 5 VL, no es adsorbido.

Ya que parece que se producen precipitados de los aniones de mayor carga con algún catión, es conveniente realizar lavados a contracorriente para extraer los posibles precipitados que, depositados sobre la zeolita reducirían su superficie de contacto. Para ayudar a disolver estos precipitados se podría realizar el lavado con algún ácido.

5.1.5. Estudio de la desorción del amonio

La figura 14 muestra la evolución de la concentración de amonio durante el proceso de desorción.

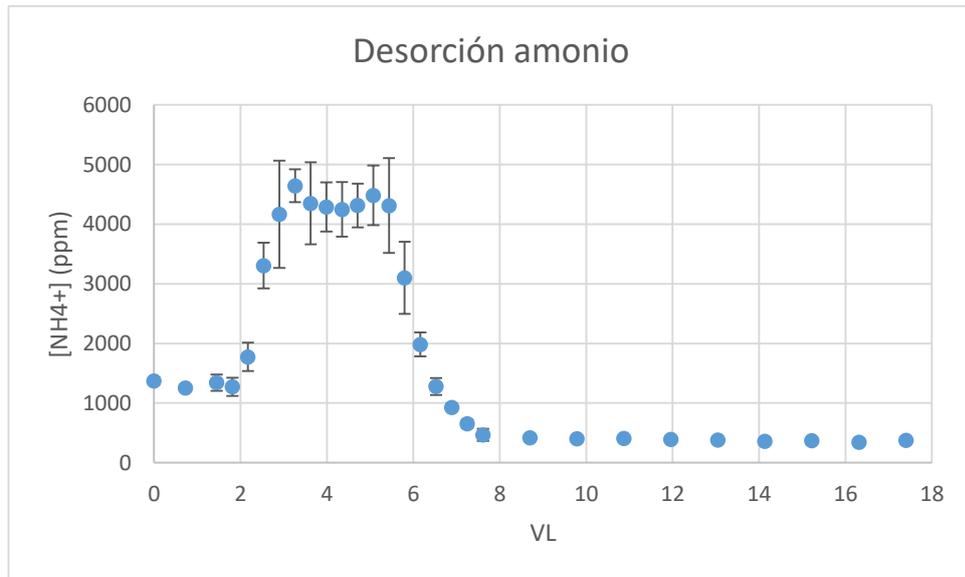


Figura 14. Desorción del amonio.

En la figura 14, se puede observar cómo se llegan a alcanzar los casi 5000 ppm de amonio durante el proceso de desorción, el cual ya se ha terminado a los 8 VL. Para conocer el factor de concentración de amonio durante la desorción se aplica la ecuación 9.

$$F_c = \frac{C_{desorción}}{C_{inicial}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Siendo el valor más alto de 4876 ppm y 1088 ppm la concentración de amonio en el agua de entrada, implica que la zeolita aporta un factor de concentración $F_c = 4.48$.

5.1.6. Estudio de la evolución de los cationes en la desorción

En la fase de desorción también se observa que el comportamiento del ion sodio (Figura 15) difiere del resto de cationes (Figura 16).

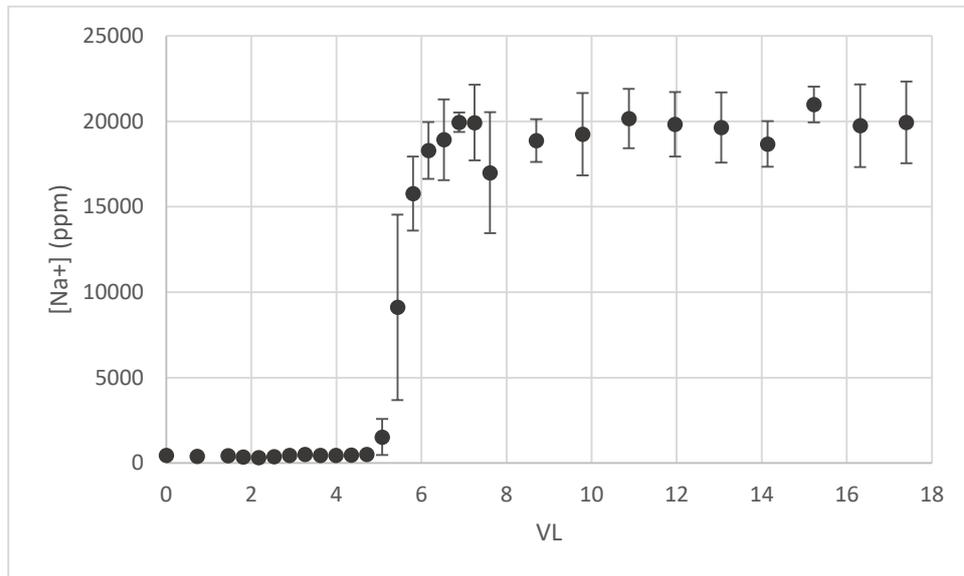


Figura 15. Desorción del sodio.

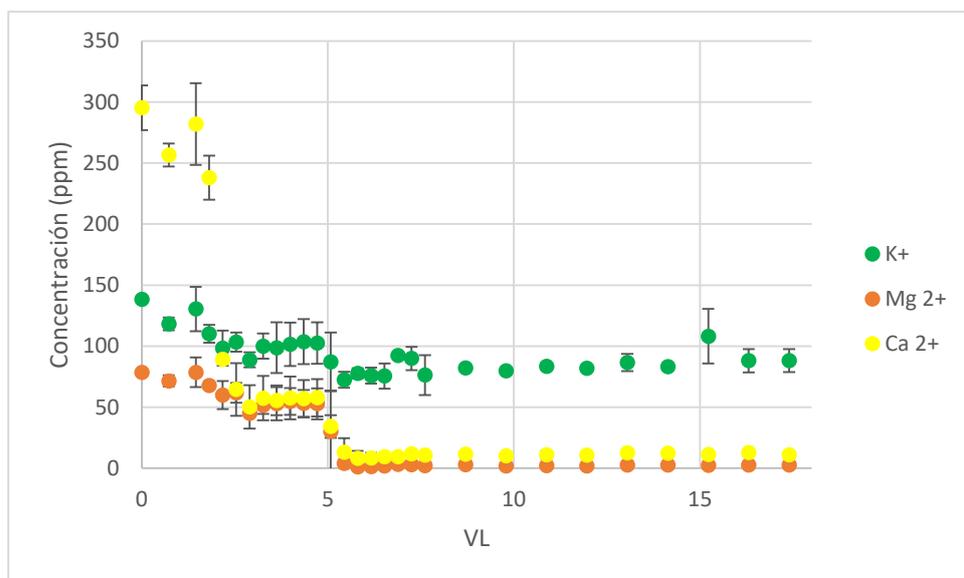


Figura 16. Desorción del potasio, el magnesio y el calcio.

En el gráfico del sodio se puede observar una curva de ruptura. Esto es normal pues lo que está sucediendo es nada más y nada menos que la adsorción del ion Na^+ por parte de la zeolita. Es decir, la regeneración de la zeolita con iones Na^+ es la que provoca que se desprenda el amonio contenido en ella.

Se puede concluir que el sodio es la contraparte del amonio en esta etapa de adsorción y desorción con zeolitas, pues mientras se realiza la adsorción del uno, sucede la desorción del otro.

En la desorción del resto de cationes se puede apreciar un pequeño pico en la concentración entre los 2.5 y los 5 VL (que es el intervalo en el cual se produce el pico de amonio), por lo que parece que, para el final de la adsorción, aunque en menor medida que el amonio, quedaban alguno de estos cationes adsorbidos.

5.1.7. Estudio de la evolución de los aniones en la desorción

En el estudio de los aniones en la desorción sólo se pudo observar el comportamiento del ion cloruro (Cl^-) (Figura 17). Los motivos por los cuales no se pudieron obtener datos del ion fosfato (PO_4^{3-}) ni del ion sulfato (SO_4^{2-}) fueron la presencia del ion OH^- (ya que el agua era muy básica), que provocó interferencias en el cromatógrafo que impidieron la lectura del ion fosfato y por otra parte, la concentración de sulfato se encontraba por debajo del límite de detección del cromatógrafo.

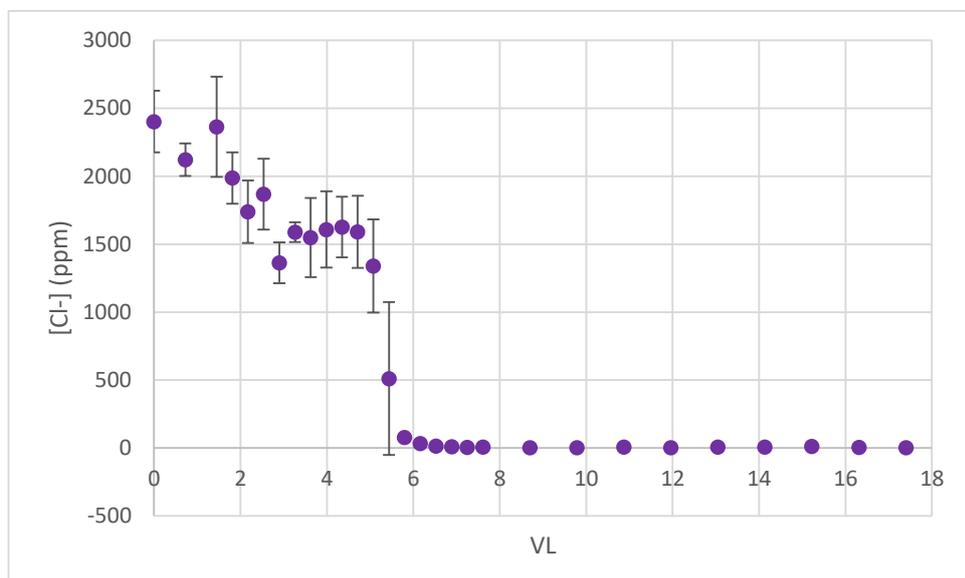


Figura 17. Desorción del ion cloruro.

En el gráfico se puede observar cómo el ion cloruro, al igual que los cationes de potasio, magnesio y calcio, muestra un pico entre los 3 y los 5 VL. Con lo que se puede confirmar que hubo una adsorción previa del ion cloruro.

Se podría concluir que también se observarían estos picos, incluso más pronunciados en los iones sulfato y fosfato, ya que estos, en principio, fueron más adsorbidos que el ion cloruro.

5.1.8. Evolución del lavado de la columna

A continuación, se muestra la evolución de la conductividad durante el lavado de la columna, una vez terminado el proceso de adsorción y desorción.

El agua destilada tenía una conductividad de $3.2 \pm 0.2 \mu\text{S}/\text{cm}$ y el lavado se realizó hasta conseguir aproximadamente esa conductividad (Figura 18).

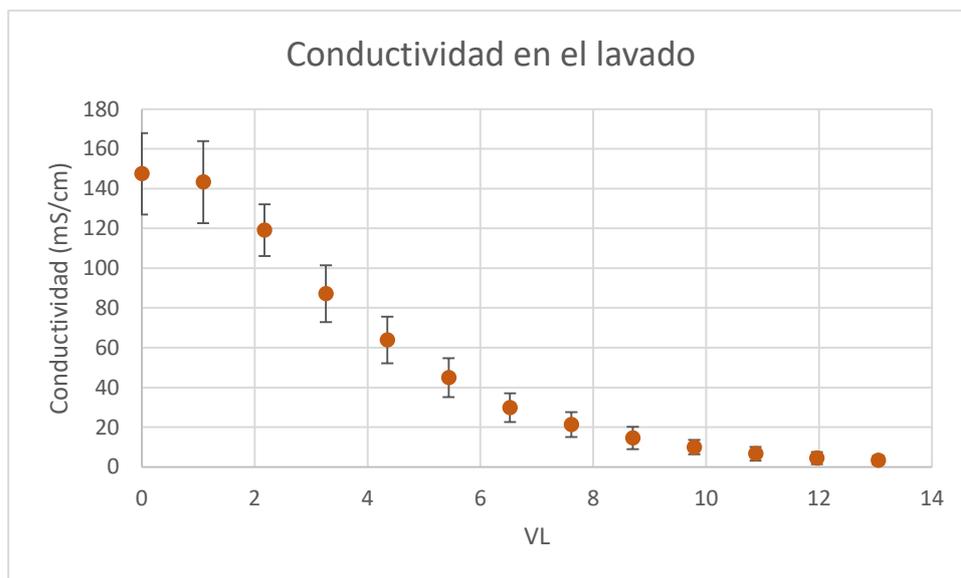


Figura 18. Conductividad del agua en la salida durante el lavado.

Según este gráfico, el lavado se puede dar por finalizado a los 13 VL. Teniendo en cuenta el caudal de la bomba (3.12 mL/min) y los 4.35 VL/h a los que se trabajaba. Se han usado 560 mL de agua destilada para el lavado.

6. Resultados de la etapa del proceso de membranas

6.1. Estudio de la evolución de los iones en la parte del lumen

El agua N-amoniaca a la salida de la desorción, con una concentración de amonio aproximada de 6000 ppm es circulada por el lumen del contactor de membrana líquido-líquido con la intención de recuperar el amonio que contiene. En la figura 19 se muestra la concentración de amonio en función del tiempo del experimento transcurrido.

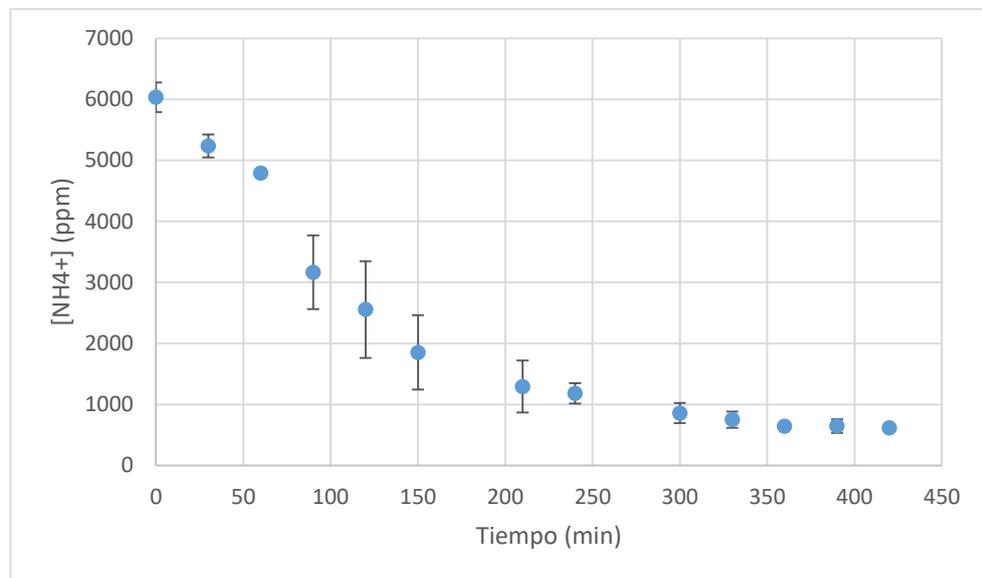


Figura 19. Recuperación de amonio mediante contactores líquido-líquido en el tanque de alimentación.

En el gráfico se observa cómo la concentración de amonio disminuye hasta los 600 ppm una vez transcurridos 420 min. Siendo 600 ppm la mínima concentración de amonio que se puede conseguir en este experimento y 6000 ppm la concentración inicial, se concluye que la recuperación de amonio en el lumen conseguida es del 90%.

6.1.1. Evolución de los cationes en el lumen

Se ha graficado el comportamiento del sodio (Figura 20) separado del resto de cationes (Figura 21), ya que este tiene una concentración tan superior que no se podría apreciar el comportamiento del resto.

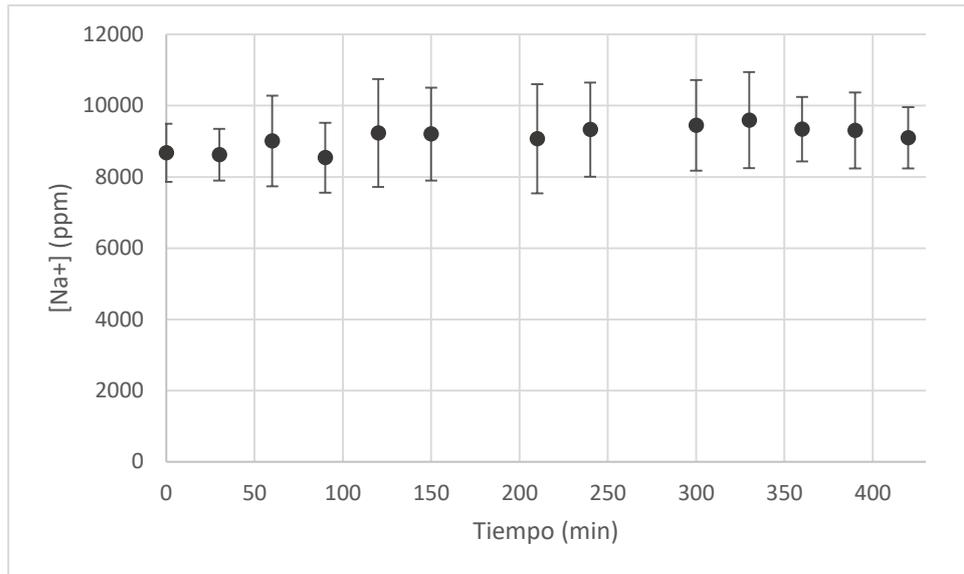


Figura 20. Concentración de sodio en el lumen a lo largo de los experimentos.

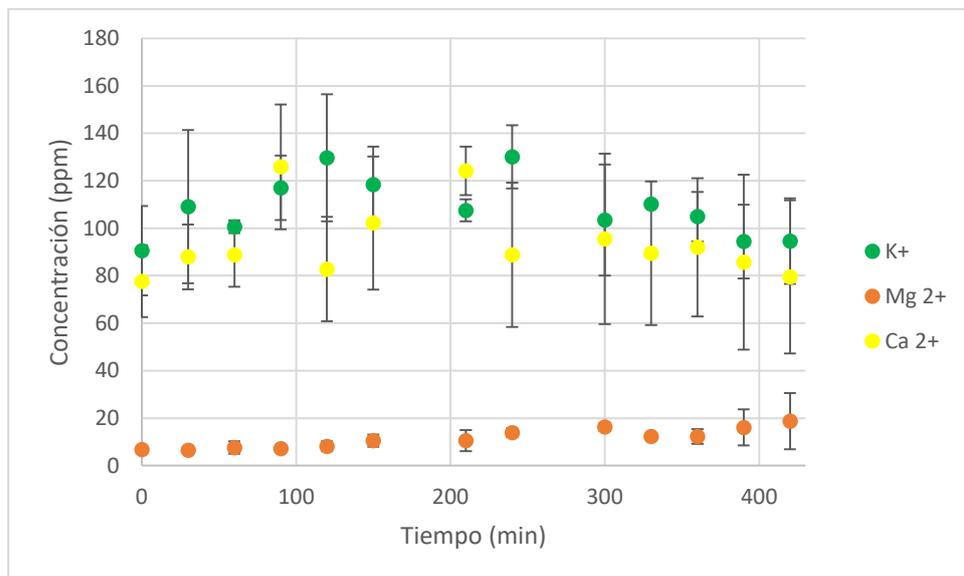


Figura 21. Concentración de los iones potasio, magnesio y calcio en el lumen a lo largo de los experimentos.

En las figuras 20 y 21 se observa una concentración promedio de los cationes Na⁺, K⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺ de 9113, 109, 11 y 94 ppm respectivamente. Como se esperaba, ninguno de estos cationes, incluido el

sodio, se ve afectado por la etapa de contactores, ya que estos no se encuentran en fase gaseosa, por lo que no pasarán al lado del shell.

6.1.2. Evolución de los aniones en el lumen

En cuanto a los aniones, sólo se pudo estudiar el comportamiento del ion cloruro (Figura 22) y del ion sulfato (Figura 23), ya que al ser un agua con pH básico la concentración del ion fosfato no se pudo determinar mediante cromatografía.

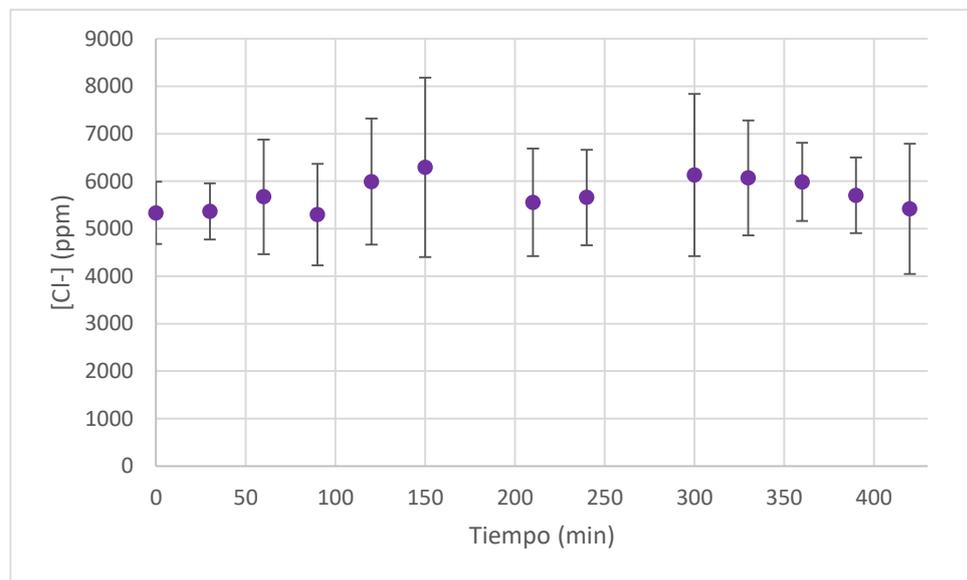


Figura 22. Concentración del ion cloruro en el lumen a lo largo de los experimentos.

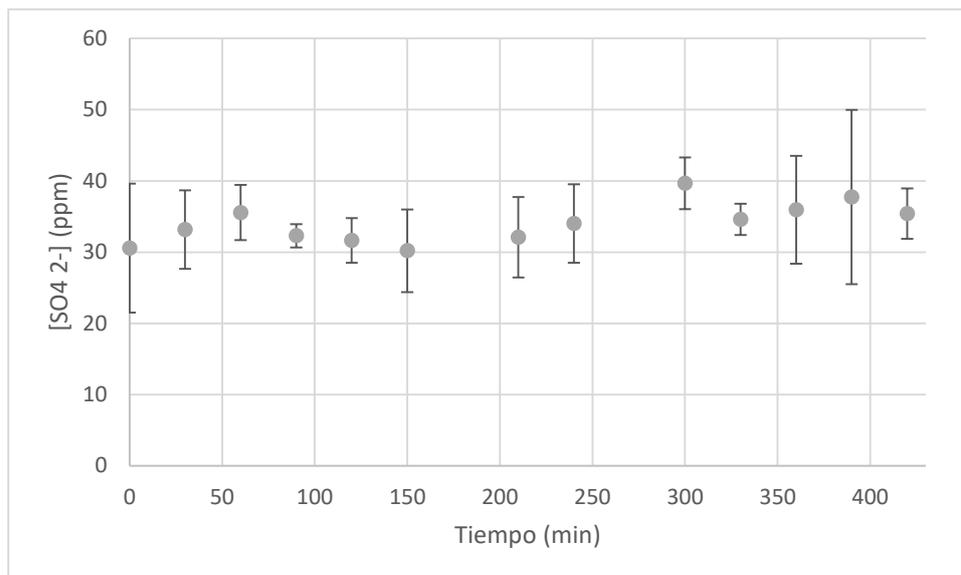


Figura 23. Concentración del ion sulfato en el lumen a lo largo de los experimentos.

Con los aniones sucede igual que con los cationes, al no encontrarse en estado gaseoso su concentración no se ve afectada por el proceso de contactores. Las concentraciones promedio del ion cloruro y del ion sulfato que se observan son de 5729 y 34 ppm respectivamente.

A partir de los resultados mostrados en las figuras 19-23 se puede concluir que en el proceso de contactores, en el lado del lumen, el único ion que se ve afectado es el ion NH_4^+ .

6.2. Estudio de la evolución de los iones en la parte del shell

El amoníaco contenido en el agua N-amoniaco circulada por el lumen es extraído por una solución de ácido fosfórico/ fosfato de amonio. La solución de ácido fosfórico tenía una concentración inicial igual a 0.4 M, pero a medida que el amoníaco pasaba a esta, dando lugar a la formación de fosfato de amonio, se iba añadiendo ácido fosfórico del 85% en peso para mantener unos niveles de pH comprendidos entre 6 y 7.

Cabe destacar que excepto el amonio y el fosfato, el resto de iones tenían unas concentraciones tan bajas debido a que estos no fueron transportados al lumen que, estaban por debajo de los límites de detección por cromatografía. En las figuras 24 y 25 se muestra el comportamiento de los iones amonio y fosfato.

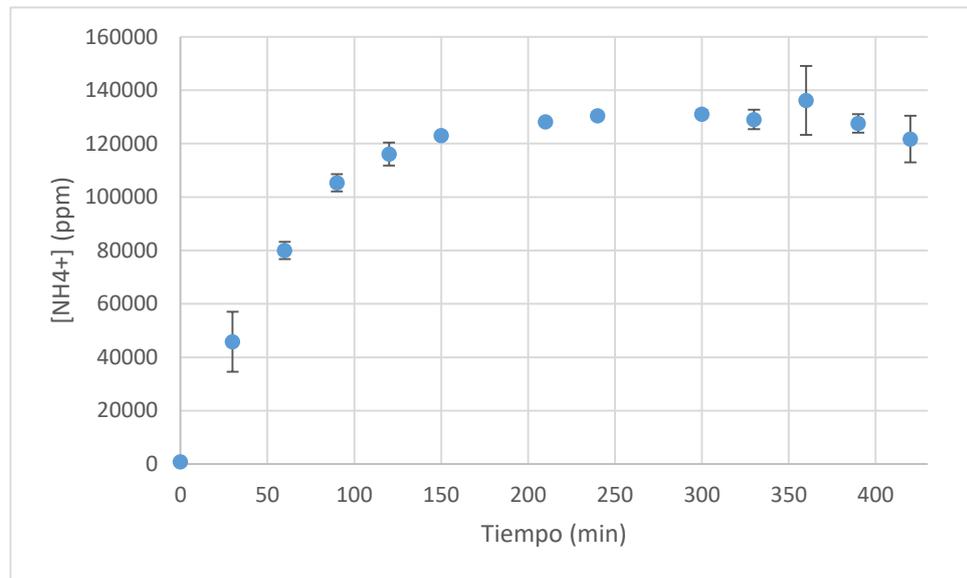


Figura 24. Estudio de la concentración de amonio en el shell durante los experimentos.

En el gráfico se observa cómo la concentración de amonio en el shell aumenta desde 0 hasta 130000 ppm aprox. Teniendo en cuenta que la concentración inicial de amonio en el lumen era de 6000 ppm se obtiene que se ha conseguido un $F_c = 20.81$.

También teniendo en cuenta la concentración final de amonio en el shell se llega a la conclusión que el fosfato de amonio líquido formado contiene un 10% en N.

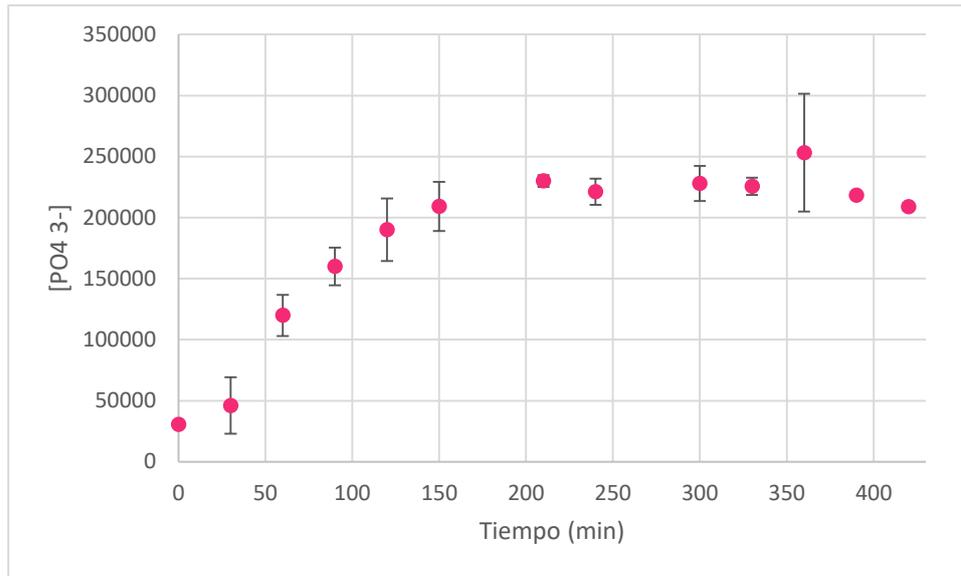


Figura 25. Estudio de la concentración de fosfato en el shell durante los experimentos.

Como se puede ver, la concentración de fosfato aumenta en el shell, esto es debido a que se fue añadiendo ácido fosfórico al 85% para mantener el pH entre 6 y 7. Según los valores finales de fosfato en el shell, se obtiene un fosfato de amonio con un 17% en P_2O_5 .

La composición del fertilizante líquido generado es por lo tanto, de un 10% en N y un 17% en P_2O_5 . La composición del fosfato monoamónico comercial es de un 11% en N y un 54% en P_2O_5 y la composición del fosfato diamónico comercial es de un 18% en N y un 46% en P_2O_5 . Así pues, el fertilizante líquido generado tiene una composición de N muy similar a la de los fertilizantes comerciales, mientras que la cantidad de P_2O_5 en este es significativamente menor.

7. Discusión de resultados

En el trabajo de Wasielewski et al. (2018) estudiaban la adsorción del amonio en agitación magnética con una proporción de 10 mg NH_4^+ /g zeolita. Conseguían adsorber el 84-88% del amonio, una vez transcurridos unos 60 min, y el 100% tras haber transcurrido 180 min. En este estudio, en cambio se consigue una capacidad de adsorción de 25.59 mg NH_4^+ /g zeolita en 415 min. Aunque el trabajo de los autores mencionados sea en batch y el presente trabajo sea en columnas, se puede concluir que las capacidades de adsorción de las clinoptilolitas utilizadas en ambos estudios (0-200 μm , Wasielewski y 1-2 mm en este trabajo) son muy parecidas. Sería conveniente realizar un estudio de la adsorción de amonio a temperaturas más elevadas, ya que según su estudio, la adsorción es mayor cuanto mayor es la temperatura.

El estudio de Kuang et al., (2018), es el que más difiere de este estudio en cuanto al método de recuperación de amonio en las aguas, pues este consiste en la adsorción electroquímica colocando zeolitas y partículas de hierro entre electrodos. Con este método consiguieron una capacidad de adsorción de 1.26 mg N/g zeolita, la cual es aproximadamente 16 veces menor que la conseguida en este estudio (19.9 mg N/g zeolita). Sin embargo, la concentración de amonio con la que trabajaron fue también mucho menor (50 mg/L, en comparación de 950 mg/L empleados en este trabajo), es decir 19 veces menor. Parece que el proceso de recuperación de amonio propuesto por su proyecto es menos eficiente que el realizado en este proyecto en cuanto a costes y gasto energético se refiere.

En el trabajo de Yin et al.(2018) , en el que usaban clinoptilolita en forma sodio (Z-Na) y atapulgita rica en calcio tratada térmicamente, se obtuvo como resultado una capacidad de adsorción de las clinoptilolitas entre 6.64 y 7.27 mg N/g, mientras que la capacidad de adsorción obtenida en este trabajo ha sido de 19.9 mg N/g zeolita. Consiguieron una eficiencia de adsorción del 99.4% en N para una concentración de 50 mg N/L, mientras que para una concentración de 100 mg N/L la eficacia de adsorción disminuyó hasta el 65.3%. Siendo la recuperación de amonio el objetivo principal de este proyecto, y la eficiencia de adsorción de este proyecto del 95%, se puede concluir que para concentraciones elevadas de amonio opera peor el sistema de clinoptilolita y atapulgita, aunque su eficacia es muy elevada a bajas concentraciones.

Nguyen y Tanner, (1998) obtuvieron unas capacidades de adsorción de la clinoptilolita y de la mordenita de 5.77 mg N/g y 8.09 mg-N/g respectivamente. Dando así mejores resultados la mordenita. Consiguieron recuperar el 98% del amonio en las aguas necesitando de 40 VL para que se produjera la curva de ruptura. Trabajaron a una concentración de 150 mg N- NH_4^+ /L con las aguas residuales y a 350-750 mg N- NH_4^+ /L con las aguas sintéticas. La capacidad de adsorción de la zeolita obtenida en este estudio es de 19.9 mg N/g zeolita trabajando a una concentración de 1000 mg NH_4^+ /L. A los 12 VL se consigue recuperar el 95% del amonio en las aguas, siendo esta capacidad de recuperación menor al

transcurrir un número mayor de VL. El hecho de que en estudios posteriores a este no se utilice la mordenita, siendo esta más eficaz en la adsorción según su estudio, puede ser debido a que esta es muy difícil de obtener y costosa, o que cargada en forma sodio su eficacia de adsorción sea igual o menor a la de la clinoptilolita.

Sancho et al., (2017) realizaron un estudio con el mismo tipo de zeolitas que las utilizadas en este trabajo y obtuvieron unas capacidades de adsorción muy similares a las de este proyecto (29 mg N-NH₄⁺/g para soluciones de amonio y 23 mg N-NH₄⁺/g en aguas residuales). Los factores de concentración obtenidos mediante el contactor de membrana para los nitratos y fosfatos producidos se encontraban entre 20 y 30, siendo 20.81 el obtenido en este proyecto. La recuperación del amonio en el trabajo realizado por Sancho et al. fue del 98% en los contactores, mientras que en este estudio se consiguió recuperar el 90%. En cambio, la concentración en peso de N se encontraba entre el 2-5%, siendo la de este proyecto del 10%.

Ahn, Hwang, & Shin, (2011) estudiaron la recuperación de amonio mediante destilación por membranas utilizando ácido fosfórico al 10% en peso y aunque no proporcionan datos numéricos, concluyen que un elevado pH de la alimentación beneficiaba la extracción de amonio. Y que el caudal era un factor crítico. A unas concentraciones de amoniaco en las aguas de 250 mg/L y 1000 mg/L obtuvieron unos coeficientes de transferencia de masa de 8.9×10^{-3} y 7.0×10^{-3} m/h. En este estudio se utilizó ácido fosfórico del 85% en peso y se trabajó a un pH de 12.6.

Darestani et al. (2017) concluyeron que el ácido sulfúrico al 10% en peso generaba los resultados óptimos de extracción. Utilizando 2 contactores de membrana en serie consiguieron recuperar el 95% del amonio de unas aguas a 40-50 °C con una concentración de amonio de 500-2000 mg/L. En este experimento se trabajó con ácido fosfórico del 85% en peso, se utilizó un contactor de membrana de fibra hueca, con el que se consiguió recuperar el 90% del amonio de unas aguas con una concentración de amonio de 6000 mg/L a una temperatura de 23 °C.

En el estudio de Licon Bernal et al., (2016) obtuvieron un factor de recuperación del 98% de amonio mediante contactores líquido-líquido, siendo la concentración inicial en la alimentación de 1700 mg NH₃/L. En este estudio el factor de recuperación del amonio es del 90% y la concentración inicial en la alimentación es de 6000 mg NH₃/L. Se puede concluir que con una concentración de amonio en el lumen mayor, la eficacia de recuperación de este disminuye.



8. Análisis del impacto medioambiental

La evaluación del impacto medioambiental no solo se va a centrar en la generación de residuos en la parte experimental del proyecto sino que además va a estudiar las consecuencias de la implantación de este sistema de adsorción con zeolitas y posterior recuperación mediante contactor de membrana líquido-líquido en el ámbito de las EDARs (estaciones depuradoras de aguas residuales).

8.1. Generación de residuos a nivel experimental

Los residuos generados en la parte experimental de este proyecto son la disolución de NaOH 1M utilizada en la carga de la zeolita con iones sodio, la disolución sobrante de ácido fosfórico del 85% en masa, la disolución de amonio en NaOH con una concentración de 600 ppm de amonio.

Estas soluciones han sido almacenadas para una posible próxima utilización. De no ser utilizadas finalmente, estas serán depositadas en un almacenaje de residuos, para su posterior gestión según los alineamientos definidos por el departamento de Ingeniería Química de la UPC.

8.2. Evaluación del impacto ambiental a gran escala

La producción y el uso de fertilizantes causan una contaminación tanto atmosférica como de las aguas. Dos de las industrias más contaminantes del aire son la de ácido sulfúrico y nítrico, los cuales son utilizados como materia prima en la síntesis de abonos químicos.

Por otra parte, una cantidad excesiva de fertilizante provoca que este acabe perdiéndose, ya que las plantas no son capaces de asimilarlo, y termine contaminando las aguas superficiales y las subterráneas.

Este proyecto consigue no sólo extraer el amonio en las aguas, que es uno de los mayores problemas ambientales actualmente, sino que al generar fertilizantes en el proceso reduce la producción de estos en fábricas, provocando que estas contaminen menos. El mayor problema que se presenta en este proyecto sería la solución de NaOH con elevada concentración de amonio (600 ppm) tras el proceso de contactores, ya que si esta se abocase a las aguas sobrepasaría con creces la concentración permitida por la nueva normativa. Este proyecto presenta una solución que sería la reutilización de esta solución de NaOH con amonio en la regeneración de las zeolitas, si bien es cierto que existe la posibilidad que esta vaya adquiriendo una concentración de amonio cada vez más elevada. Una posible solución a este problema sería realizar dos ciclos de contactores consecutivos.

Ya que la concentración de amonio permitida por la nueva normativa (1 mg/L) es tan pequeña en comparación con la concentración de amonio a la salida de los DAs (1000 mg/L) es muy difícil reducir la concentración de amonio hasta estos niveles, pues se requiere como mínimo un 99.90% de extracción del amonio presente. Aunque en el proceso de adsorción con zeolitas se consigue recuperar mínimo el 95% del amonio presente en las aguas, no sería suficiente, por lo que sería necesario realizar el proceso de adsorción 2 veces.

9. Análisis económico

Se ha realizado un cálculo de los costes de la realización del proyecto, el cual se muestra en la tabla 1.

Se ha tenido en cuenta el coste de amortización de los aparatos utilizados para el cálculo.

Tabla 2. Presupuesto del proyecto realizado.

COSTES DEL PROYECTO				
Descripción partida	ud	Nº de unidades	precio unitario	precio partida
1. COSTES DE PERSONAL				
1.1. Experimentación. Planificación y realización de la parte experimental del proyecto.	h	355.00	13.00 €	4,615.00 €
1.2. Elaboración de la memoria. Búsqueda de información y redacción del proyecto.	h	208.00	10.00 €	2,080.00 €
1.3. Tutorización. Dedicación de las tutoras a este proyecto.	h	30.00	30.00 €	900.00 €
TOTAL CAPÍTULO COSTES DE PERSONAL				7,595.00 €
2. COSTES DE MATERIAL				
2.1. Zeolita. Clinoptilolita 1-2 mm.	Kg	0.08	0.20 €	0.02 €
2.2. Columna de adsorción. Columna de adsorción con llave de paso y conexiones rápidas.	ud	1.00	30.00 €	30.00 €
2.3. Cloruro de amonio. Cloruro de amonio de calidad pura para análisis.	Kg	0.28	1.00 €	0.28 €
2.4. Hidrogenofosfato de potasio. Hidrogenofosfato de potasio de calidad pura para análisis.	Kg	0.01	0.40 €	0.00 €
2.5. Bicarbonato de sodio. Bicarbonato de sodio de calidad pura para análisis.	Kg	0.05	4.50 €	0.20 €
2.6. Bicarbonato de potasio. Bicarbonato de potasio de calidad pura para análisis.	Kg	0.00	4.60 €	0.01 €
2.7. Sulfato de magnesio heptahidratado. Sulfato de magnesio heptahidratado de calidad pura para análisis.	Kg	0.00	0.08 €	0.00 €
2.8. Cloruro de magnesio hexahidratado. Cloruro de magnesio hexahidratado de calidad pura para análisis.	Kg	0.02	0.15 €	0.00 €
2.9. Cloruro de calcio dihidratado. Cloruro de calcio dihidratado de calidad pura para análisis.	Kg	0.04	10.00 €	0.38 €
2.10. Ácido acético 98%. Ácido acético glacial 98%.	L	0.02	6.50 €	0.12 €
2.11. Sulfato de potasio. Sulfato de potasio de calidad pura para análisis.	Kg	0.00	4.65 €	0.01 €
2.12. Hidróxido de sodio. Hidróxido de sodio de calidad pura para análisis en forma de lenteja.	Kg	0.37	0.40 €	0.15 €
2.13. Amoniaco líquido 99%. Amoniaco líquido con un 99% de pureza	L	0.40	2.00 €	0.80 €

2.14.	Guantes desechables. Guantes desechables de nitrilo.	ud	100.00	0.06 €	6.20 €
2.15.	Parafilm. Parafilm 10 cm x 38m.	m	20.00	0.63 €	12.60 €
2.16.	Bridas.	ud	5.00	0.02 €	0.10 €
2.17.	Jeringas.	ud	20.00	0.10 €	1.94 €
2.18.	Contactador de membrana.	ud	1.00	105.30 €	105.30 €
2.19.	Phímetro.	ud	1.00	21.25 €	21.25 €
2.20.	Conductímetro.	ud	1.00	32.07 €	32.07 €
2.21.	Bomba peristáltica adsorción.	ud	1.00	222.50 €	222.50 €
2.22.	Bomba peristáltica contactores.	ud	1.00	79.80 €	79.80 €
2.23.	Papel de filtro (0.22 µm).	ud	20.00	0.03 €	0.59 €
2.24.	Cromatógrafo.	ud	1.00	2,000.00 €	2,000.00 €
2.25.	Papel filtro resma. Dimensiones: 420 x 520 mm; Gramaje g/m2: 60; Espesor mm: 0,130; Vel. de absorción mm/10 min: 60/55; Resistencia húmedo kN/m: 0,280/0,230	ud	20.00	0.06 €	1.29 €
TOTAL CAPÍTULO COSTES DE MATERIAL					2,515.60 €
3. COSTES DE CONSUMO GENERALES.					
3.1.	Consumo de agua.	m3	0.40	0.79 €	0.32 €
3.2.	Consumo eléctrico.	kWh	92.00	9.73 €	895.16 €
TOTAL CAPÍTULO COSTES DE CONSUMO GENERALES					895.48 €
COSTE TOTAL DEL PROYECTO SIN IVA					11,006.08 €
COSTE TOTAL DEL PROYECTO CON IVA					13,317.35 €

10. Conclusiones

Tras la lectura bibliográfica de otros trabajos en el campo de estudio, la realización de los experimentos en el laboratorio y el tratamiento de los resultados se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- En la etapa de adsorción es recomendable parar el proceso antes o a los 12 VL para conseguir una recuperación de amonio igual o superior al 95%. Por otro lado, la capacidad de adsorción de la zeolita es de 25.59 mg NH_4^+ /g, utilizando un volumen de zeolita igual al 60% del volumen de la columna.
- En la fase de desorción, el pico de concentración de amonio en la solución de NaOH se produce de los 2 a los 6 VL, por lo que el agua que se ha de llevar a contactores es esta. En este caso, la concentración de amonio incrementa con un factor de concentración de 4.48.
- En la etapa de contactores se ha conseguido extraer la mayoría del amonio (90%) del agua N-amoniaco con NaOH a un pH = 12.6, concentrando así el amonio en el shell con un $F_c = 20.81$. Se ha obtenido un fosfato de amonio líquido con una concentración del 10% en N y del 17% en P_2O_5 .
- Aunque en la fase de adsorción se muestra que alguno de los otros iones presentes en el agua son adsorbidos (K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), después en la etapa de desorción se muestra un factor de concentración despreciable, en comparación al del amonio.
- El único ion en el lumen capaz de pasar al shell es el amonio, ya que es el único que se encuentra en fase gas (como amoniaco).
- La integración de los procesos de adsorción/desorción mediante zeolitas y la técnica de contactos de membrana líquido-líquido, es un gran método de recuperación de amonio, ya que no sólo consigue una elevada recuperación de amonio (95 y 90% respectivamente), sino que además aprovecha ese amonio para crear un fertilizante con una elevada concentración de N y de P_2O_5 (10 y 17%). También resulta un proceso basado en la economía circular y respetuoso con el medioambiente, ya que no genera ningún residuo contaminante porque la idea es reutilizar el NaOH después de pasar por los contactores para la regeneración de zeolitas.

Bibliografía

- Ahn, Y. T., Hwang, Y. H., & Shin, H. S. (2011). Application of PTFE membrane for ammonia removal in a membrane contactor. *Water Science and Technology*, 63(12), 2944–2948. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.141>
- Baerlocher, C., McCusker, L. B., & Olson, D. H. (2007). *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier. Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association by Elsevier. Retrieved from https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=66z0m59omwcc&oi=fnd&pg=PP1&dq=zeolite+definition&ots=RplvI5DeYE&sig=WFmePOdiSgwqbTmZIPJ1rV_I7Tw#v=onepage&q=zeolite+definition&f=false
- Blaas, H., & Kroeze, C. (2016). Excessive nitrogen and phosphorus in European rivers: 2000-2050. *Ecological Indicators*, 67, 328–337. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.03.004>
- Brosillon, S., Manero, M. H., & Foussard, J. N. (2001). Mass transfer in VOC adsorption on zeolite: Experimental and theoretical breakthrough, curves. *Environmental Science and Technology*, 35(17), 3571–3575. <https://doi.org/10.1021/es010017x>
- Čejka, J., & Bekkum, H. van. (2005). *Zeolites and ordered mesoporous materials : progress and prospects : the 1st FEZA School on Zeolites, Prague, Czech Republic, August 20-21, 2005*. Elsevier.
- Čejka, J., & Heyrovsky, J. (2005). *Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications*. *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Vol. 158A,B).
- Cooney, E. L., Booker, N. A., Shallcross, D. C., & Stevens, G. W. (1999). Ammonia removal from wastewaters using natural Australian zeolite. II. Pilot-scale study using continuous packed column process. *Separation Science and Technology*, 34(14), 2741–2760. <https://doi.org/10.1081/SS-100100802>
- Darestani, M., Haigh, V., Couperthwaite, S. J., Millar, G. J., & Nghiem, L. D. (2017). Hollow fibre membrane contactors for ammonia recovery: Current status and future developments. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1349–1359. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.016>
- Gabelman, A., & Hwang, S.-T. (1999). Hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 159(1–2), 61–106. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00040-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00040-X)
- Guisnet, M. (2007). Zeolite Catalysts for Cleaner Technologies. In *Methods and Reagents for Green Chemistry: An Introduction* (pp. 231–249). <https://doi.org/10.1002/9780470124086.ch12>
- Harland, C. E. (Clive E.), & Grimshaw, R. W. (1994). *Ion exchange : theory and practice*. Royal Society of Chemistry. Retrieved from https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=Fm0oDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=ion+exchange+definition&ots=SPvAg28fsS&sig=_sJ2N4SUKjO7ca0qNyJBckJ_WI#v=onepage&q=ion+exchange+definition&f=false
- Henares, M. (2017). *Recuperación de metano disuelto en el efluente de un reactor anaerobio de lecho*

expandido mediante contactores de membranas.

- Hermassi, M., Dosta, J., Valderrama, C., Licon, E., Moreno, N., Querol, X., ... Cortina, J. L. (2018). Simultaneous ammonium and phosphate recovery and stabilization from urban sewage sludge anaerobic digestates using reactive sorbents. *Science of the Total Environment*, 630, 781–789. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.243>
- Kuang, P., Chen, N., Feng, C., Li, M., Dong, S., Lv, L., ... Deng, Y. (2018). Construction and optimization of an iron particle–zeolite packing electrochemical–adsorption system for the simultaneous removal of nitrate and by-products. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 86, 101–112. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.02.023>
- Licon Bernal, E. E., Maya, C., Valderrama, C., & Cortina, J. L. (2016). Valorization of ammonia concentrates from treated urban wastewater using liquid-liquid membrane contactors. *Chemical Engineering Journal*, 302, 641–649. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.094>
- Lin, L., Lei, Z., Wang, L., Liu, X., Zhang, Y., Wan, C., ... Tay, J. H. (2013). Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites. *Separation and Purification Technology*, 103, 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.005>
- Mejia Mendez, D. L., Castel, C., Lemaitre, C., & Favre, E. (2018). Membrane distillation (MD) processes for water desalination applications. Can dense selfstanding membranes compete with microporous hydrophobic materials? *Chemical Engineering Science*, 188, 84–96. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.05.025>
- Moshoeshoe, M., Nadiye-tabbiruka, M. S., & Obuseng, V. (2017). A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *American Journal of Materials Science*, 7(5), 196–221. <https://doi.org/10.5923/j.materials.20170705.12>
- Mulder, M. (1996). Basic principles of membrane technology. *Journal of Membrane Science*, 72(3), 564. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)85058-Q](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)85058-Q)
- Nguyen, M. L., & Tanner, C. C. (1998). Ammonium removal from wastewaters using natural New Zealand zeolites. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 413(41), 427–446. <https://doi.org/10.1080/00288233.1998.9513328>
- Robles, F. O., Rojo, J. C. T., & Bas, M. S. (2011). *Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes.: Aplicación de procesos industriales a la reutilización de aguas residuales.* Díaz de Santos. Retrieved from https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=iSb3SOimbniC&oi=fnd&pg=PR1&dq=tipos+de+membranas+de+filtración+aguas+residuales&ots=HhUWM3347A&sig=7Gh3OI_RDddzFFISBFnfEZzefbA#v=onepage&q=membranas&f=false
- Sancho, I., Licon, E., Valderrama, C., de Arespacochaga, N., López-Palau, S., & Cortina, J. L. (2017). Recovery of ammonia from domestic wastewater effluents as liquid fertilizers by integration of natural zeolites and hollow fibre membrane contactors. *Science of the Total Environment*, 584–585, 244–251. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.123>
- Sutton, M., Howard, C., & Erisman, J. (2011). The European nitrogen assessment: sources, effects and

policy perspectives. Cambridge University Press, 612.
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511976988>

Townsend, R. P., & Coker, E. N. (2001). Chapter 11 Ion exchange in zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 137, 467–524. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)80253-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)80253-6)

Wasielewski, S., Rott, E., Minke, R., & Steinmetz, H. (2018). Evaluation of Different Clinoptilolite Zeolites as Adsorbent for Ammonium Removal from Highly Concentrated Synthetic Wastewater, 1–17. <https://doi.org/10.3390/w10050584>

Yin, H., Yang, C., Jia, Y., Chen, H., & Gu, X. (2018). Dual removal of phosphate and ammonium from high concentrations of aquaculture wastewaters using an efficient two-stage infiltration system. *Science of the Total Environment*, 635, 936–946. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.218>