

TRABAJO FIN DE GRADO

**EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA NANOFILTRACIÓN
EN LA MEJORA DE EFLUENTES DE BIORREACTORES
ANAEROBIOS DE MEMBRANAS**

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

Autor: Alejandro Pérez Déniz

Marzo 2015

Agradecimientos

En primer lugar a mis tutores, la Dra. Dña. Luisa M^a Vera Peña y al Dr. D. Enrique González Cabrera, por darme la oportunidad de haber podido formar parte de este proyecto, así como, su tiempo y dedicación, sin el cual su contribución el presente trabajo de fin de grado no se habría podido materializar.

A todo el personal del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica por brindarme su apoyo en el momento que más lo necesitaba, en especial a Paco y a Margarita por su colaboración desinteresada. A todos mis compañeros de la línea de investigación "Tratamiento y Reutilización de Aguas", por ayudarme en todo lo posible. En especial, a Oliver L. y a Rai, por enseñarme a desenvolverme por el laboratorio y enseñarme con más detalles todas las técnicas utilizadas para la realización de este proyecto.

A Oliver Díaz por dar mis primeros pasos en este proyecto conmigo y ofrecer esa nueva perspectiva de enseñanza, responder con una nueva pregunta enseña más que dar la simplemente la respuesta.

A Enrique González, porque no hay suficientes cafés en el mundo para agradecerle el tiempo, la paciencia y la dedicación que me ha dedicado en el transcurso de este trabajo de fin de grado.

A mis padres, Sofía y José Ángel, simplemente por todo, llegar hasta aquí sin ellos hubiese sido imposible. Gracias por el esfuerzo y sobre todo por la comprensión.

Gracias a todas las personas que me han ayudado y apoyado durante todo este camino a nivel, tanto personal como académicamente.

Muchas Gracias

Índice

| | |
|--|---------|
| 1. Resumen | Pág. 1 |
| 1.1 Resumen | Pág. 1 |
| 1.2 Abstract | Pág. 2 |
| 2. Introducción | Pág. 3 |
| 2.1 Reutilización y generación de aguas residuales | Pág. 3 |
| 2.2 Sistemas de reutilización de aguas residuales | Pág. 5 |
| 2.3 Nanofiltración | Pág. 8 |
| 2.4 Principios básicos de la filtración | Pág. 10 |
| 2.5 Fenómenos que limitan el flujo | Pág. 11 |
| 2.5.1 Concentración por polarización | Pág. 11 |
| 2.5.2 Ensuciamiento | Pág. 11 |
| 3. Objetivos | Pág. 13 |
| 3.1 Objetivos generales | Pág. 13 |
| 3.2 Objetivos específicos | Pág. 13 |
| 4. Materiales y métodos | Pág. 14 |
| 4.1 Instalación experimental | Pág. 14 |
| 4.1.1 Tanque de agua bruta | Pág. 15 |
| 4.1.2 Tanque de alimentación | Pág. 15 |
| 4.1.3 Sistema de recogida de permeado | Pág. 16 |
| 4.1.4 Sistema de filtración | Pág. 17 |
| 4.2 Metodología | Pág. 20 |
| 4.2.1 Acondicionamiento de la membrana | Pág. 20 |
| 4.2.2 Caracterización de la membrana | Pág. 20 |
| 4.2.3 Protocolo de limpiezas | Pág. 21 |
| 4.2.4 Procedimiento experimental | Pág. 22 |
| 4.3 Métodos analíticos | Pág. 23 |
| 4.3.1 pH | Pág. 23 |
| 4.3.2 Conductividad | Pág. 23 |
| 4.3.3 Alcalinidad | Pág. 23 |
| 4.3.4 Color | Pág. 23 |

| | |
|---|---------|
| 4.3.5 Carbono Orgánica Total (TOC) | Pág. 23 |
| 4.3.6 Cromatografía iónica | Pág. 24 |
| 4.3.7 Microscopia electrónica de barrido | Pág. 24 |
| 4.3.8 Difracción de rayos X | Pág. 24 |
| | |
| 5.Resultados | Pág. 25 |
| 5.1 Influencia de la presión transmembrana (PTM) | Pág. 25 |
| 5.2 Influencia de la velocidad tangencial | Pág. 27 |
| 5.3 Influencia en los separadores | Pág. 28 |
| 5.4 Influencia de las condiciones de operación sobre el rechazo de los contaminantes | Pág. 29 |
| 5.5 Eficacia de los procedimientos de limpieza de la membrana | Pág. 32 |
| 5.6 Análisis del ensuciamiento mediante autopsias de la membrana. | Pág. 33 |
| 5.6.1 Observación visual | Pág. 33 |
| 5.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (EDX) | Pág. 34 |
| 5.6.3 Análisis mediante espectrofotometría infrarroja | Pág. 39 |
| | |
| 6.Conclusiones | Pág. 43 |
| 6.1 Conclusiones | Pág. 43 |
| 6.2 Conclusions | Pág. 44 |
| | |
| 7. Bibliografía | Pág. 45 |

1. Resumen

1.1 Resumen

Canarias, debido a la falta de recursos hídricos, han aplicado las tecnologías de membranas para la desalinización de agua de mar y reutilización de aguas residuales, sobre todo en el ámbito agrícola, que demanda hasta la mitad del total del agua consumida en las islas.

Si bien la ultrafiltración se empezó a utilizar como tratamiento terciario se comprobó que al tener un umbral de corte limitado ante las sales y por tanto de los efluentes restringe la aplicación de los efluentes en riego de aguas regeneradas. Por este motivo se comenzó a aplicar tecnologías de membranas de media y alta presión como la nanofiltración y la osmosis inversa, con el fin de mejorar la calidad de los efluentes que podía proporcionar los procesos de ultrafiltración.

En este trabajo se ha llevado a cabo el estudio de la tecnología de nanofiltración, a escala piloto, concretamente analizando el comportamiento de la membrana NF270 instalada la unidad de filtración de membrana SEPA CF II.

Durante la experimentación se ha podido observar que la nanofiltración permite eliminar alrededor del 90% de materia orgánica lo que permite su uso para el ablandamiento de agua, llegando a obtener permeados inferiores a 1 mS/cm. También se ha constatado que cuanto mayor contenido de materia orgánica tiene la alimentación, mayor es el grado de ensuciamiento de la membrana.

1.2 Abstract

Canary Islands due to lack of water resources, has applied membrane technologies aimed to at water desalination and wastewater reuse, especially for the agricultural sector, the higher demand halfway of the total water consumed in the islands.

Firstly ultrafiltration was used initially for tertiary treatment but it was found to have a limited cutoff threshold limited to salts, by restricting the application of reclaimed water irrigation. For this reason, medium and high pressure such as nanofiltration and reverse osmosis, to increase the quality of effluent that could provide membrane technologies ultrafiltration.

This study, nanofiltration has been tested where a lab scale in an unit SEPA-CF II. The membrane module where a NF270 has been operated at different conditions.

During the experimental runs it has been observed higher removal efficiency for organic matter around 90%, producing low salinity permeates. Also, it has been confirmed that higher organic matter content produce high degree of a membrane fouling

2. Introducción

2.1 Reutilización y generación de aguas residuales

El agua es un recurso natural necesario para el desarrollo de la vida y, por lo tanto, su carencia existente en el panorama actual se ha convertido en uno de las grandes preocupaciones a escala mundial. En los países con mayor desarrollo tanto demográfico como industrial, ha generado una sobreexplotación de recursos, ha provocado un gran desequilibrio, que hay zonas con excesos de agua y otras con escasez de agua.

Esta situación de gran demanda de agua, unida a sí mismo con un descenso de la calidad del agua de las reservas, ha provocado un fenómeno denominado como *estrés hídrico*. Para que una región se encuentre en este tipo de situación debe superar notablemente el uso del agua con respecto a los recursos que existen. En Europa, la Agencia Europea del Medioambiente afirma que las zonas del sur son las regiones que experimentan los mayores problemas de escasez hídrica aunque algunas zonas del norte comienzan también a experimentar este tipo de problemas. Debido a que el problema se ha extendido recientemente, se ha ido implantando soluciones alternativas para mitigar la carencia de recursos hídricos para el consumo. (Agencia Europea del Medioambiente - AEMA, 2011).

En el archipiélago canario, los recursos hídricos provienen de las aguas subterráneas y debido a la sobreexplotación de estos recursos, tanto la calidad como la cantidad de los pozos y acuíferos han disminuido. Además de la sobreexplotación de este tipo de recursos, en el archipiélago da otro tipo de problema por la localización de los acuíferos, ya que pueden estar muy próximos a la costa, lo que conlleva la salinización de las aguas subterráneas. La consecuencia directa de este problema conlleva desechar el uso de muchos acuíferos debido a que la calidad de dichas aguas no está dentro de los márgenes de calidad de distintos para el consumo o el uso agrícola (BOE, 2003).

Las islas ocupan un lugar destacado en España, e incluso en Europa en cuanto a desalinización de agua de mar; considerándose una de las regiones pioneras a nivel europeo (Veza, 2001). Con la aportación de las distintas desaladoras, tanto públicas como privadas, que se encuentran repartidas por todo el archipiélago se ha alcanzado

una capacidad de producción de 588057 m³/día (Gobierno de Canarias, 2004), con el fin de ser utilizada principalmente para abastecimiento a la población (74%) y riego agrícola (23%), siendo insignificante el volumen destinado al uso industrial (Hernández, 2006).

Por otra parte, las islas Canarias han dado un gran paso en lo que se refiere a la reutilización de aguas depuradas debido a sus limitados recursos hídricos, sobre todo en los sistemas de riego utilizados en agricultura. Según datos recogidos en la “Encuesta sobre Suministro y Tratamiento del Agua” del Instituto Canario de Estadística (ISTAC, 2014), en el 2008 solamente se reutilizaron alrededor de 33 hm³ de los 124 hm³ de aguas depuradas. Esto quiere decir que un 73% de las aguas generadas son desaprovechadas, y por tanto, con el debido tratamiento para ser reutilizadas supondría una contribución importante al problema hídrico que afecta al archipiélago.

En el caso de aplicar este tipo de medidas, la agricultura podría verse potencialmente beneficiada debido que hasta la mitad del agua total utilizada en el archipiélago se destina a este sector (Delgado *et al.*, 2011), por lo que tendría una fuente de suministro adicional que además, contienen nutrientes necesarios para la plantaciones como son el nitrógeno y el fósforo, los cuales actúan como fertilizantes.

La legislación española (BOE, 2007) establece a través del Real Decreto (RD) 1620/2007, del 7 de diciembre, establece la calidad del agua regenerada para los diferentes usos (urbano, industrial...) atendiendo principalmente a las concentraciones de nematodos intestinales como la *Escherichia coli*, sólidos en suspensión, turbidez, entre otros criterios para determinar si el agua cumple con los parámetros establecidos o por y se ajusta a la calidad necesaria para cada uso. Para el caso de riego agrícola, el agua regenerada debe cumplir una serie de requisitos debido que los productos tienen como fin el consumo humano o animal, existiendo un contacto directo del agua regenerada con partes del cultivos. Dichos requisitos que se encuentran recogidos a continuación (ver tabla 2.1):

Tabla 2.1: Requisitos del agua regenerada para el uso agrícola. (RD 1620/2007)

| Parámetro | Límite del valor admisible | Unidad |
|------------------------|----------------------------|-----------|
| Nematodos intestinales | 1 | Huevo/10L |
| Escherichia coli | 100 | UFC/100mL |
| Sólidos en suspensión | 20 | mg/mL |
| Turbidez | 10 | NTU |
| Legionella spp. | 1000 | UFC/L |

Otro parámetro de importancia para el uso de agua regenerada en riego agrícola es la salinidad aunque no se encuentre recogido explícitamente en el RD 1620/2007. Su importancia se debe a que el crecimiento de los cultivos se ve afectado por grandes concentraciones de sodio y cloro presentes en el agua debido a que se crea una interferencia que limita la asimilación del agua y la plantación.

2.2 Sistemas de reutilización de aguas residuales

Muchos de los sistemas de tratamientos de aguas depuradas convencionales, conocidas como estaciones de depuración de aguas residuales (EDAR), no cumplen con los requisitos exigidos en el marco legislativo actual, por lo que este tipo de tecnologías se están sustituyendo por sistemas más avanzados como pueden ser los biorreactores de membrana. En el caso de que no sea posible, la alternativa consiste en incorporar en los sistemas convencionales ya existentes, nuevos equipos como sistemas de tratamiento terciario, y de este modo, cumplir con la legislación vigente. Debido al número de sistemas convencionales ya en funcionamiento, así como, o la posibilidad de limitaciones de espacio convierte a los biorreactores de membrana como la opción más factible a la hora de su implantación.

Una EDAR se compone por lo general de: pretratamiento y tratamiento primario, donde se eliminan los sólidos más voluminosos y el tratamiento secundario que actúa con una degradación biológica. Por lo general el sistema biológico más utilizado es el de lodos activos que mediante un clarificador activado permite separar la biomasa

activa del agua depurada.

Debido a la creciente demanda de agua y energía, han hecho acto de presencia, en el escenario de la depuración anaerobia, ya que permiten, recuperar energía mediante la conversión de materia orgánica en biogás. Este tipo de tecnologías presenta diferentes ventajas con respecto a los sistemas aerobios ya que permite un menor requerimiento energético, reduce el volumen de vertidos y la posibilidad de un régimen de operación neutro, es decir, capaz de generar un excedente de energía. (Van Lier y Lettinga, 1999; Zeeman y Lettinga, 1999; Van Haandel et al., 2006).

Por otra parte, en los sistemas anaerobios todos son ventajas, ya que, presentan una capacidad de depuración inferior a la de los sistemas aerobios, especialmente en cuanto a la eliminación de nutrientes. Sin embargo, esta característica, hace muy atractiva este tipo de tecnología en la aplicación de aguas regeneradas con destino agrícola donde la eliminación de nutrientes no es necesaria.

En cuanto a los tratamientos terciarios, el uso de filtros de arena para acondicionar el agua hasta niveles de calidad aceptables para ser reutilizable ha sido una práctica ampliamente extendida. Luego se comenzó a incorporar con tecnologías de ultrafiltración (UF) y microfiltración (MF) que ha conducido una nueva visión en la vía depuración biológica denominada biorreactores de membrana (MBR; del inglés) (Ver figura 2.1). En esta se aplican la membrana tras un proceso biológico una membrana o en el mismo reactor biológico, incluso. La limitación de esta tecnología es la capacidad de corte de la membrana, limitando el uso debido a que no permite retener sales lo que repercute negativamente en un uso agrícola.

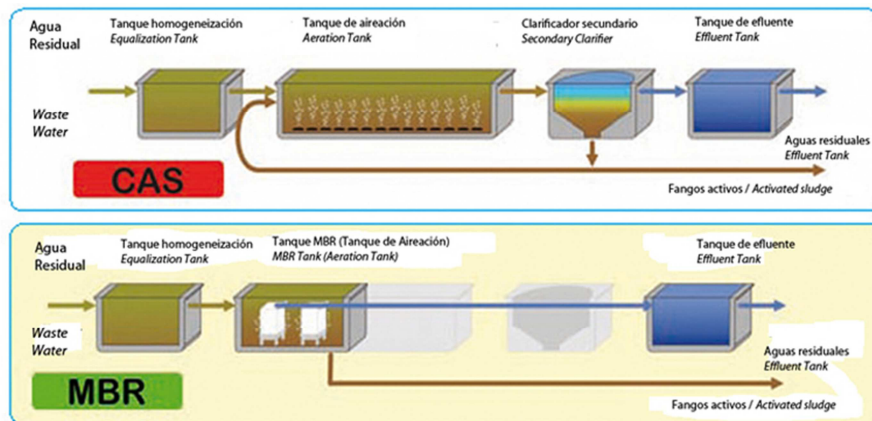


Figura 2.1 Comparación entre el funcionamiento de una EDAR de lodos activados y un MBR (Hydro-Water)

La tecnología MBR no implica una única combinación entre el reactor biológico y el separador de sólidos, existen diferentes opciones según los requerimientos técnicos y económicos. Principalmente se pueden distinguir dos tipos de configuraciones (Figura 2.2):

- **Biorreactor con membrana externa o con recirculación** – La fuerza impulsora es la presión de bombeo enviada hasta el módulo. La ventaja de esta configuración es que facilita la operación debido a que los tanques se pueden manipular independientemente, lo que implica la gestión de la membrana sin intervenir en la forma de operación del reactor. Por contrapartida presenta un mayor impacto energético y la recirculación requiere una unidad de bombeo.
- **Biorreactor con membrana interna o sumergida** – La unidad de separación física está inmersa dentro del espacio del reactor. La fuerza impulsora nace de una presión negativa desde el lado del permeado, es decir, se genera una succión, para que se produzca la operación de separación por parte de la membrana.

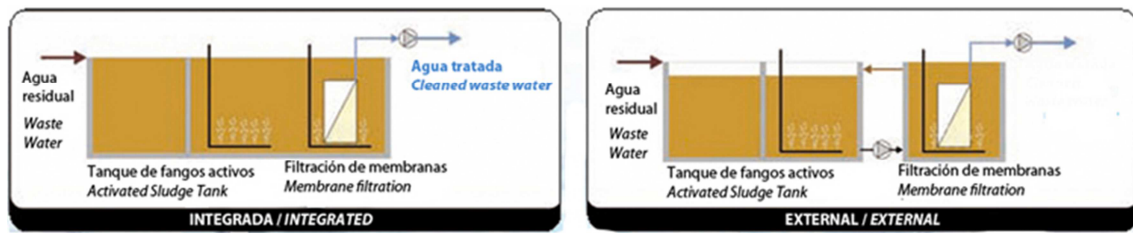


Figura 2.2 Configuraciones de MBR (Hydro-Water)

Al comparar ambas configuraciones en términos de diversos parámetros se puede obtener el siguiente esquema. (Ver tabla 2.2).

Tabla 2.2 Comparación entre configuraciones de MBR (Fundación del Centro Canario de Agua, 2003)

| Con membrana sumergida | Con membrana externa |
|---------------------------------|---------------------------------|
| Altos costes de aireación (90%) | Bajos costes de aireación (20%) |
| Bajos costes de bombeo | Altos costes de bombeo |
| Flujo Bajo - Poca compactación | Flujo alto - Gran compactación |
| Baja frecuencia de limpieza | Alta frecuencia de limpieza |
| Gran inversión inicial | Escasa inversión inicial |
| PTM entre 0,05-0,5 bar | PTM entre 0,5-5 bar |

Con el fin de lograr un mayor rechazo de las sales presentes en los efluentes de los biorreactores. Se han aplicado tecnologías de media-alta presión como tratamientos complementarios. Tal es el caso de las membranas de nanofiltración (NF) que disponen de un corte mayor que las de UF y MF, por lo que permite la separación de compuestos con bajo peso molecular (las sales minerales).

2.3 Nanofiltración

El proceso de nanofiltración se basa en utilizar una membrana porosa semipermeable, la cual tiene un tamaño de poro inferior a 1 nm, para filtrar agua de distintas procedencias con el fin de obtener una determinada calidad de efluente,

aplicando una cierta presión como fuerza impulsora.

Este tipo de procesos comenzó a mediados de la década de los 80 como una modificación a los sistemas de ósmosis inversa a baja presión, ya que, permite la eliminación de materia orgánica natural (MON), color y algunos pesticidas. Esto ha sido un gran avance en la producción de agua potable, ya que no sólo elimina diferentes compuestos sino que también contribuye al ablandamiento del agua (Liu *et al.*, 2013). En las últimas décadas, el uso de este tipo de tecnología ha aumentado en el sector de tratamientos de aguas, debido a que se ha comprobado que contribuyen a eliminar compuestos como aminoácidos, azúcares e incluso iones trivalentes, lo que aporta flujos que llegan a superar los de ósmosis inversa (Luo *et al.*, 2013).

Las operaciones de nanofiltración consiguen obtener un permeado de alta calidad por el tamaño de poros de sus membranas reteniendo contaminantes mediante un mecanismo de exclusión por tamaño. Otros factores que determinan el grado de eliminación son las características y propiedades de la que está compuesta la membrana.

La mayoría de las membranas para este tipo de operaciones están compuestas de una red polimérica dispuesta de manera tridimensional (poliamidas) y cargada negativamente. Por lo tanto el comportamiento de estas membranas se basa tanto en el tamaño de poro como en las cargas efectivas de la capa activa. (Liu *et al.*, 2013, Luo *et al.*, 2013).

En los últimos años se ha prestado más atención a otros contaminantes que han podido ser detectados por el aumento de la capacidad de análisis que han sido designados como microcontaminantes o contaminantes emergentes. Según “The Water Environment Federation” son sustancias naturales y antropogénicas, las cuales tienen un alto potencial de impacto sobre la salud humana y el medio ambiente. Estas se pueden encontrar en plantas de aguas residuales debido a productos de limpieza, productos farmacéuticos, pesticidas, fragancias, hormonas entre otros. (Wilf *et al.*, 2010). Debido a su efecto perjudicial tanto para la salud humana como para el medio ambiente, se hace necesaria su eliminación por lo que en La Directiva 2003/39/UE se recoge un listado de las sustancias más importantes en materia de agua, así como, la concentración máxima permitida para alguna de ellas, ya que, podrían tener un efecto

perjudicial a largo plazo.

Para el caso de las membranas de nanofiltración, estas son capaces de eliminar este tipo de contaminantes en mayor o menor medida, con un rendimiento medio cercano al 70% y, dependiendo del contaminante, puede alcanzar hasta el 90%.

2.4 Principios básicos de la filtración

La eficiencia de las operaciones de separación viene directamente relacionada con el flujo de permeado y el flujo de rechazo.

El flujo de permeado se ve afectado por diferentes variables como son, la presión, la temperatura, la velocidad tangencial y la composición de la alimentación, así como de las partículas disueltas en la misma (Koyuncu *et al.*, 2003). El flujo de permeado se describe como según la siguiente expresión en función de la resistencia a la transferencia de materia:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_{tot}} \quad \{\text{Ec 2.1}\}$$

donde J es el flujo de permeado, ΔP es la presión transmembrana, μ es la viscosidad y R_{tot} : la resistencia como se puede apreciar de la ecuación, a medida que aumenta la cantidad de materiales acumulados en la torta, y por tanto aumenta la resistencia total de la membrana, se produce una disminución del flujo de permeado.

Por otra parte, la ecuación 2.1 puede ser modificada para tener en cuenta la presión osmótica, la cuál es aquella que permite detener el paso de un fluido a través de la membrana, por lo que se verifica que a medida que esta aumenta disminuye la presión transmembrana global.

$$J = \frac{\Delta P - \sigma \Delta \pi}{\mu R_{tot}} \quad \{Ec 2.2\}$$

Donde σ es el coeficiente de reflexión y $\Delta\pi$ es la variación de la presión osmótica.

2.5 Fenómenos que limitan el flujo

2.5.1 Concentración de polarización

El fenómeno de polarización de la concentración está relacionado con la acumulación de especies en las proximidades de la capa activa de la membrana. En las condiciones de trabajo es muy complicado evitar que los componentes de la alimentación que son rechazados por la membrana no se acumulen en las inmediaciones de la superficie de la misma. Este fenómeno provoca un gradiente de concentración a lo largo de la capa límite adyacente a la membrana (polarización de la concentración) originando una mayor concentración en el lado correspondiente a la alimentación que provoca un flujo difusivo en dirección opuesta al de filtración y como consecuencia, el flujo neto de filtración disminuye.

2.5.2 Ensuciamiento

El ensuciamiento es el mayor problema que presentan las tecnologías de membrana para su desarrollo a gran escala. Es el resultado de la deposición de materia disuelta y/o suspendida sobre la superficie de la membrana o en el interior de los poros, dando lugar a la formación de una torta o al relleno de poros y provocando una reducción del rendimiento de la membrana (Gorzalski et al., 2014).

El ensuciamiento se debe a interacciones tanto físicas como químicas de la membrana con la de alimentación. Estos dependen de la composición de la alimentación (incrustantes, composición iónica, etc.) y de las características de la membrana (hidropolaridad, carga, rugosidad, etc.) (Beyer *et al.*, 2009).

En el efluente de un tratamiento secundario se pueden encontrar: materia orgánica natural (MON), proteínas y polisacáridos provenientes de los microorganismos que realizan tratamiento biológico. Estos compuestos que forman parte del efluente secundario contribuyen al ensuciamiento de las membranas empleadas en el tratamiento terciario, provocando una disminución de la productividad en la membrana. (Beyer *et al.*, 2009).

El ensuciamiento biológico o *biofouling* se produce por el crecimiento de microorganismos como algas o bacterias, sobre la membrana. (Wilf *et al.*, 2010).

3.Objetivos

3.1 Objetivos generales

Este Trabajo Fin de Grado tiene como objetivo analizar experimentalmente la capacidad de una tecnología media presión concretamente de la nanofiltración para mejorar la calidad de los efluentes obtenidos previamente por medio de tecnologías de ultrafiltración, a fin de establecer las condiciones de operación sostenibles del proceso de filtración. Este trabajo se ha realizado a escala laboratorio y ha consistido en definir las condiciones sostenibles de filtración del efluente de un reactor anaerobio.

3.2 Objetivos específicos

Los objetivos específicos que se han planteado se pueden resumir en:

- Análisis físico-químico la alimentación, permeado y rechazo de la unidad de nanofiltración
- Determinación del tipo de ensuciamiento producido en la membrana de nanofiltración
- Determinación de los tiempos de limpieza necesarios para la recuperación de la capacidad filtrante de la membrana.
- Análisis físico-químico de las especies principales que causan el ensuciamiento de la membrana.
- Caracterización del ensuciamiento de la membrana mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Caracterización del ensuciamiento de la membrana mediante espectrofotometría infrarroja

4. Materiales y métodos

4.1 Instalación experimental

La celda de membranas SEPA CF II es una unidad a escala laboratorio que permite realizar operaciones de filtración en flujo cruzado. Su diseño, patentado por Sterlitech, recrea una dinámica de flujo característica de los módulos de arrollamiento en espiral utilizados en el ámbito industrial, por lo que, proporciona datos de rendimiento precisos para una cantidad mínima de producto. Mediante la combinación de una serie de separadores de acero inoxidable, espaciadores y membranas, pueden modificarse las condiciones de operación y la dinámica del fluido. En el presente estudio se ha empleado una membrana tipo NF270 de nanofiltración, recreando distintas condiciones de presión, caudal y velocidad tangencial en función de las características del agua de alimentación.

En la siguiente figura (Fig. 4.1) se destaca las principales zonas de la instalación principal, las cuales son:

- Tanques de agua bruta
- Tanque de alimentación
- Depósito de permeado
- Sistema de filtración

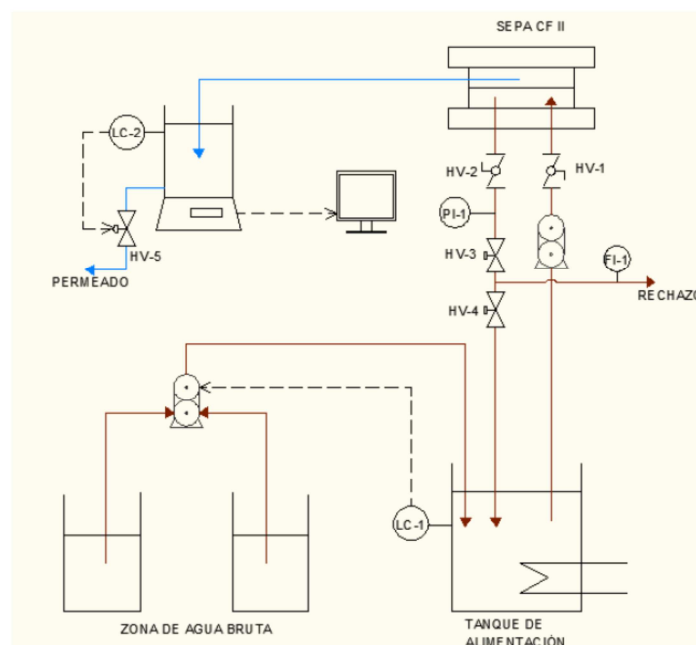


Figura 4.1 Esquema del sistema

4.1.1 Tanque de agua bruta

Consiste en dos depósitos de una capacidad de 20 L, cuyo contenido es efluente depurado, procedente del tratamiento secundario del reactor anaerobio (este tipo de agua se denominará agua bruta). La función de estos tanques es suministrar agua bruta al tanque de alimentación de la unidad de membranas. Su funcionamiento se basa en un controlador de nivel, donde a un volumen de fluido determinado previamente, bombea agua desde estos depósitos hasta el tanque de alimentación mediante una bomba de engranaje. Cuando el tanque de alimentación alcanza el límite superior, también predeterminado antes del inicio del experimento, dejará de bombear agua hasta este tanque.



Figura 4.2 Depósitos de agua bruta

4.1.2 Tanque de alimentación

Tiene un volumen de 10 L y se encuentra sumergido en un baño termostático a una temperatura de 25 ± 2 °C



Figura 4.3 Tanque de alimentación

Empleando una bomba de engranajes de alta presión provista de un variador de frecuencia se impulsa el la alimentación desde el tanque de alimentación hacia la celda de membranas, para obtener a su salida dos corrientes: permeado y rechazo.

Este tanque no se alimenta únicamente por el agua bruta sino que también, recibe parte del rechazo recirculado, De esta manera las condiciones que experimenta un proceso de filtración industrial. Se puede reproducir, establecer distintas velocidades tangenciales y analizar su influencia sobre la operación de la membrana. Para medir el caudal de rechazo se utiliza un rotámetro.

4.1.3 Sistema de recogida de permeado

El sistema de recogida y cuantificación del permeado consiste en una balanza digital que permite medir hasta un peso máximo de 4200 gr con una precisión $\pm 0,1$ gr, un depósito de 5 L, un controlador de nivel y un ordenador.



Figura 4.4 Depósito de permeado de 5L

La balanza está conectada a un ordenador con software específico para registrar los datos de diferencia de pesada a intervalos de 30 segundos. Esto permite obtener los valores de flujo de permeado de manera automática a lo largo de los ensayos. Para evitar problemas en el registro de datos, se ha instalado un controlador

de nivel en el depósito que evita que el permeado se pueda desbordar, estableciendo un máximo de nivel a 3 L, para una vez alcanzado dicho volumen el sistema inicie el vaciado del depósito hasta alcanzar el nivel inferior de control.

4.1.4 Sistema de filtración

El sistema de filtración está formado por una unidad de filtración SEPA CF II. Las principales características de la unidad SEPA-CF II y los diferentes elementos que la componen, así como los parámetros de operación característicos se presentan en las tablas 4.1 y 4.2.

Tabla 4.1 Características del SEPA CF II

| Parámetros de operación | |
|------------------------------|------------------------|
| Área efectiva de la membrana | 140 cm ² |
| Volumen de retención | 70 mL |
| Presión máxima | 69 bar |
| Temperatura máxima | 177 °C |
| Material de las juntas | Viton |
| Rango de pH | Depende de la membrana |
| Velocidad tangencial | Ajustable |

Tabla 4.2 Dimensiones de los elementos del SEPA CF II

| Elementos | Dimensiones (cm) |
|------------------------|------------------|
| Celda | 6,5x8,4x2,0 |
| Soporte | 20x28x20 |
| Separador | 14,6x9,5 |
| Espaciador | 14,6x9,5 |
| Membrana | 19,1x14 |
| Recolector de permeado | 14,6x9,5 |

El sistema tiene una entrada de alimentación que es bombeada desde el tanque de alimentación y dos salidas; una que se dirige al depósito de permeado y otra de rechazo ingresa al tanque de alimentación.

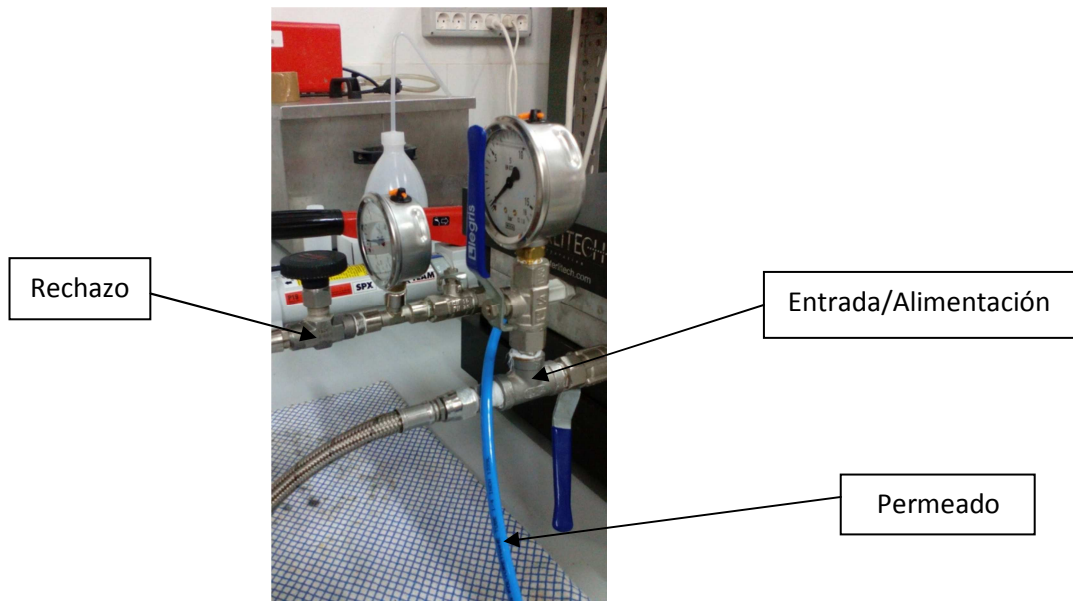


Figura 4.5. Disposición de las conexiones de SEPA II CF

La presión del sistema es ajustada mediante una válvula de aguja situada sobre la conducción de rechazo, permitiendo regular la presión transmembrana. La medición de la presión se realiza mediante dos manómetros analógicos dispuestos, uno en la corriente de rechazo y otro en la corriente de alimentación. El valor medio de presión entre ambas corrientes constituye la presión transmembrana de operación del sistema.

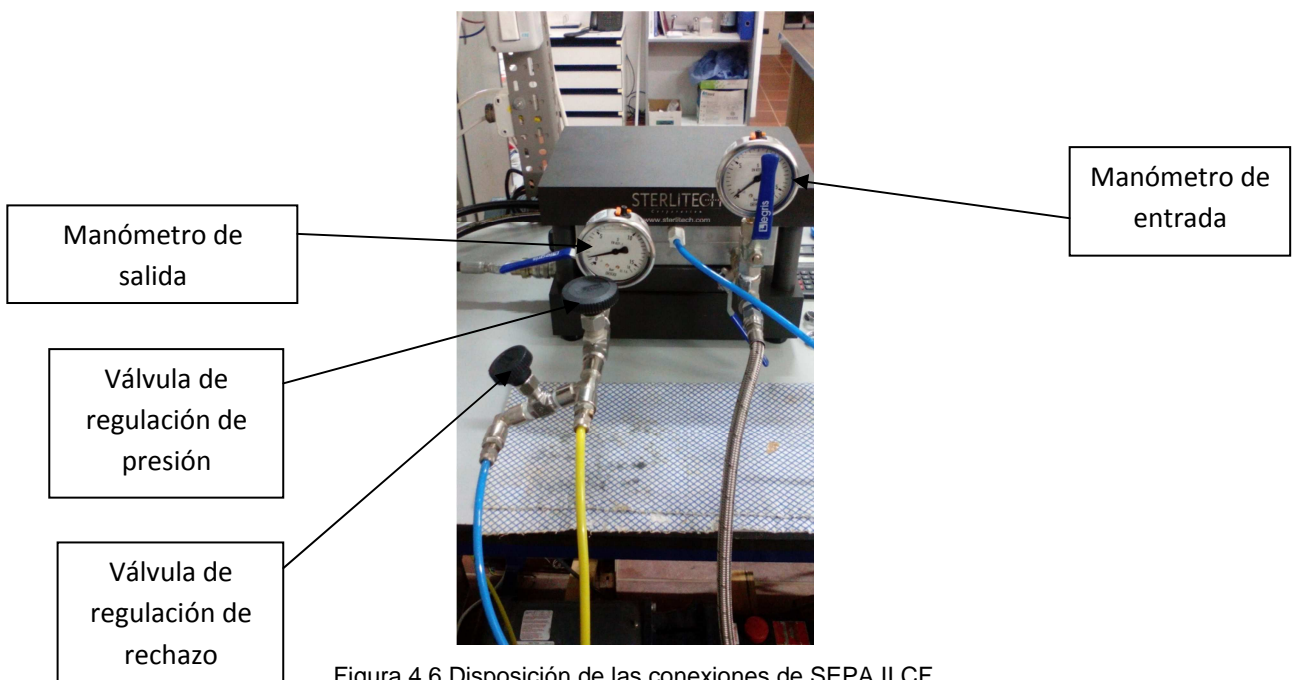


Figura 4.6 Disposición de las conexiones de SEPA II CF

Asimismo, el sistema ha de ser presurizado, por lo que se utiliza una bomba manual que permite aportar una presión mayor a la de operación que se encuentra el fluido en el interior del módulo SEPA.

Los experimentos fueron realizados ajustando la altura del espaciador y modificando la velocidad tangencial (velocidad de circulación del fluido. Por este motivo, la expresión para calcular la velocidad tangencial es:

$$u_t = \frac{Q_a}{w * t} \quad \{\text{Ec. 4.1}\}$$

Donde u_t es la velocidad tangencial, Q_a es el caudal de alimentación, w es el ancho de la membrana (95 mm) y t corresponde a la altura del espaciador.

De manera global, el funcionamiento de la unidad se puede visualizar mediante la siguiente ilustración (Figura 4.7):

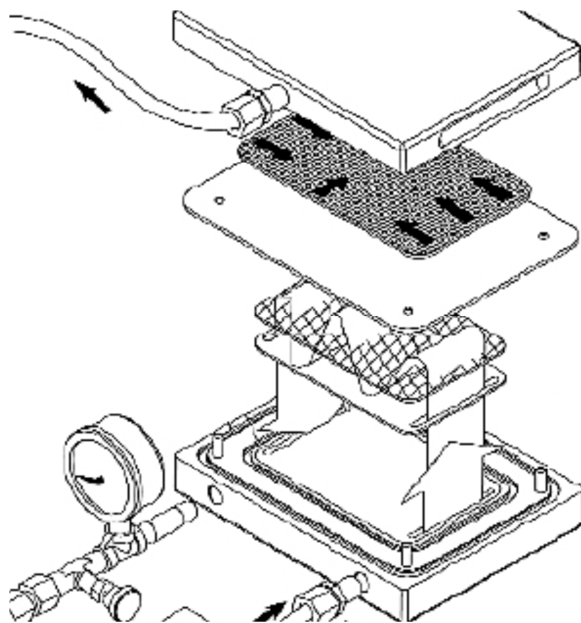


Figura 4.7 Funcionamiento del SEPA II CF

4.2 Metodología

4.2.1 Acondicionamiento de la membrana

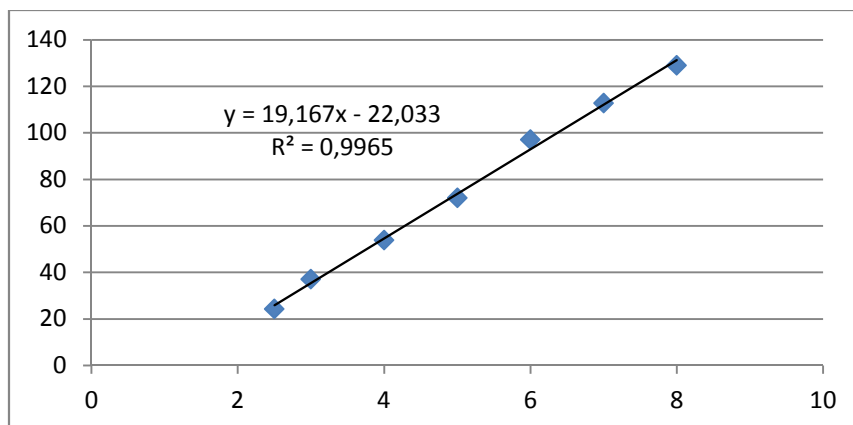
Al iniciar un nuevo experimento con una membrana de alta de presión, se necesita un acondicionamiento de la misma previo, antes de la realización del experimento. Para ello, se realiza un lavado de la membrana con el que se elimina el polvo protector que la recubre, tal y como indica el fabricante, haciendo circular por el sistema agua desionizada durante unas dos horas a una presión de 8 bares. El tiempo puede variar para cada membrana que se realizan comprobaciones del flujo de permeado, tanto manuales, como a través del sistema informático.

Para realizar la medición de flujo manualmente, se utiliza un cronometro para medir el tiempo transcurrido que ha sido necesario para recoger un volumen conocido (10 mL). Una vez, conocido el volumen y el tiempo se tiene el caudal de permeado, y si este valor se divide por la sección de la membrana (0.0142 m^2) se obtiene como resultado, el flujo de permeado J en $\text{L/m}^2 \text{ h}$. Este procedimiento se realizará en intervalos cortos (casi a 3 minutos) hasta alcanzar valores estacionarios.

4.2.2 Caracterización de la membrana

Caracterizar la membrana es un procedimiento necesario debido a que la membrana, tras los sucesivos experimentos sufre un ensuciamiento progresivo, y ni siquiera las limpiezas realizadas tras de cada experimento lograr que las características iniciales de la membrana se recuperen completamente. Por lo tanto es necesario establecer un estado de referencia antes del inicio de cada experimento, al que se intenta devolverla tras las limpiezas.

El proceso de caracterización consiste en circular por el interior del sistema agua desionizada a diferentes presiones y determinar en el flujo que obtiene el sistema en un rango entre 2.5 y 8 bares de presión.



Gráfica 4.8 Caracterización de la membrana NF270

Aplicando la ley de Darcy a los datos de flujo de permeado obtenidos se calcula la resistencia de la membrana, R_m :

$$R_m = \frac{TMP}{\mu * J} \quad \{Ec 4.2\}$$

Donde, TMP es la presión transmembrana, μ es la viscosidad y J corresponde con el flujo.

4.2.3 Protocolo de limpiezas

Tras la realización de cada experimento, que se prolonga durante 1 semana semanalmente, la membrana ha sido sometida a una limpieza química previa al siguiente experimento. El protocolo se detallada en los siguientes pasos:

1. Se preparan dos disoluciones de limpieza: la primera HCl al 2% en peso y la segunda NaOH al 0.1% en un volumen de 5 L con agua desionizada a fin de limitar el pH en un rango de 2-10.
2. Se hace circular por el sistema agua destilada durante 15 minutos a modo de enjuague.
3. Se alimenta la disolución de NaOH durante un período de 1 hora.

4. Se alimenta la disolución de HCl durante un periodo de 1 hora.
5. Por último, se hace circular agua destilada por el sistema durante 15 minutos para asegurar que no queda restos de la disolución ácida y generar episodios de corrosión.

Al circular tanto el agua destilada de enjuague, como disoluciones básica y ácida, se registran los datos de flujo de permeado a fin de estimar la eficacia de la limpieza.

4.2.4 Procedimiento experimental

El agua bruta corresponde al efluente de una planta piloto configurada como un biorreactor de membrana para el tratamiento de aguas residuales de la EDAR (Estación Depuradora de Aguas Residuales). Se encuentra ubicada de Valle Guerra, EDAR de Noroeste de Tenerife.

Cada experimento ha empezado en lunes y culminando el viernes, En el laboratorio se realizan caracterizaciones de las diferentes corrientes dos veces por semana (alimentación, rechazo y permeado).

Para este estudio se ha trabajado en dos regímenes diferentes a fin de evaluar el impacto de las diferentes variables en el transcurso de la operación. En primer lugar, se mantuvo constante la velocidad tangencial (0,3 m/s) variando la presión transmembrana, de 3 hasta 7 bar. Por otra parte se mantuvo una presión constante (7 bar) y se modificó la velocidad tangencial, en el rango entre 0,3, 1,2 m/s. Finalmente, se ha repetido el estudio de la influencia de la velocidad tangencial utilizando un segundo separador de menor espesor.

4.3 Métodos analíticos

4.3.1 pH

La medida del pH se realizó según el método electrométrico 4500-H+ (ALPHA,1997). El pH-metro METHROM consta de un potenciómetro, un electrodo de vidrio, un electrodo de referencia y un dispositivo que permite compensar la temperatura. Tiene una sensibilidad de medida de $\pm 0,005$.

4.3.2 Conductividad

Este parámetro se realiza según el método normalizado 2510 B (ALPHA, 1997). El conductímetro empleado es inoLab Cond 720, un equipo compacto y de alta fiabilidad, que además presenta un alto rango de medida.

4.3.3 Alcalinidad

La alcalinidad de un agua representa principalmente las concentraciones de carbonatos y bicarbonatos presentes en la muestra. Su determinación se realizó por el método de titulación 2320 (ALPHA, 1 997).El equipo usado es una valorador automático de la marca METROHM modelo Citrino DMS 716. Como valorador usa ácido clorhídrico 0,1 mol/l.

4.3.4 Color

La determinación del color se ha realizado mediante el espectrofotómetro HACH 5000 a una longitud de onda de 254nm y viene expresado en unidades de Pt-Co.

4.3.5 Carbono Orgánico total (TOC)

Para la determinación del carbono orgánico total se ha llevado a cabo según el método 5310 B, método de combustión-infrarrojo (ALPHA, 1997), donde la muestra se inyecta en una cámara de reacción caliente rellena con un catalizador oxidante. El

agua se vaporiza y el carbono orgánico se oxida totalmente dando lugar a dióxido de carbono y agua. El gas se conduce hasta un analizador de infrarrojos no dispersivo que determina la cantidad de dióxido de carbono. Las interferencias generadas por los carbonatos y bicarbonatos se eliminan acidificando inicialmente la muestra. La determinación se ha llevado a cabo con el medido automático de la marca Shimadzu, modelo TCOVCSH/TOC-VCSN.

4.3.6 Cromatografía iónica

Para obtener la concentración de los iones presentes en las muestras se empleó el cromatógrafo iónico de METROHM Professional IC 882. Este equipo está compuesto principalmente por una bomba de propulsión, un detector de conductividad y las columnas intercambiables aniónica y catiónica.

4.3.7 Microscopia electrónica de barrido

La microscopía electrónica (SEM) es una técnica que permite obtener una imagen tridimensional de una determinada muestra. Esta técnica utiliza los electrones dispersados o emitidos a partir de la superficie de la muestra. De esta manera se construye una imagen completa y de gran resolución. El equipo utilizado para el visionado es el Jeol JSM 6300 disponible en el Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna.

4.3.8 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más utilizadas y eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de sólidos cristalinos de cualquier tipo de material. Esta técnica se basa en la intensidad del haz difractado, que depende de la disposición geométrica de los átomos y del tipo de átomos presentes. Cada sustancia cristalina tiene su propio espectro de difracción, de esta manera se puede obtener y determinar tanto la estructura y composición de la muestra a analizar. Esta técnica se ha realizado en las instalaciones del SEGAI (Servicio de Difracción de Rayos X) de la Universidad de La Laguna.

5.Resultados

5. Resultados

Los estudios experimentales realizados se han clasificado en 3 grupos distintos, según el parámetro de operación sobre el cuál se ha activado, a fin de conocer la influencia sobre la operación de filtración y que pueden ser clasificados como sigue:

- 5.1 Influencia de la presión transmembrana (PTM)
- 5.2 Influencia de la velocidad tangencial
- 5.3 Influencia del tipo de separador

5.1 Influencia de la presión transmembrana (PTM)

En la Figura 5.1 se muestra la evolución del flujo normalizado (J/J_0) para la filtración a velocidad tangencial 0,3 m/s y dos presiones transmembrana (3 y 7 bar). Se puede observar que se alcanza un flujo normalizado estacionario (J/J_0) a partir de las 100 horas de filtración y a partir de entonces, el flujo se reduce un 15% en las siguientes 100 horas. Normalmente los efluentes secundarios se caracterizan por una carga orgánica asociada a la presencia de productos microbianos solubles (SMP) generados por la metabolización de sustratos (Rosenberger et al., 2005). Este tipo de productos se ha propuesto como principales responsables del ensuciamiento de las membranas de NF aplicadas a la regeneración de aguas residuales (Jarusutthirak et al., 2002; Chon et al., 2012). Esto se debe a que estas membranas presentan un elevado porcentaje de retención de la materia orgánica disuelta. La presencia de materia orgánica soluble en el efluente secundario puede inducir dos tipos de fenómenos en el proceso: la acumulación de sólidos en la capa límite generando una resistencia adicional al flujo y la deposición de solutos en la membrana, formando un gel. La presencia de los promotores en turbulencia (espaciadores), unido a la relativamente alta velocidad tangencial (0,3 m/s) hacen asumible la hipótesis de formación de un gel soluble en la capa activa de la membrana causante del ensuciamiento observado (Song y Elimelech, 1995). Otros ha observado un rápido

descenso del flujo de permeado que progresivamente se va estabilizando a medida que se forma el gel o torta filtrante.

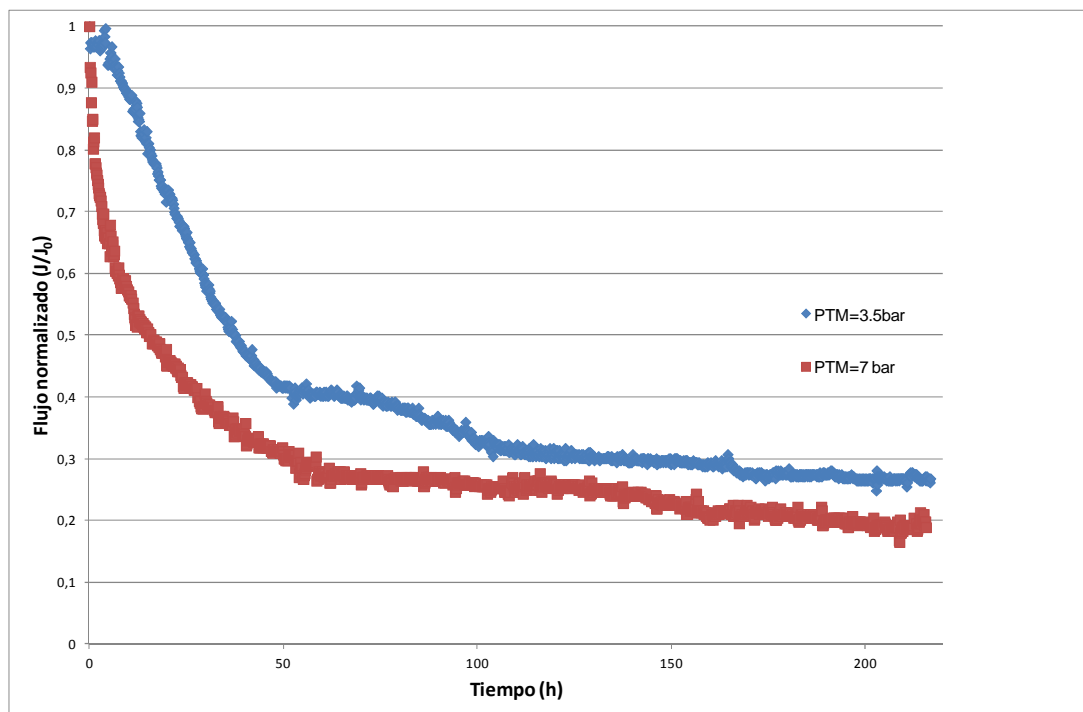


Figura 5.1 Comparación de flujo normalizado a velocidad constante (0,3 m/s) entre presiones de 3.5 y 7.5 bar. Espaciador 1.19 mm

En lo relativo a la influencia de la presión transmembrana sobre el flujo de permeado, se puede indicar que si bien el efecto no muy importante, parece que el aumento de la presión provoca un descenso del flujo. Posiblemente este comportamiento se debe posiblemente al alto grado de ensuciamiento producido en la membrana al inicio de la filtración, asociado a los elevados flujos iniciales. El descenso del flujo a altas presiones también se puede asociar al proceso de compactación del gel de permeado en la superficie de la membrana. Vera (1998) encontró un comportamiento similar en la de la filtración de efluentes secundarios a través de membranas tubulares cerámicas.

5.2 Influencia de la velocidad tangencial.

Para estudiar la influencia de la velocidad tangencial en el proceso de nanofiltración, se colocó un espaciador de menor espesor (0,43 mm) en el módulo. Los experimentos se realizaron a una presión transmembrana de 7.5 bar y la velocidad tangencial fue 0,3; 0,7; 0,9 y 1,1 m/s. En la Figura 5.2 se puede observar la evolución descendente a lo largo del tiempo del flujo para una velocidad de 1,1 m/s.

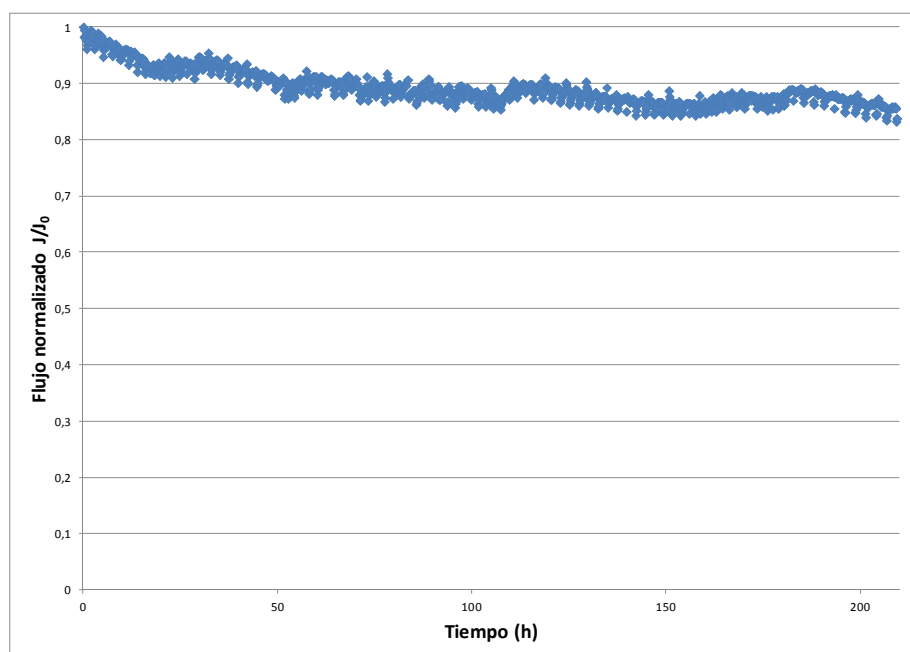


Figura 5.2 Evolución de flujo normalizado a velocidad tangencial de 1,1 m/s y espaciador de 0.43 mm

Asumiendo un mecanismo de formación de gel sobre la superficie de la membrana, es razonable pensar que al aumentar la velocidad, disminuirá el ensuciamiento y por lo tanto, se obtendría un mayor flujo normalizado (Fig. 5.3). No obstante, a partir de 0,7 m/s no se observa mejora apreciable en el flujo de permeado obtenido, $(J/J_0)_s = 0.85 \text{ L/h m}^2$. Este comportamiento sugiere que estas condiciones de alta turbulencia minimizan la formación de gel y, como consecuencia, el ensuciamiento observado se debe principalmente a la precipitación de sales inorgánicas en la membrana.

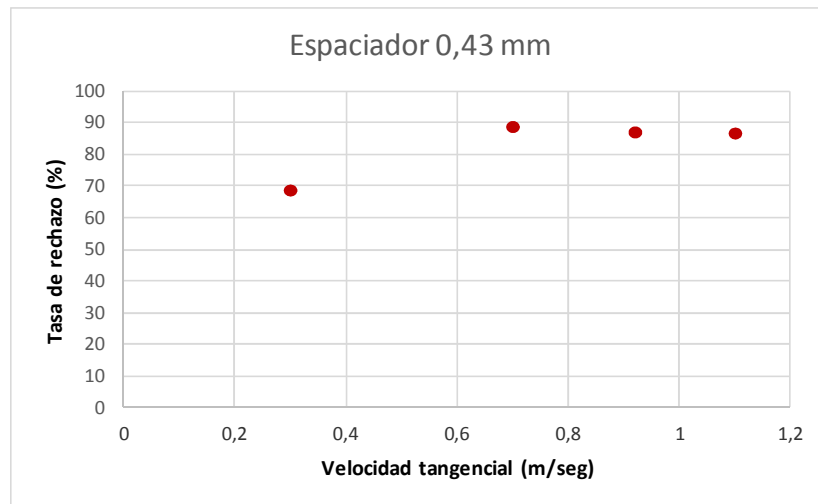


Figura 5.3 Evolución del flujo normalizado de permeado en función de la velocidad tangencial y para espaciador de 0,43 mm

5.3 Influencia en los separadores

En la Figura 5.4 se muestra la influencia de la presión transmembrana sobre el flujo normalizado a presión estacionaria para distinguir los separadores. Los experimentos están realizados a una velocidad tangencial de 0.3 m/s.

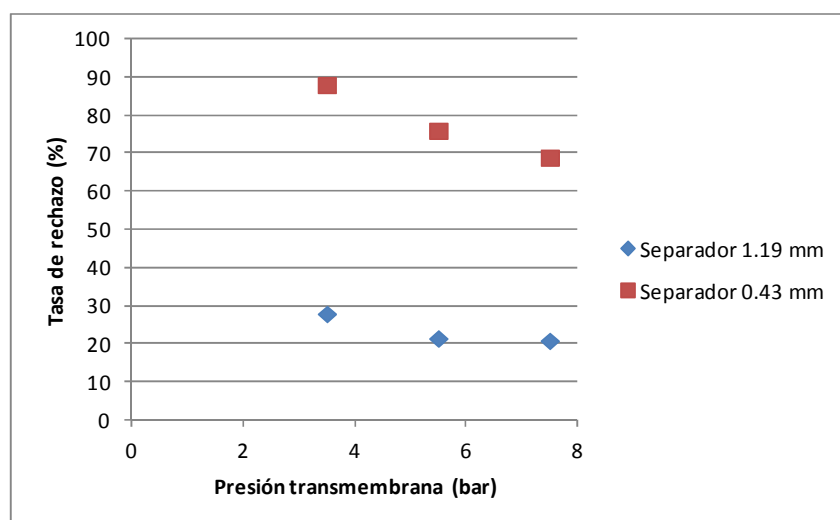


Figura 5.4 Comparación de flujo normalizado con respecto a la presión para diferentes separadores a velocidad tangencial de 0.3 m/s.

Como se puede apreciar, al disminuir el espesor del espaciador se mejora el comportamiento para los mismos valores de velocidad tangencial. Esto se debe a que un separador más pequeño junto al resto de elementos que componen su unidad genera un grado de turbulencia mayor.

5.4 Influencia de las condiciones de operación sobre el rechazo de los contaminantes

Las experiencias realizadas para analizar la influencia de las condiciones de operación sobre el rechazo de dichos contaminantes han sido a PTM de 3.5 y 7.5 bar y una velocidad tangencial de 0.3, 0.7, 0.9 y 1.2 m/s a 7.5 bar.

En la tabla 5.1 se recopilan los valores de los parámetros evaluados en las 3 corrientes que permiten establecer la retención de contaminantes por parte de la membrana, para PTM aplicadas. Se comprueba que tanto la conductividad como el carbono orgánico total (TOC) presentan una tendencia constante en la tasa de rechazo, encontrándose en el permeado concentraciones similares para las diferentes presiones aplicadas.

Tabla 5.1 Parámetros característicos de las corrientes presentes en los ensayos de nanofiltración realizados a velocidad tangencial 0.3 m/s

| Espaciador 47 U=cte=0,3 m/s | | P=3 | | | P=5 | | | P=7 | | |
|--------------------------------|-------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | | A | P | R | A | P | R | A | P | R |
| Parámetro | Unidad | | | | | | | | | |
| pH | | 8,4 | 8,44 | 8,2 | 8,2 | 8,0 | 7,7 | 7,9 | 8,1 | 8,0 |
| Conductividad | mS/cm | 2,0 | 1,2 | 2,0 | 1,6 | 1,2 | 1,9 | 1,7 | 1,2 | 2,0 |
| TOC | mg/L | 24,4 | 1,0 | 30,7 | 20,2 | 1,0 | 28,0 | 17,5 | 0,9 | 26,0 |
| Color | Unid. Pt-Co | 382,0 | 2,0 | 780,0 | 426,0 | 9,0 | 442,0 | 273,0 | 8,0 | 535,0 |
| CO3 2- | mg/L | 0,0 | 24,0 | 10,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| HCO3 - | mg/L | 841,8 | 533,4 | 1060,4 | 833,5 | 468,0 | 770,1 | 913,4 | 522,3 | 1050,8 |
| F- | mg/L | 0,5 | 0,3 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,4 |
| Cl- | mg/L | 224,7 | 112,0 | 120,9 | 122,9 | 109,7 | 124,3 | 102,0 | 96,8 | 109,9 |
| NO2 - | mg/L | 0,0 | 2,9 | 0,3 | 0,0 | 94,1 | 166,3 | 0,0 | 51,7 | 48,1 |
| Br- | mg/L | 0,2 | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| NO3- | mg/L | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,0 | 2,4 | 0,0 | 0,5 | 0,7 |
| PO4 3- | mg/L | 33,4 | 1,7 | 46,3 | 26,2 | 1,5 | 46,7 | 31,7 | 1,5 | 43,1 |
| SO4 2- | mg/L | 39,6 | 4,3 | 54,8 | 12,5 | 1,7 | 48,8 | 18,5 | 1,5 | 37,1 |
| Na+ | mg/L | 217,7 | 159,7 | 290,5 | 179,8 | 149,8 | 190,5 | 171,3 | 129,4 | 204,1 |
| NH4+ | mg/L | 117,8 | 90,6 | 154,9 | 62,4 | 42,3 | 52,1 | 98,4 | 64,4 | 98,3 |
| K+ | mg/L | 47,0 | 37,6 | 66,3 | 37,8 | 34,6 | 51,6 | 34,5 | 28,4 | 44,0 |
| Mg2+ | mg/L | 39,5 | 17,1 | 72,1 | 34,8 | 20,4 | 56,9 | 32,3 | 16,3 | 46,2 |
| Mn+ | mg/L | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ca2+ | mg/L | 37,7 | 18,8 | 59,4 | 35,1 | 21,2 | 56,2 | 38,2 | 20,2 | 52,0 |

A (Alimentación), P (Permeado) y R (Rechazo)

Por otra parte, se ha observado una cierta influencia en parámetros como el color y los iones monovalentes, donde la tasa de rechazo sufre un aumento lineal con la PTM aplicada (Fig. 5.5). En esta figura se observa que el porcentaje de la tasa de rechazo para iones monovalentes como sodio, cloro se encuentra en un rango entre el 10 y 55%.

En cambio, cuando se modifica la velocidad tangencial, la tasa de rechazo de los iones monovalentes presenta un comportamiento diferente (Fig. 5.6), alcanzando un valor máximo de rechazo a 0.9 m/s.

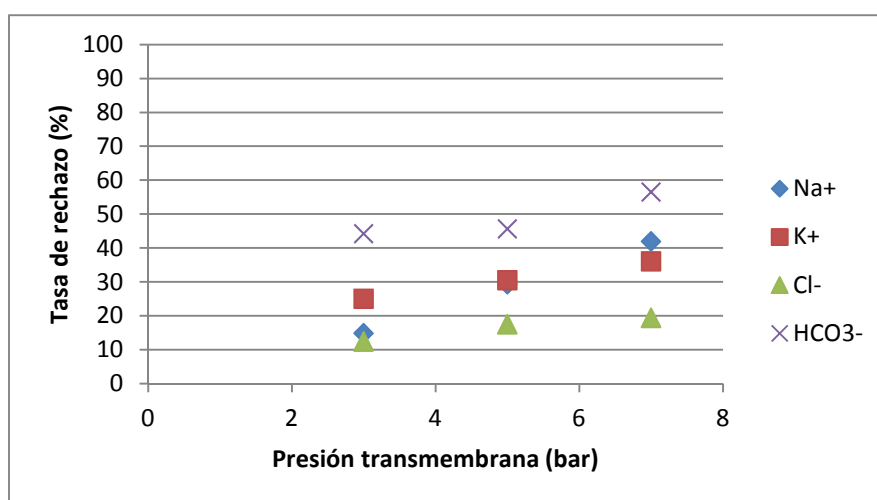


Figura 5.5 % de rechazo de iones monovalentes en porcentaje a diferentes presiones

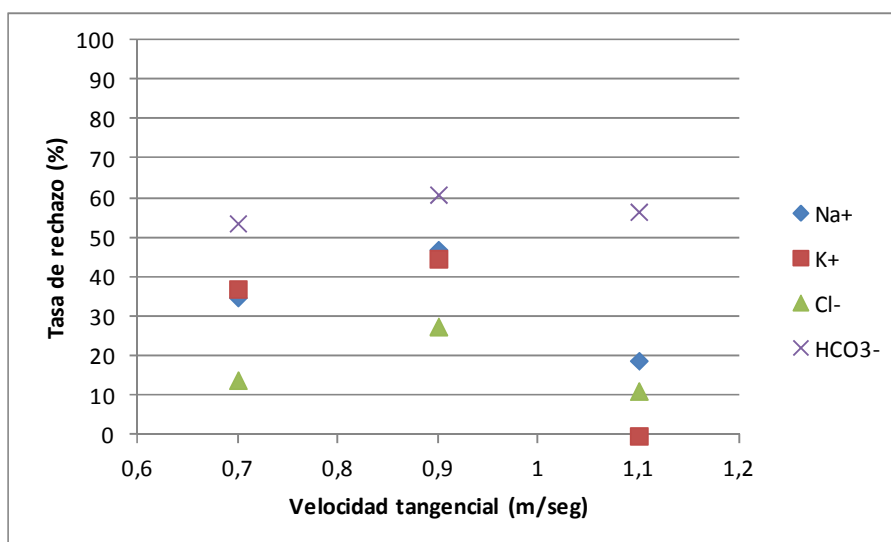


Figura 5.6 % de rechazo de iones monovalentes (en porcentaje) a diferentes velocidades tangenciales

Para el caso de iones multivalentes como el magnesio, calcio, fosfatos o sulfatos, se puede observar comportamientos distintos en función de la carga. Para los aniones, se obtienen altas retenciones (80-100%) independientemente de la presión de operación, mientras que los cationes se retienen en menor proporción, aumentando su tasa de eliminación con la presión (40-75%) (Fig. 5.7). Al modificar la velocidad tangencial (Figura 5.8) se obtuvieron unos resultados similares a los obtenidos al variar la presión para este tipo de iones.

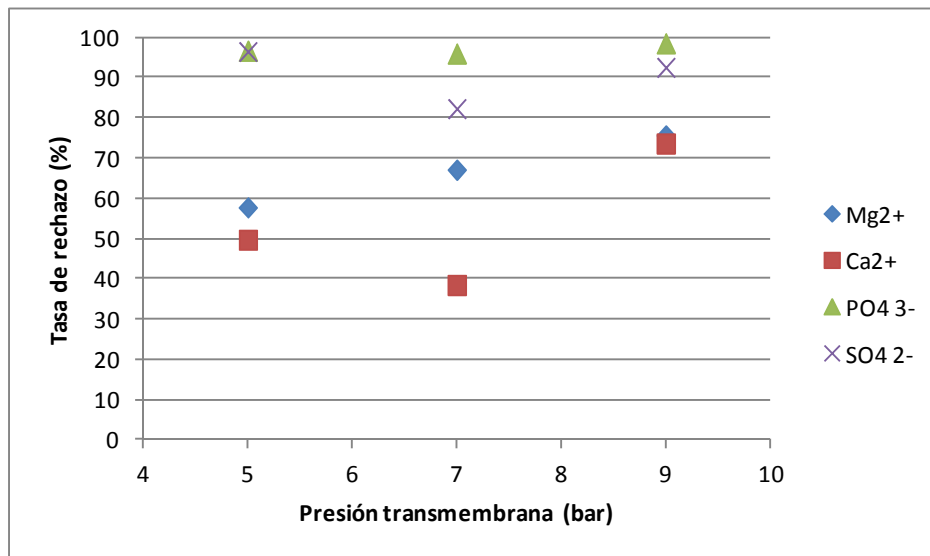


Figura 5.7 Tasas de rechazo de iones multivalentes (en porcentaje) para diferentes presiones transmembrana de operación [Velocidad tangencial = 0.3 m/s]

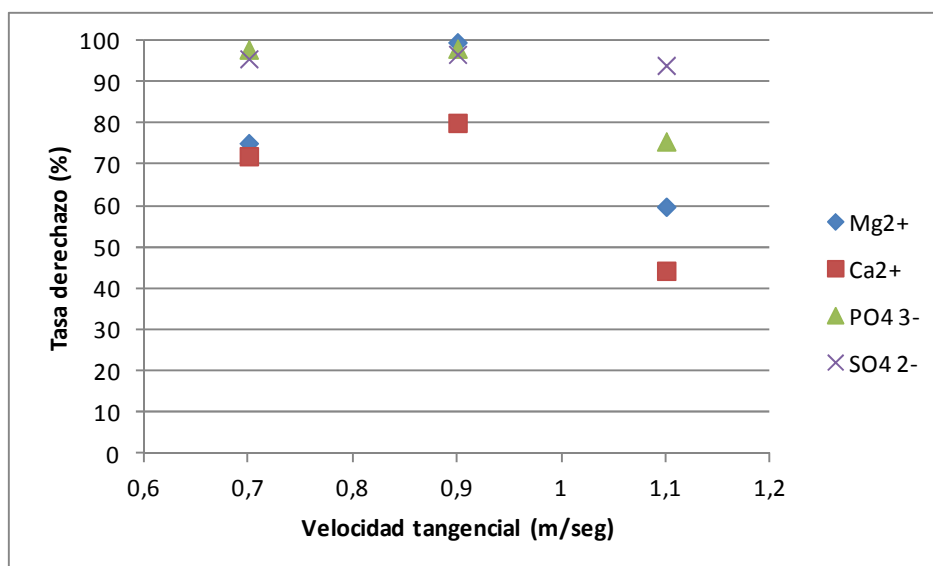


Figura 5.8 Tasas de rechazo para iones multivalentes (en porcentaje) a diferentes velocidades tangenciales. [PTM=7.5 bar]

5.5 Eficacia de los procedimientos de limpieza de la membrana

Como ya se ha indicado anteriormente, las limpiezas de la membrana tienen como objetivo eliminar el ensuciamiento provocado durante la experimentación sin destruir la superficie activa de la membrana (de las características de la membrana que se utilice) Los procedimientos de limpieza tanto en tiempo como en productos a utilizar; por lo que cada fabricante definirá los protocolos recomendados de limpieza a realizar (Al-Amoudi et al., 2007).

Para el caso en estudio, se ha aplicado un procedimiento de una limpieza en tres pasos: en primer lugar se realiza un enjuague de una duración entre 15 y 20 minutos con agua destilada. A continuación, se aplica una disolución básica con un pH a 9 durante 1 hora. Por último, se hace pasar por el sistema una disolución ácida con pH próximo a 3 durante 1 hora. Se han realizado estudios que confirman que periodos largos de limpieza a velocidades tangenciales bajas son más efectivos para eliminar la materia orgánica natural (MON) de la superficie de las membranas. Sin embargo, otros estudios y en otras aplicaciones mostraron que 15 minutos de limpieza son suficientes (Al-Amoudi et al., 2007). En las Fig. 5.9 y 5.10 se aprecia cómo afectan las distintas fases del procedimiento de limpieza tras 3 experimentos realizados a la misma velocidad tangencial 0.3 m/s y distintas presiones transmembrana (3,5; 5,5 y 7,5 bar) .

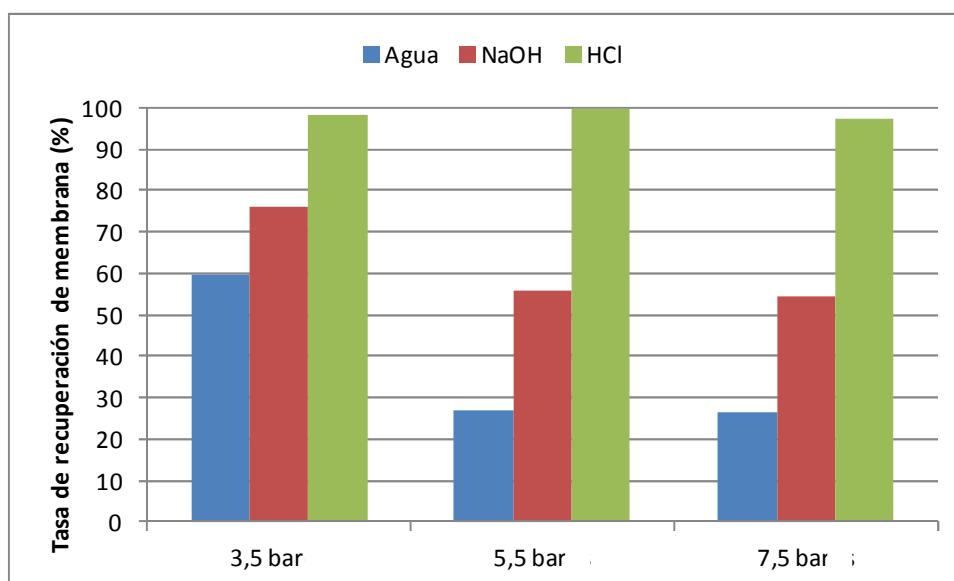


Figura 5.9 Evolución de la tasa de recuperación de la membrana en términos de flujo, tras cada fase del procedimiento de limpieza aplicado al finalizar distintos experimentos de nanofiltración a 3,5; 5,5 y 7,5 bar

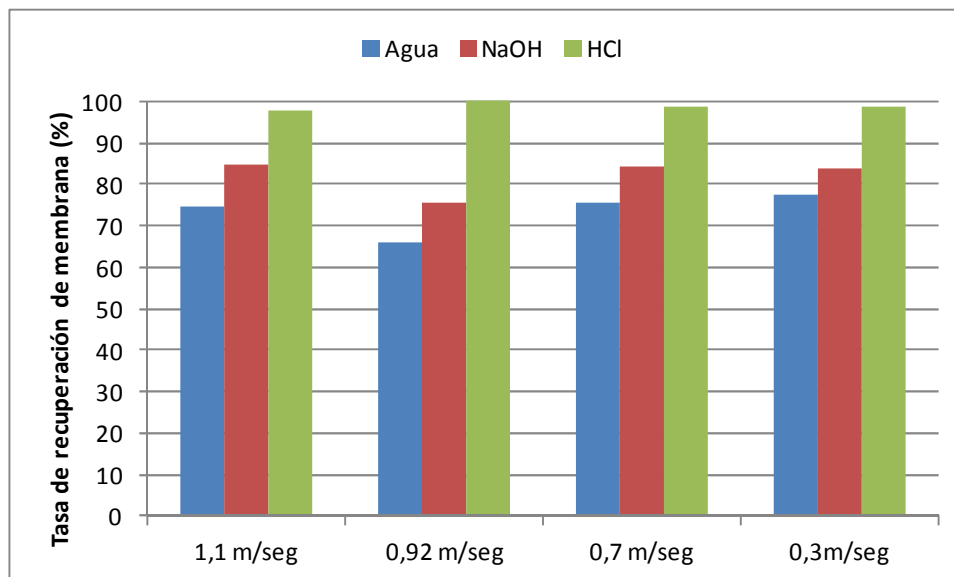


Figura 5.10 Evolución de la tasa de recuperación de la membrana, en términos de flujo, tras c/etapa de limpieza realizada al finalizar distintos experimentos de nanofiltración a velocidades tangenciales variables y PTM 7,5 bar

Como se puede apreciar al analizar las Fig. 5.9 y 5.10, se consigue recuperar prácticamente el 100% de la membrana después de las limpiezas químicas, si bien la limpieza ácida se ha mostrado ser un paso indispensable para conseguir eliminar el ensuciamiento.

5.6 Análisis del ensuciamiento mediante autopsias de la membrana.

5.6.1 Observación visual

Un análisis más profundo del ensuciamiento de la membrana para conocer los compuestos que lo provocan y la eficacia del protocolo se ha realizado visualmente. En la Figura 5.11 se observa el cambio experimentado por la membrana a medida que se iba sometiendo a las distintas fases del protocolo de limpieza. Se puede observar que el ensuciamiento ha sido no uniforme, encontrándose depósitos con la forma de los espaciadores. Como se ha indicado, los espaciadores están formados por filamentos de forma romboide y actúan aportando turbulencia al sistema de filtrado. La limpieza física mediante arrastre utilizando agua desionizada no produce un efecto

apreciable sobre el ensuciamiento de la membrana y sólo después de la limpieza con químicas se observa una mayor recuperación.

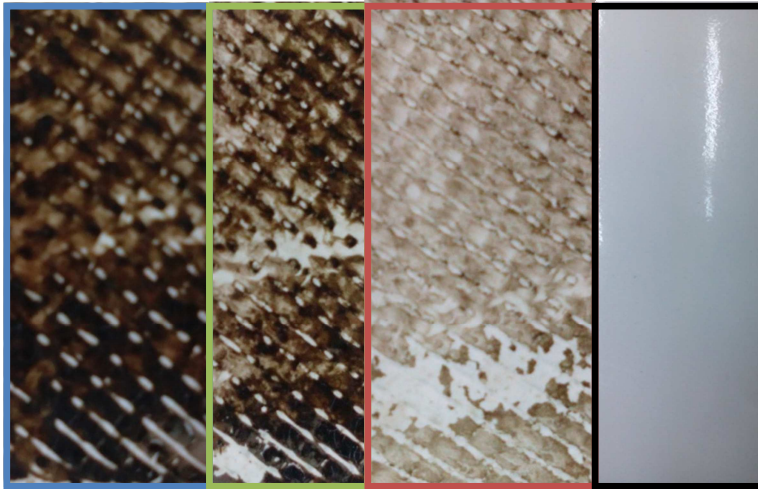


Figura 5.11 Imágenes del estado de la membrana en cada fase del protocolo de: Azul (sucia), verde (tras enjuague), rojo (tras limpieza química) y negro (limpias sin tratamiento)

5.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (EDX)

En este apartado se muestran las imágenes y análisis a nivel microscópico realizado a la membrana limpia, sucia y tras realizar el enjuague y el lavado con disolución ácida. En la Figura 5.12 se muestra el estado de la membrana limpia, así como, el espectro que especifica su composición elemental. El análisis de dicho espectro ratifica que la membrana que está compuesta por un 65% de oxígeno, 33% de azufre y un 2% de oxígeno, (porcentajes están referidos al peso).

Tomando la Fig. 5.12 de referencia de la composición de la membrana limpia, se procede a comparar con la membrana sucia (Fig. 5.13) en 2 zonas diferenciadas A y B. Se puede apreciar el efecto del espaciador, que provoca una distribución no uniforme del ensuciamiento, un patrón en forma de panal de abeja. El análisis EDX se ha determinado que existe mayoritariamente oxígeno y azufre (66 y 16%, respectivamente), elementos mayoritarios en la membrana limpia, pero también aparecen otros elementos responsables del ensuciamiento en proporciones

significativas: fósforo, magnesio, calcio, hierro y cobre en un rango comprendido entre el 0,75 y el 7% en peso.

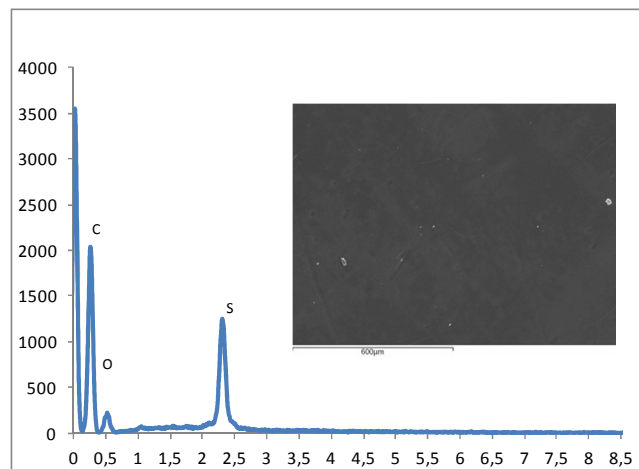


Figura 5.12 Microfotografía electrónica de barrido y espectro de difracción de rayos X de la membrana limpia (x100)

A partir de la influencia recabada tanto por SEM como EDX de la membrana limpia y sucia se puede analizar el grado de limpieza alcanzado mediante el protocolo aplicado con agua destilada. Así los resultados de SEM obtenidos tras el enjuague (Figura 5.14), permiten obtener el desprendimiento de la capa de ensuciamiento formado en la zona. En cambio, las zonas en donde se conserva la capa colindante a penas se aprecia una disminución ínfima de los compuestos principales, tal y como muestran los espectros de difracción de rayos X (Fig.5.13).

Por último, tras hacer pasar la disolución ácida a través de la membrana, la microscopía electrónica nos ofrece la imagen (Figura 5.15), donde se observa que se mantiene una pequeña fracción de ensuciamiento (E), que corresponde con el ensuciamiento irrecuperable de la membrana, indicado en los espectros de difracción de rayos X, compuestos por silicio, fosforo y hierro.

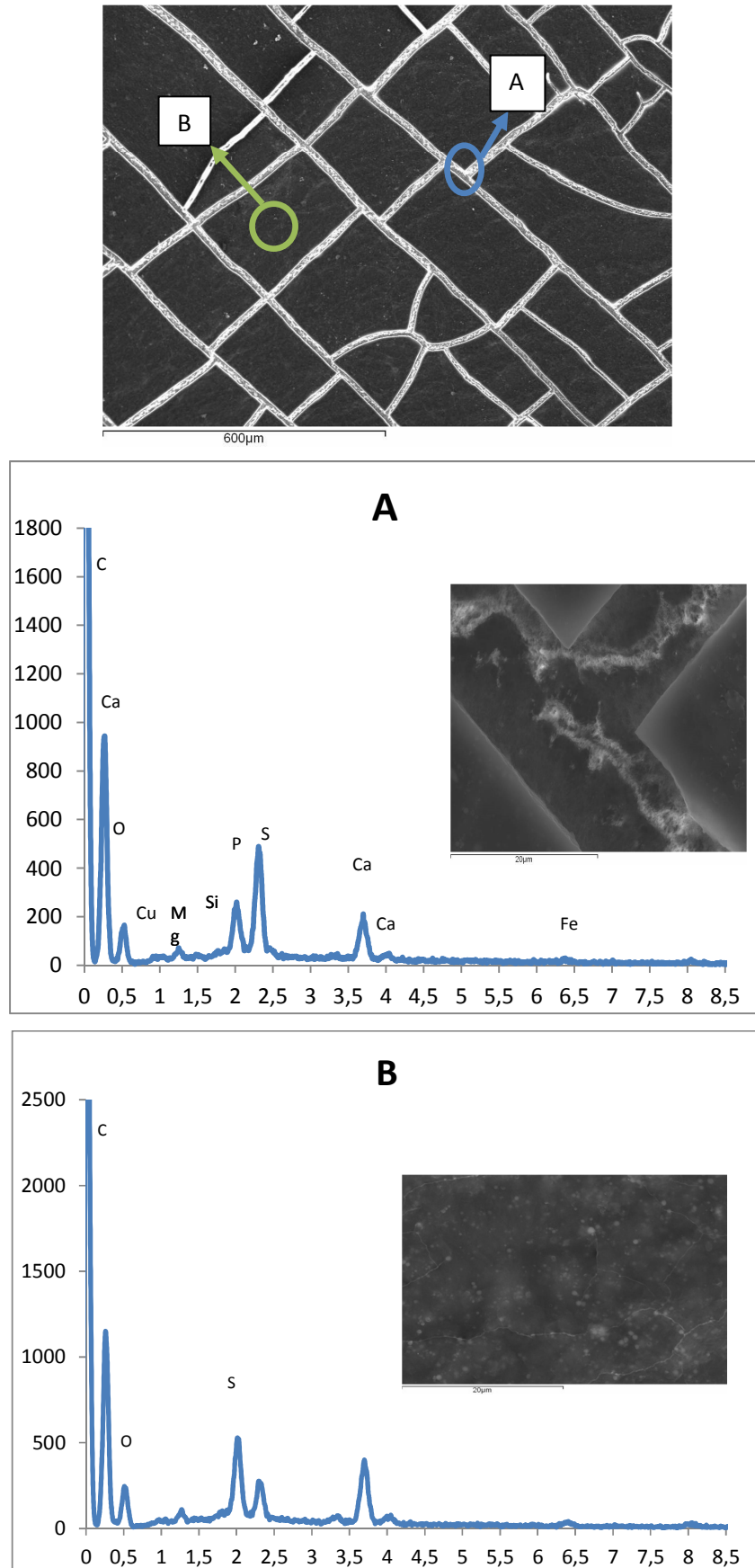


Figura 5.13 Microfotografía electrónica de barrido y espectro de difracción de rayos X de la membrana sucia (x400). A (x3000) B (x3000)

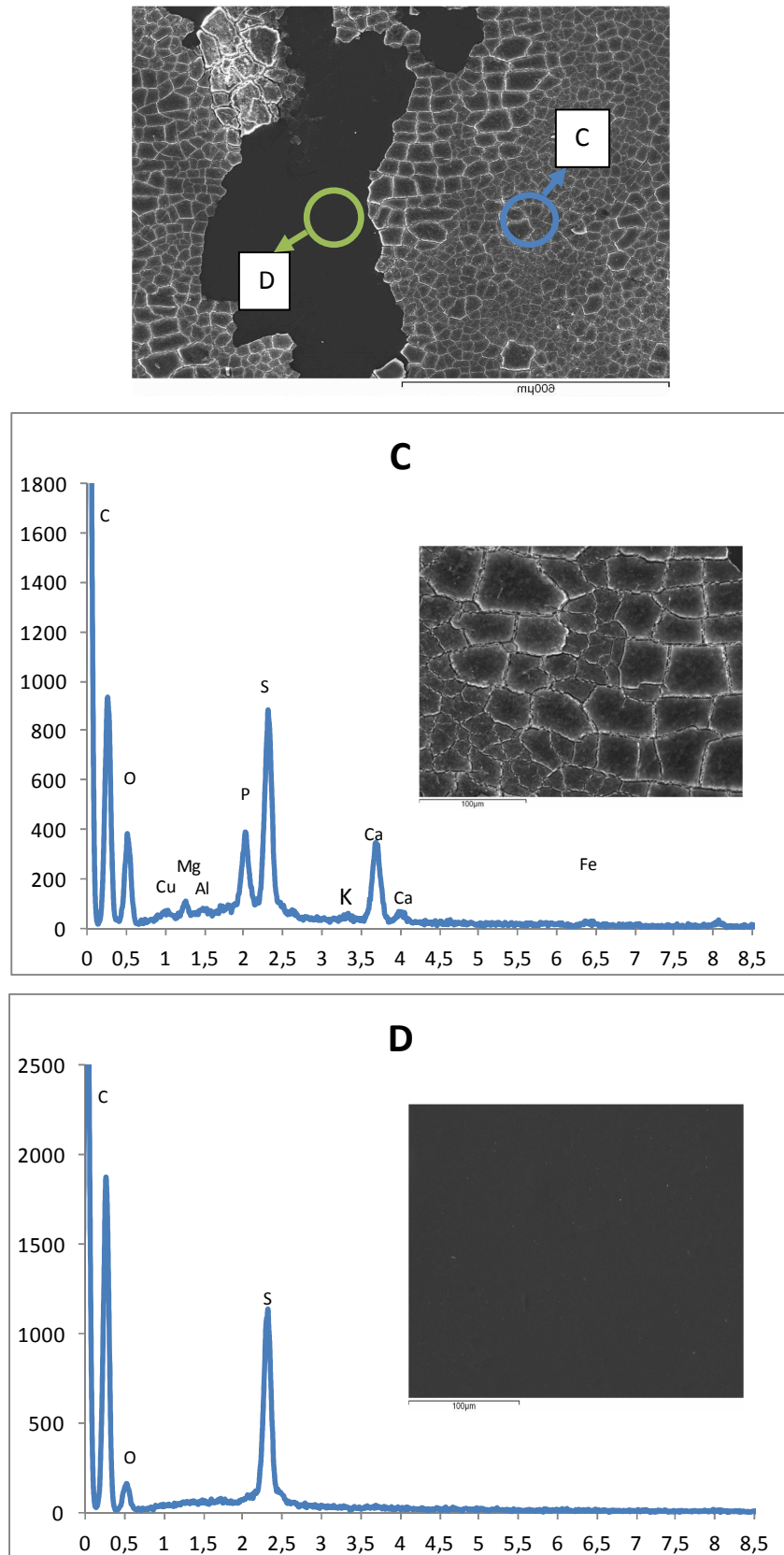


Figura 5.14 Microfotografía electrónica de barrido y espectro de difracción de rayos X de la membrana tras el enjuague con agua destilada (x400). Para las zonas C y D de la membrana.

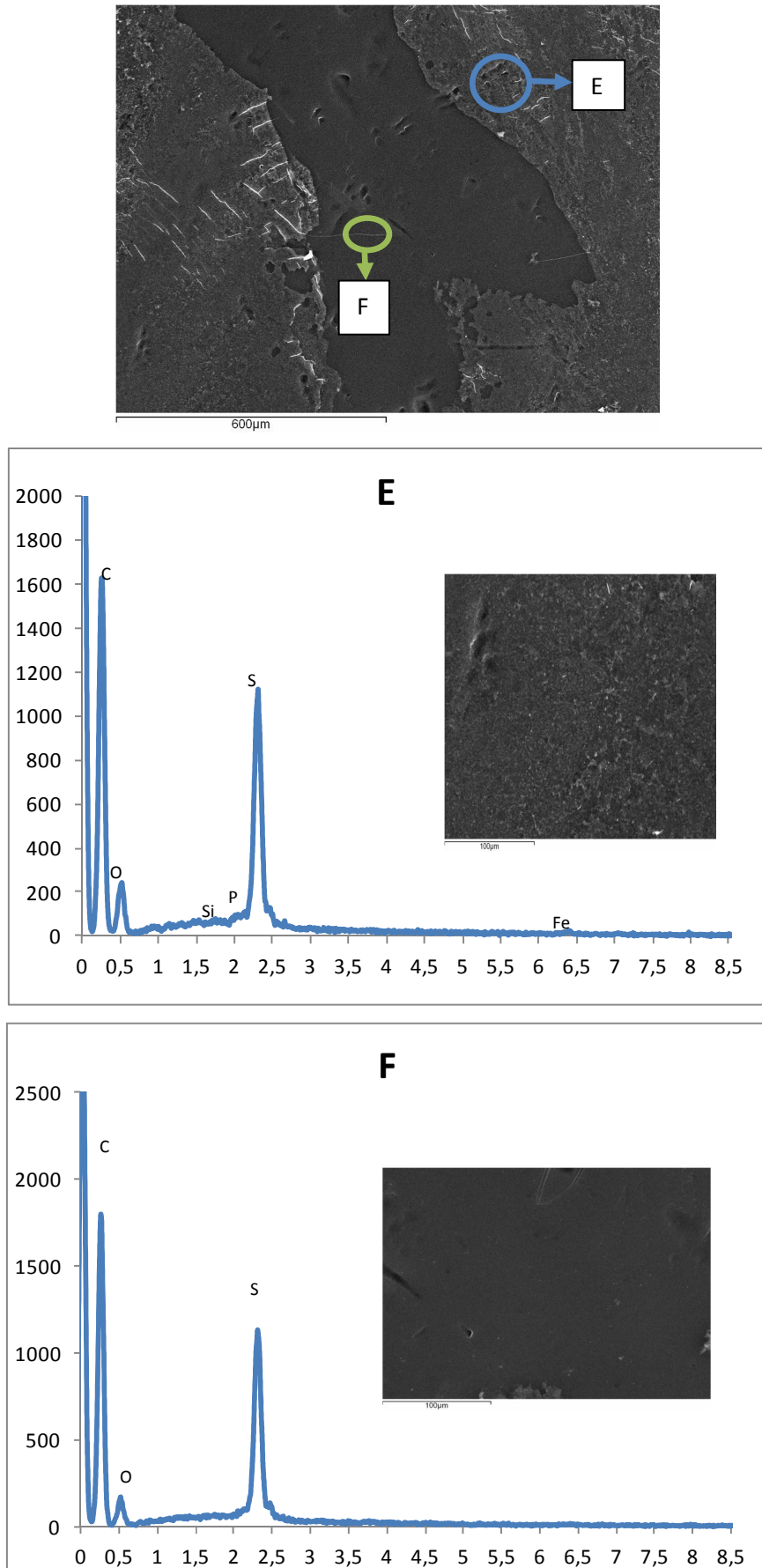


Figura 5.14 Microfotografía electrónica de barrido y espectro de difracción de rayos X de la membrana tras limpieza química (x400). Para las zonas E y F de la membrana.

5.6.3 Análisis mediante espectrofotometría infrarroja

En este apartado se presenta el estudio mediante espectrofotometría infrarroja que se ha realizado con el fin de caracterizar el ensuciamiento orgánico de la membrana, así como, si dichos compuestos son eliminados tras realizar las diferentes etapas del protocolo de limpieza.

Así en la Figura 5.16 se presenta la composición de la membrana limpia, para posteriormente poder realizar una comparación con la membrana sucia (Figura 5.17) y observar que tipo de sustancia han sido retenidas.

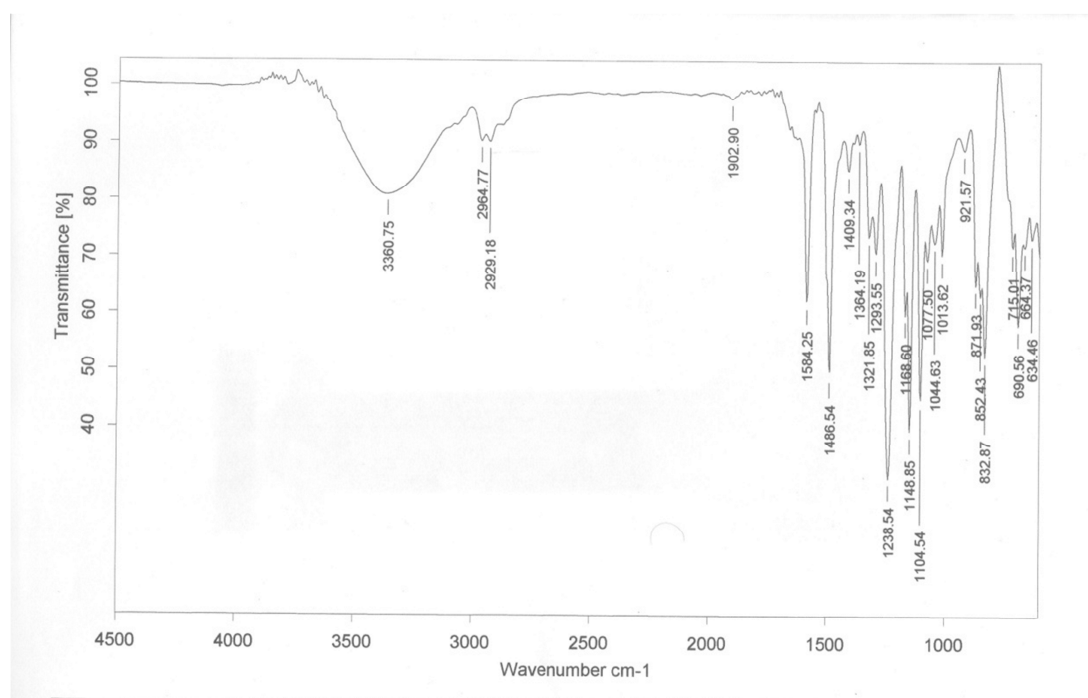


Figura 5.16 Espectro infrarrojo de la membrana limpia

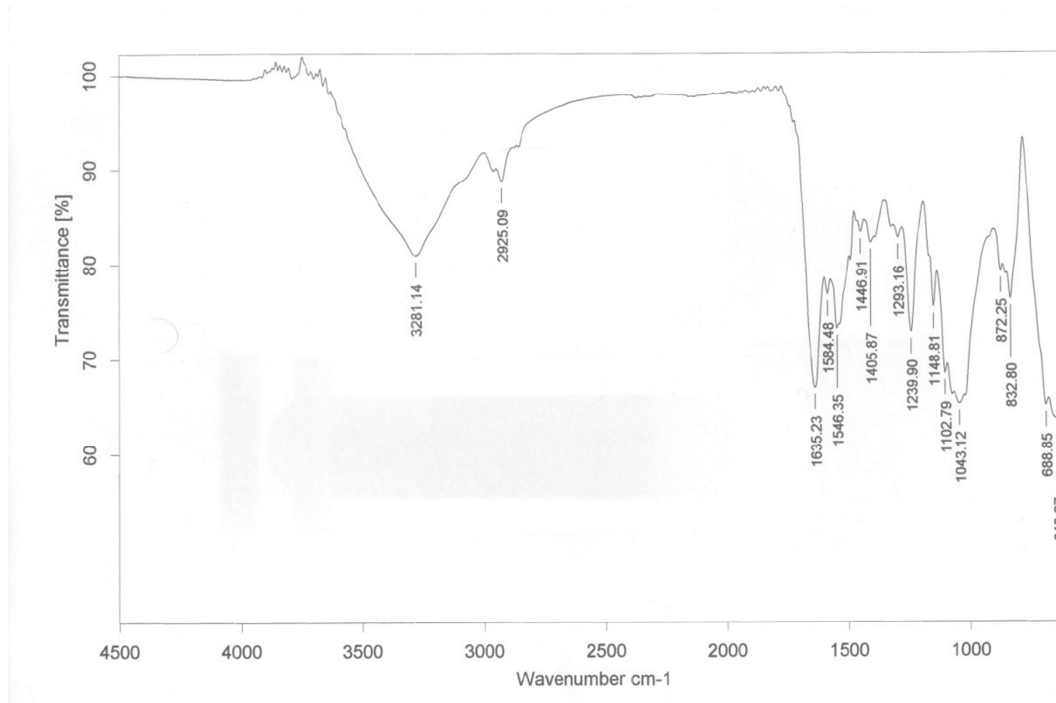


Figura 5.17 Espectro infrarrojo de la membrana sucia

Se puede observar que en el espectro de la Fig. 5.17 que corresponde a la membrana sucia han desaparecido muchos picos que contiene la membrana limpia y por otra parte han aparecido algunos nuevos. Las bandas en las proximidades de 1640 cm^{-1} podrían ser debido a enlaces C=O correspondientes a grupos amida, quinona y cetona. Las bandas cercanas a 1550 cm^{-1} podrían ser debidas a la deformación de los enlaces N-H y C-N del grupo amida. Estas bandas pueden estar asociadas a las proteínas. En las inmediaciones de $1037\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ aparece un pico que está asociado al enlace C-O funcional que indica la presencia de polisacáridos.

En la Figura 5.18 se aprecia que tras el enjuague con agua destilada, las bandas se mantienen, lo que indica que el ensuciamiento orgánico no se ve afectado por este procedimiento de limpieza.

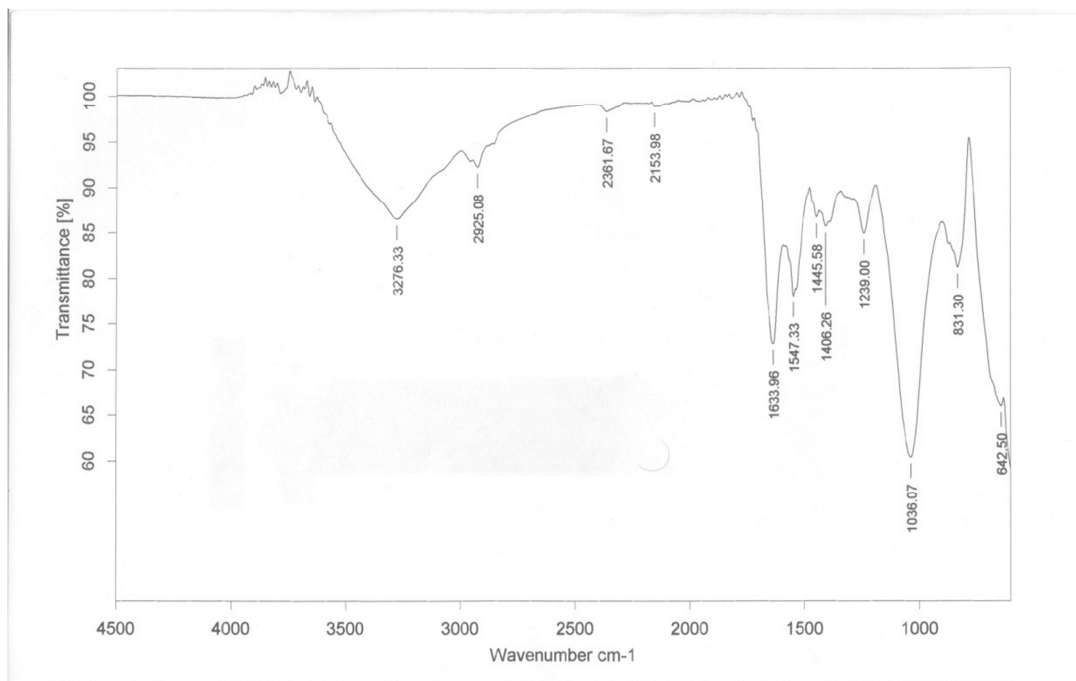


Figura 5.18 Espectro infrarrojo de la membrana sucia tras el enjuague con agua con agua destilada

Por último, la Figura 5.19 revela la presencia de las bandas características de las proteínas y polisacáridos, que no han sido completamente eliminados durante la limpieza química.

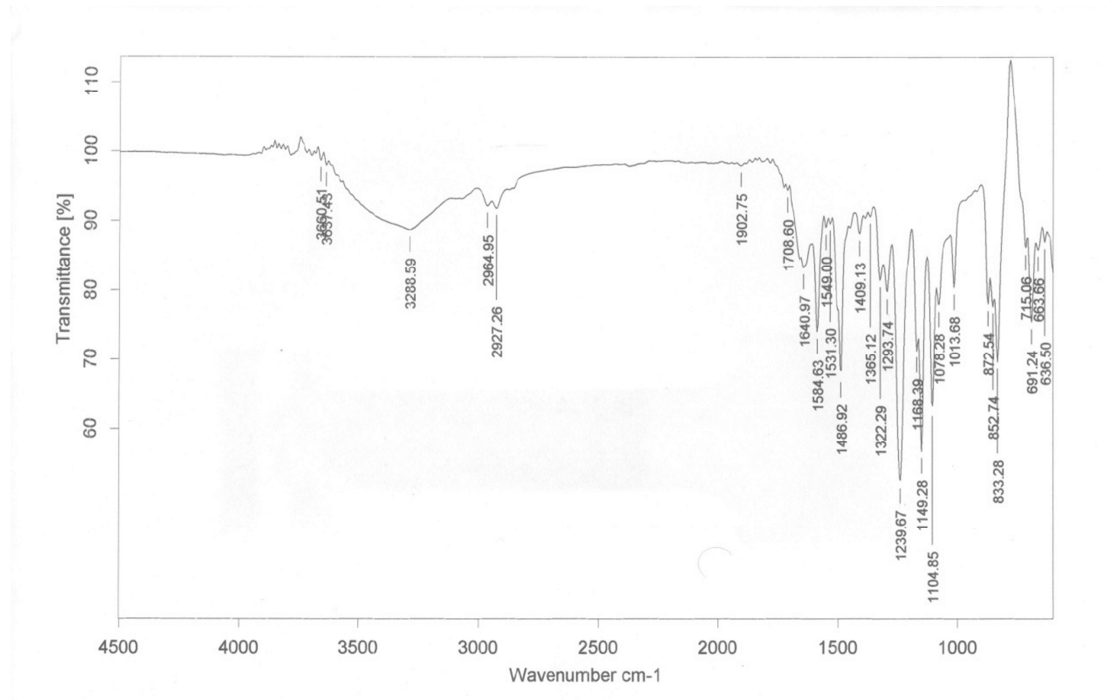


Figura 5.19 Espectro infrarrojo de la membrana sucia tras la limpieza química (NaOH y HCl)

6. Conclusiones

6.1 Conclusiones

Las principales conclusiones alcanzadas en la realización del presente estudio han sido:

- La experimentación realizada ha permitido identificar un rango de operación óptimo de la nanofiltración con la membrana NF270 en el tratamiento terciario de las aguas depuradas parcialmente por un reactor anaerobio. Estas condiciones sería, un rango de presión media comprendido entre 5-6 bares de presión para garantizar las tasas de rechazo aceptables de los diferentes parámetros característicos del agua y una velocidad tangencial alta, superior a 1 m/s, instalando un separador de bajo tamaño (en el caso de la experimentación, de 0.43 mm) para generar un alto grado de turbulencia y disminuir el ensuciamiento de la membrana. Estas condiciones proporcionan un tiempo de operación mayor de la membrana, así como, un flujo de permeado aceptable.
- En cuanto, a las tasas de rechazo exhibidas por la membrana NF270 no se ha observado grandes diferencias al variar los diferentes parámetros: presión, velocidad tangencial y separador, obteniéndose aproximadamente valores próximos al 90% para la materia orgánica y los rechazos han oscilado (alrededor del 99%) para iones trivalentes. En el caso de iones monovalentes los rechazos han oscilado en un rango entre 10-60% de rechazo según el caso.
- En materia de ensuciamiento de la membrana, se ha observado gran influencia de la velocidad tangencial, mientras la presión parece no afectar significativamente al ensuciamiento de la membrana.
- Por último, destacar que el protocolo de limpieza aplicado parece ser capaz de eliminar una fracción de ensuciamiento irreversible sobre la membrana, de naturaleza tanto orgánica como inorgánica, responsable de aproximadamente el 50% del ensuciamiento observado.

6.2 Conclusion

The main conclusions from the current study are:

- Experimental study has allowed to define an optimal range of operative conditions for nanofiltration system equipped with NF270. Membrane as tertiary treatment partially reclaimed wastewater from anaerobic bioreactor. These conditions should be transmembrane pressure around 6,5 bar in order to ensure good rejection of the main characteristics parameters of water, and higher cross-flow velocity (higher than 1 m/s). Also a small separator (in our case 0.43 mm) for provide higher turbulences should be desirable in order to prevent severe membrane fouling. These operation conditions may provide longer operative life membrane and acceptable membrane productions
- Regarding to the rejection rate, it has not been observed significant the different parameters (pressure, tangential velocity and separator) aduenius values around 90% for organic matter and almost complete retentions for trivalent ions (about 99%). For monovalent ions, between 10-60%.
- Respect to the membrane fouling, it seems to be influenced by the cross-flow velocity. While the pressure has not affect membrane fouling.
- With regard to rejection rates, has not been observed large differences when varying the different parameters (pressure, tangential velocity and separator) yielding about values around 90% for organic matter and almost complete (about 99%) for trivalent ions. For monovalent ions move in a range between 10-60% rejection.
- The membrane cleaning protocol has proved rejection oscillated insufficient not a fraction of irreversible organic and inorganic fouling, responsible of more than 50% of total fouling membrane.

7. Bibliografía

7. Bibliografía

- Agencia Europea Medioambiental, 2010: "Water exploitation index (WEI)", consultada el 14 de enero de 2015 en <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/water-exploitation-indexwei-4>.
- Al-Amoudi, A. & Lovitt, R.W. 2007, "Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency", *Journal of Membrane Science*, vol. 303, no. 1–2, pp. 4-28.
- Beyer, M., Lohrengel, B. & Nghiem, L.D. 2010, "Membrane fouling and chemical cleaning in water recycling applications", *Desalination*, vol. 250, no. 3, pp. 977-981.
- BOE 2003. Real Decreto 140/2003 de 7 de Febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.
- BOE 2007. Real Decreto 1620/2007 del 7 de Diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas.
- Chon, K., Cho, J. & Shon, H.K. 2013, "Fouling characteristics of a membrane bioreactor and nanofiltration hybrid system for municipal wastewater reclamation", *Bioresource technology*, vol. 130, no. 0, pp. 239-247.
- Chu, L.-B., Zhang, X.-W., Li, X., Yang, F.-L., 2005. Simultaneous removal of organic substances and nitrogen using a membrane bioreactor seeded with anaerobic granular sludge under oxygen-limited conditions. *Desalination*, 172, 271-280
- Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de agosto de 2013, por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas.

- Gea-Niro, 2010 Filtración por membranas http://www.gea-niro.com.mx/biblioteca/pdfs/filtracion_por_membranas.pdf
- Gobierno de Canarias, 2004: Agua y Agricultura <http://www.gobiernodecanarias.org/agricultura/aguas/aguacanarial.html>
- Gorzalski, A.S. & Coronell, O. 2014, "Fouling of nanofiltration membranes in full- and benchscale systems treating groundwater containing silica", Journal of Membrane Science, vol. 468, no. 0, pp. 349-359.
- Hernández, M., 2006. Datos estadísticos sobre la desalación en Canarias, Inventario de desaladoras de Canarias. Fundación Centro Canario del Agua, consultada en 14 de enero de 2015 en www.fcca.es.
- Ho, J., Sung, S., 2009 Methanogenic activities in anaerobic membrane bioreactors (AnMBR) treating synthetic municipal wastewater. Bioresource Technology 101, 2191-2196
- INE - Instituto Nacional de Estadística, 2008. Estadísticas e indicadores del agua. Boletín informativo del Instituto Nacional de Estadística. Nº 1/2008.
- Jarusutthirak, C., Amy, G. & Croué, J. 2002, "Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter (EfOM) isolates on NF and UF membranes", Desalination, vol. 145, no. 1-3, pp. 247-255.
- Judd, S., 2007. The status of membrane bioreactor technology. Trends in Biotechnology 26 (2), 109-114
- Koyuncu, I., Topacik, D. & Wiesner, M.R. 2004, "Factors influencing flux decline during nanofiltration of solutions containing dyes and salts", Water research, vol. 38, no. 2, pp.432-440.

- Liu, J., Yu, L. & Zhang, Y. 2014, "Fabrication and characterization of positively charged hybrid ultrafiltration and nanofiltration membranes via the in-situ exfoliation of Mg/Al hydrotalcite", *Desalination*, vol. 335, no. 1, pp. 78-86
- Luo, J. & Wan, Y. 2013, "Effects of pH and salt on nanofiltration—a critical review", *Journal of Membrane Science*, vol. 438, no. 0, pp. 18-28.
- Muthukumaran, S., Nguyen, D.A. & Baskaran, K. 2011, "Performance evaluation of different ultrafiltration membranes for the reclamation and reuse of secondary effluent", *Desalination*, vol. 279, no. 1–3, pp. 383-389.
- Park, N., Cho, J., Hong, S. & Lee, S., 2010, "Ion transport characteristics in nanofiltration membranes: measurements and mechanisms", *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, vol. 3, no. 3, pp. 179-190.
- Rosenberger, S., Evenblij, H., te Poele, S., Wintgens, T. & Laabs, C. 2005, "The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes—six case studies of different European research groups", *Journal of Membrane Science*, vol. 263, no. 1–2, pp. 113-126.
- The Hydro-Water, Biorreactor de membrana http://www.hidro-water.com/industrial_MBR/biorreactores_membrana_MBR.asp
- Van Haandel, A., Kato, M., Cavalcanti, P., Florencio, L., 2006. Anaerobic reactor design concepts for the treatment of domestic wastewater. *Reviews in Environmental Science and BioTechnology* 5, 21-38
- Van Lier, J.B., Lettinga, G., 1999. Appropriate technologies for the effective management of industrial and domestic wastewaters: the decentralized approach. *Wat. Sci. Technol.* 40, 171-183

- Veza, J.M. 2001, "Desalination in the Canary Islands: an update", *Desalination*, vol. 133, no. 3, pp. 259-270.
- Wilf, M., Aerts, P., Bartels, C., Bloxom, D., Christopher, J., Festger, A., Khoo, K., Frenkel, V., Hudkins, J., Muller, J., Pearce, G., Reardon, R. & Royce, A., 2010. *The Guidebook to Membrane Technology for Wastewater Reclamation*. ISBN 0-86689-067-X. Published by Desalinations Publications.
- Zeeman, G., Lettinga, G., 1999. The role of anaerobic digestion of domestic sewage in closing the water and nutrient cycle at community level. *Wat.Sci.Technol.* 39, 187-194