



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ETS INGENIEROS DE CAMINOS,
CANALES Y PUERTOS

TRABAJO DE FIN DE MASTER

El rol de la tecnología de membranas en la transformación de las EDARs convencionales en estaciones de recuperación de recursos: efecto sobre el proceso de fangos activados

Presentado por

Godifredo Calvo, Jesús

Para la obtención del

Master Universitario en Ingeniería Ambiental

Curso: 2017/2018

Fecha: 11/09/2018

Tutor: Ramón Barat Baviera

Cotutor: Aurora Seco Torrecillas



Resumen

El tratamiento actual de depuración implantado en la mayoría de las depuradoras considera el agua residual como un residuo a gestionar y no como una fuente de recursos que se puedan recuperar. Sin embargo, motivado por un incremento en la sensibilización ambiental y el desarrollo de la legislación ambiental, el estudio de la depuración de las aguas residuales se está centrando en lograr convertir las estaciones depuradoras de agua residual en estaciones de recuperación de recursos. Esta transformación acerca el campo de la depuración del agua residual urbana hacia un tratamiento sostenible que permita llevar a cabo una economía circular, al poder aprovechar los ahora llamados residuos, como fuente de recursos.

Uno de los actuales objetivos que se desea alcanzar para una estación de recuperación de recursos, es lograr obtener la mayor valorización energética posible. Esto consiste fundamentalmente en incrementar el papel de los procesos anaerobios en la depuración, sustituyendo a los aerobios. De esta manera se incrementa la cantidad de biogás producido a la vez que se reducen las necesidades energéticas. Una de las maneras de conseguir potenciar el tratamiento anaerobio consiste en el empleo de membranas de filtración como etapa previa al tratamiento biológico. Mediante la filtración se logra destinar la mayor parte de la DQO de entrada (toda la fracción suspendida y parte de la soluble) al digester anaerobio, para su posterior valorización energética. La corriente de agua que no es retenida en la membrana, el permeado, es llevada al tratamiento biológico (de acuerdo a los requisitos de vertido). Al estar formada esta corriente tan solo por parte de los contaminantes solubles, se consigue incrementar la capacidad de tratamiento del reactor biológico. Esto es posible reduciendo el tiempo de retención hidráulico de operación (y con ello el volumen del reactor) e incrementando el tiempo de retención celular, al haber una menor concentración de sólidos, para asegurar la eliminación de nitrógeno e incluso incrementar la eliminación de sustancias prioritarias. De entre las ventajas de la aplicación de una etapa de filtración, cabe destacar la facilidad de su implantación, al no requerir cambios profundos en el esquema actual de depuración, siendo factible poder emplear las estructuras existentes en la EDAR.

Los escasos trabajos sobre la filtración directa del agua residual están enfocados al estudio del proceso de filtración, para poder determinar las condiciones de operación óptimas. El presente trabajo final de máster busca complementar esa información con el estudio de la calidad del permeado y la tratabilidad de este. En primer lugar, se analizará la posible influencia de distintos parámetros de operación (como el flujo de permeado o concentración de sólidos suspendidos) sobre la calidad del permeado. En segundo lugar, mediante herramientas de simulación se estudiará la tratabilidad del permeado obtenido, proponiendo unas condiciones de operación para el tratamiento biológico, que permita adecuar la calidad a los requisitos de vertido. También se propondrán las condiciones de operación de un reactor SBR, para poder llevar a cabo futuros estudios sobre la tratabilidad del permeado de la filtración.

Contenido

1. Introducción	2
1.1 Situación actual de la depuración de aguas residuales	2
1.2 Nuevos tratamientos anaerobios.....	4
1.3 Membranas	7
1.4 Tratabilidad del permeado.....	10
1.5 Simulación tratamiento biológico	12
2. Objetivos	14
3.Estado del arte	15
3.1 Filtración agua residual	15
3.2 Calidad del permeado.....	17
3.3 Tratabilidad del permeado.....	20
4. Materiales y métodos	23
4.1 Descripción planta piloto de ultrafiltración.....	23
4.2 Ensayos de filtración con agua decantada.....	24
4.2.1 Descripción parámetros de operación de la filtración	24
4.2.2 Procedimiento experimental.....	25
4.3 Ensayos preconcentración materia orgánica	26
4.3.1 Descripción parámetros de operación de la filtración	26
4.3.2 Procedimiento experimental.....	27
4.4 Modelo empleado.....	28
4.4.1 Simulación proceso continuo	28
4.4.2 Simulación SBR	29
4.5 Métodos analíticos	31
5. Resultados	33
5.1 Ensayos de filtración con agua decantada.....	33
5.1.1 Calidad del permeado obtenido.....	33
5.1.2 Balance de materia al proceso de filtración.....	38
5.1.3 Influencia de la torta de filtración	39
5.1.4 Filtración en laboratorio	41
5.2 Ensayos preconcentración materia orgánica	42
5.2.1 Concentración de agua decantada hasta 1.0 g SST/l	43
5.2.2 Concentración de agua decantada hasta 5.0 g SST/l	46
5.2.3 Concentración de agua sin decantar hasta 1.0 g SST/l.....	48
5.3 Tratabilidad permeado ultrafiltración.....	50

5.3.2 Simulación reactor SBR	59
6. Conclusiones	65
6.1 Ensayos de filtración con agua decantada.....	65
6.2 Ensayos preconcentración materia orgánica	65
6.3 Tratabilidad permeado ultrafiltración.....	66
7. Bibliografía	68

1. Introducción

1.1 Situación actual de la depuración de aguas residuales

Actualmente el tratamiento de aguas residuales urbanas consiste en una combinación de procesos mecánicos, químicos y biológicos. En la mayoría de las estaciones de aguas residuales que dan servicio a poblaciones de gran tamaño el esquema de tratamiento de la línea de aguas es similar (Figura 1). El primer paso, el pretratamiento, está destinado a eliminar partículas gruesas, arenas, grasas y otros elementos que puedan dañar los equipos posteriores. Mediante el tratamiento primario se consigue eliminar el material suspendido. Este tratamiento físico puede ser ayudado mediante la adición de reactivos químicos. Durante el tratamiento secundario se eliminan sustancias orgánicas e inorgánicas disueltas, mediante vía biológica. Principalmente en esta etapa se logra reducir la demanda química y biológica de oxígeno soluble y la concentración de nutrientes: mayoritariamente nitrógeno y cuando se dispone de la configuración adecuada, también fósforo. Estos contaminantes son retirados del agua ya que son consumidos por las bacterias o incorporados a la materia orgánica. Posteriormente, en el decantador secundario, se elimina esta materia orgánica bajo la forma de fango.

En algunas configuraciones, tras la decantación secundaria el agua es vertida al medio receptor. Sin embargo, dependiendo de los criterios de vertido establecidos puede ser necesario incluir un tratamiento terciario. Este tratamiento terciario puede estar destinado a mejorar la eliminación de nutrientes (cuando se vierta a zonas sensibles), desinfección o mejorar la eliminación de sólidos suspendidos.

En la línea de fangos se dispone de un conjunto de procesos que permiten estabilizar el fango. Cuando se trata de grandes E.D.A.R. la estabilización del fango se lleva a cabo en un digestor anaerobio, con el fin de recuperar parte de la energía empleada en la depuración del agua residual.

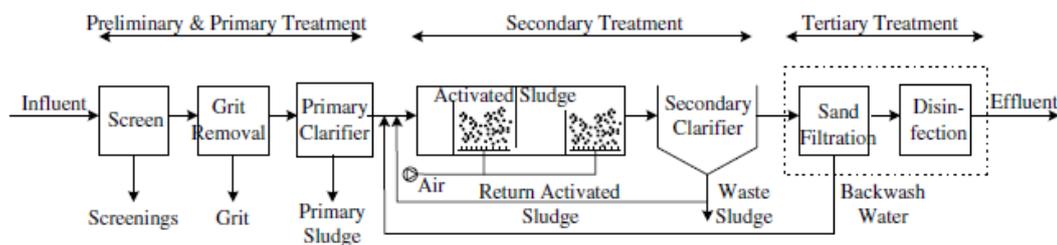


Figura 1. Esquema de tratamiento de una EDAR convencional. Adaptado de Metcalf & Eddy (Tchobanoglous et al., 2003)

Este conjunto de operaciones permiten que la calidad del efluente de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs) cumplan los requisitos de vertido establecidos por la Directiva Europea 91/271 (Tabla 1) sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas, cuyos límites de vertido han sido transpuestos por el Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.

Tabla 1. Parámetros de vertido regulados por el Real Decreto 509/1996

<i>Parámetro</i>	Concentración máxima	Porcentaje reducción mínimo
<i>Demanda química de oxígeno (DQO)</i>	125 mg/l O ₂	75%
<i>Demanda biológica de oxígeno (DBO₅)</i>	25 mg/l O ₂	70-90%
<i>Total de sólidos suspendidos</i>	35 mg/l	90%

Bajo esta visión tradicional, el agua residual urbana es un residuo que hay que gestionar y no un recurso que se pueda recuperar. Esta forma de abordar la depuración de agua conlleva que los tratamientos estén enfocados a eliminar la carga contaminante y no valorizarla de la forma más eficiente. De hecho, este esquema de tratamiento supone que más del 60% de la materia orgánica contenida en las aguas residuales sea degradada mediante procesos aerobios (Rulkens *et al.* 2005). Como bien es sabido, estos procesos aerobios se caracterizan por presentar un elevado consumo energético (debido a la necesidad de mantener la concentración de oxígeno en el reactor biológico) y por no aprovechar la energía contenida en la materia orgánica presente en el agua residual.

Por otro lado, la sensibilización ambiental de los ciudadanos ha aumentado en los últimos años como respuesta a un desarrollo económico basado en el consumo de recursos de manera insostenible, que ha conllevado a la degradación ambiental junto con la aparición de nuevos contaminantes. Esta concienciación por parte de la sociedad muestra la necesidad de aplicar un nuevo sistema de desarrollo que permita reconciliar los aspectos económicos, sociales y ambientales de las actividades humanas. El sector de la depuración de aguas residuales urbanas deberá afrontar el reto del desarrollo sostenible, buscando alternativas al tratamiento actual que permitan aprovechar los recursos presentes en el agua residual.

Otro aspecto a tener en cuenta es que la legislación ambiental tiende hacia la aplicación de límites cada vez más restrictivos para asegurar un adecuado estado ecológico y químico de las masas de agua receptoras de los vertidos, contemplando no sólo los contaminantes convencionales (DQO, SS y nutrientes) sino nuevos contaminantes (sustancias prioritarias y emergentes). Además, la competencia entre las actividades humanas por la ocupación del suelo se acentúa con el paso del tiempo a medida que la población incrementa, por lo que las alternativas que se propongan para el tratamiento de las aguas residuales urbanas deberán conseguir una alta eficacia de depuración para los contaminantes convencionales, posibilitar la eliminación de sustancias prioritarias y emergentes, a la vez que permita reducir la superficie ocupada por la instalación por habitante equivalente.

De lo anterior se deduce la necesidad de aplicar nuevos tratamientos a la depuración del agua residual urbana. Estos nuevos tratamientos deberán solventar los inconvenientes del actual sistema de tratamiento, a la vez que posibiliten llevar a cabo un desarrollo sostenible, es decir, acerquen el concepto de estación de recuperación de recursos a la realidad. Las estaciones de recuperación de recursos deben de permitir aprovechar el máximo posible de los recursos presentes en el agua, en vez de buscar su eliminación, tal y como se realiza en un tratamiento convencional. Dentro de los recursos que se deben recuperar encontramos los nutrientes, los cuales se pueden recuperar, en cierta medida, mediante diferentes tratamientos físico-químicos

como la precipitación en forma de estruvita o las columnas de intercambio catiónico. Otro principal recurso que debe ser aprovechado del afluente de la EDAR es la energía contenida en el agua residual. Mediante una correcta aplicación de los tratamientos anaerobios, es posible obtener biogás a partir de la materia orgánica presente en el agua residual. En una estación de recuperación de recursos se debe apostar por los tratamientos que permitan optimizar la valorización energética de la materia orgánica, siendo los tratamientos anaerobios una buena vía para cumplir este requisito. El presente trabajo final de máster, se enfoca dentro del estudio de una nueva alternativa de tratamiento del agua residual que permita incrementar la cantidad de materia orgánica valorizada energéticamente mediante la digestión anaerobia.

1.2 Nuevos tratamientos anaerobios

Los procesos anaerobios se presentan como la clave hacia un esquema de tratamiento que permita valorizar energéticamente la materia orgánica del agua residual. El tratamiento anaerobio se ha estado aplicando desde hace varias décadas en la estabilización de los fangos producidos en la depuración del agua residual y en el tratamiento de aguas residuales con elevadas concentraciones de materia orgánica. El interés por los procesos anaerobios se justifica atendiendo a las ventajas que presentan respecto a los procesos aerobios. En primer lugar, mediante un proceso anaerobio se puede generar una corriente de biogás ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$), la cual puede ser empleada para producir energía calorífica y eléctrica. Por otro lado, estos procesos permiten reducir el consumo energético al no requerir un aporte de oxígeno (Aquino *et al.*, 2006). Por último, el rendimiento de estas bacterias es menor que las que actúan en los procesos aerobios, lo cual se traduce en una menor producción de fangos por kg de materia orgánica eliminada, es decir, un menor coste de gestión de lodos (H. Lin *et al.*, 2013).

El principal inconveniente de los procesos anaerobios reside en su baja velocidad de crecimiento. Para suplir este problema se puede trabajar con grandes tiempos de residencia en el reactor y/o elevadas temperaturas (Lettinga *et al.*, 2001). Es por ello que los procesos anaerobios solo han sido aplicados al tratamiento de aguas residuales urbanas en climas cálidos o tropicales, donde la temperatura ambiente anual favorece el proceso. En el resto de casos, los procesos anaerobios quedan limitados a los procesos de digestión del fango, ya que se trabaja a elevadas concentraciones de materia orgánica y por lo tanto es factible calentar el fango utilizando una parte del metano producido.

El auge de la tecnología de filtración ha permitido fabricar membranas con capacidad de proporcionar elevados flujos del permeado que se acoplen en dispositivos compactos, cada vez más económicos y fácilmente intercambiables. Esto ha llevado a que un número creciente de grupos de investigación estudien la aplicación de procesos biológicos anaerobios con separación por membranas para el tratamiento de aguas residuales urbanas. Al incluir una separación por membranas es posible desacoplar el tiempo de retención hidráulico (TRH) del tiempo de retención celular (TRC), es decir, es posible incrementar el TRC sin necesidad de incrementar el volumen del reactor. Además, se evita la necesidad de calentar el agua para conseguir una adecuada velocidad de los procesos anaerobios, al presentarse en una elevada concentración las bacterias. Estos reactores biológicos anaerobios de membranas son conocidos como AnMBR (del inglés *Anaerobic Membrane Bioreactor*), los cuales se presentan como una posible alternativa al sistema de fangos activados de las EDARs urbanas. Estudios como los de Giménez *et al.* (2011) o Robles *et al.* (2012) y (2013) demuestran la posibilidad de trabajar a temperatura ambiente a flujos

transmembrana competitivos manteniendo reducidos niveles de ensuciamiento de las membranas y lograr elevadas eliminaciones de materia orgánica y reducidas producciones de fango, puesto que los elevados TRC con los que se puede trabajar permite incrementar la biodegradabilidad del agua residual.

Es importante considerar que, los procesos biológicos que tienen lugar en los reactores AnMBR no logran reducir la concentración de nutrientes presentes, generando así un efluente rico en nutrientes. Según los requisitos de vertido, el efluente puede ser reutilizado directamente, si se destina a uso agrícola, o bien requiere una etapa posterior de eliminación/recuperación de los nutrientes presentes (Visvanathan *et al.*, 2000). Una futura posibilidad de tratamiento de este efluente consiste en incluir un cultivo de microalgas tras el reactor AnMBR, para poder recuperar los nutrientes. Sin embargo, la tecnología de microalgas no es aplicable a climas fríos, y en climas templados o cálidos, donde si es aplicable, presenta unos elevados costes de implantación y unos elevados requisitos de superficie (Wang and Lan, 2011).

Por otro lado, la inclusión de un reactor AnMBR en una EDAR existente implica importantes modificaciones en el esquema de tratamiento de la línea de aguas y también supone profundos cambios a la hora de operar el reactor biológico. La magnitud de los cambios requeridos, implica la necesidad de una fase de adaptación y formación a este nuevo esquema de tratamiento. Además, debido a que el reactor biológico es anaerobio, las necesidades de mantenimiento enfocadas a asegurar la estanqueidad del reactor se ven incrementadas. Debido a estas razones, el reactor AnMBR supone un gran avance en el camino hacia la potenciación de tratamientos anaerobios en la depuración de aguas residuales, pero con potenciales dificultades de implantación.

Con el objetivo de desarrollar un esquema de tratamiento para el agua residual que potencie el tratamiento anaerobio, para así incrementar la valorización energética, y que conlleve una fácil implementación en el esquema actual de tratamiento, se está planteando un nuevo concepto de EDAR sostenible (Figura 2). Aplicando este nuevo esquema de tratamiento, el agua bruta o el efluente de la decantación primaria, es llevado a un módulo de membranas de filtración (MF o UF) (Rulkens *et al.*, 2005). Mediante la filtración se consigue separar el agua influente en dos corrientes, el permeado, el cual está compuesto por parte de la carga soluble, y el rechazo, el cual está formado por todo aquello que no ha podido pasar a través de la membrana, es decir, todo el material particulado y parte de la carga soluble. Si el permeado se vierte a un cauce público, es necesario un tratamiento biológico posterior para eliminar los nutrientes presentes (N y P), pues se encuentran principalmente en forma soluble siendo mínimamente retenidos en la membrana. Si el permeado es destinado a riego agrícola, no es necesario un tratamiento posterior. El rechazo, tras ser preconcentrado en materia orgánica durante el proceso de filtración, es llevado a digestión anaerobia, donde se transformará toda la carga orgánica en biogás (Lateef *et al.*, 2013). Debido a la alta concentración de los elementos en el rechazo, es posible recuperar fosfato bajo la forma de estruvita (Woods *et al.*, 1999). El amonio también se puede eliminar en parte a través de la estruvita, pero también mediante quimisorción transmembrana u otro mecanismo (M and Van der Roest, 1997). En el caso de que se tratase de agua residual industrial, también es posible eliminar metales pesados del rechazo, mediante precipitación (Rulkens *et al.*, 2005).

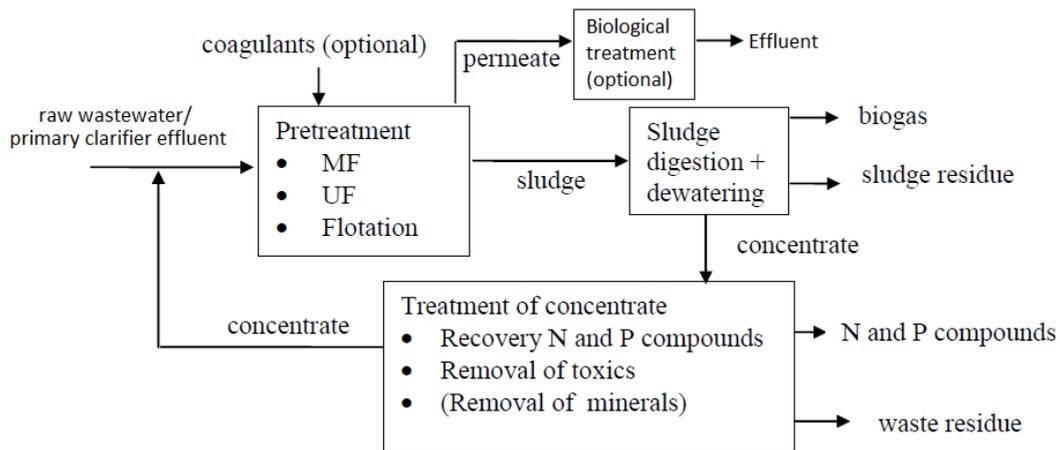


Figura 2. Esquema de tratamiento de una EDAR donde se aplique un pretratamiento de filtración con membranas. Modificado de Rulkens et al. (2005).

Mediante el pretratamiento con membranas, se consigue reducir considerablemente el volumen del reactor biológico, en aquellas situaciones donde se requiera un tratamiento biológico posterior. En aquellas EDARs donde el reactor biológico ya se encuentre diseñado, el pretratamiento con membranas permite incrementar la capacidad del reactor biológico, posibilitando la eliminación de microcontaminantes, que se ve potenciada a elevados TRC. Sin embargo, según señalan algunos autores (Ravazzini, 2008), la tratabilidad del permeado mediante un proceso de depuración convencional se puede ver comprometida debido a la baja relación de DQO respecto a nitrógeno en el permeado. Esto se debe principalmente a que las membranas de filtración retienen en mayor proporción la materia orgánica (medida como DQO) que el nitrógeno (pues la principal forma de nitrógeno es amonio, el cual es soluble en el agua). Esta baja relación de DQO/N puede comprometer el proceso de desnitrificación al no haber suficiente materia orgánica que garantice la completa eliminación de nitrógeno en el agua residual. Por otro lado, al llevar una mayor cantidad de materia orgánica a valorización energética, la recuperación energética es mayor, mientras que se reduce la huella de carbono de las EDAR. Según Lateef *et al.* (2013), mediante la MF del agua bruta es posible obtener hasta 0.5 kWh por m³ de agua tratada. Al eliminar o minimizar el tratamiento biológico, se reducen las necesidades de aireación, por lo que el consumo energético disminuye desde 0.6 kWh/m³ de una EDAR convencional (McCarty *et al.*, 2011) a 0.4 kWh/m³ o menos, dependiendo de cuál sea el mecanismo para evitar el ensuciamiento de la membrana (Kimura *et al.*, 2017). También cabe señalar, que la sustitución de los decantadores primarios por módulos de membrana, permite disminuir la superficie necesaria para el tratamiento de agua por habitante equivalente. Además, en el caso en que no se requiera un tratamiento biológico posterior, la reducción de superficie ocupada es mucho mayor. En aquellas EDAR ya diseñadas, este nuevo espacio disponible se puede emplear para mejorar el tratamiento de sustancias emergentes (Lateef *et al.*, 2013).

Tras lo expuesto se puede afirmar que una correcta aplicación de los módulos de filtración, junto con las etapas de tratamiento requeridas, acerca a las EDAR a la economía circular, puesto que este nuevo esquema de tratamiento permite incrementar la valorización energética de la materia orgánica, pudiendo incluso conseguir una producción neta de energía, así como extraer los compuestos de interés presentes en el agua (nitrógeno y fósforo) (Rulkens *et al.*, 2005), sin necesidad de aplicar profundos cambios en las líneas de aguas actualmente construidas y permitiendo reducir los requisitos de superficie en futuras instalaciones.

1.3 Membranas

Debido a la gran variedad de tipos de membranas y aplicaciones que estas presentan, es posible encontrar múltiples definiciones de membrana. En términos generales, y aplicado al tratamiento de agua residual, se puede definir a la membrana como una barrera con permeabilidad selectiva que permite separar los componentes de una solución dada (Ravazzini, 2008).

El transporte a través de la membrana es originado por una fuerza impulsora. Aunque esta fuerza impulsora puede atender a diferentes tipos, en el tratamiento de agua residual suele ser la presión aplicada (Palacio, 1999). Esta diferencia de presión, que es la que aparece entre las caras de la membrana, es llamada Presión Transmembrana (TMP, del inglés *Trans-Membrane Pressure*) (Figura 3) (Ravazzini, 2008).

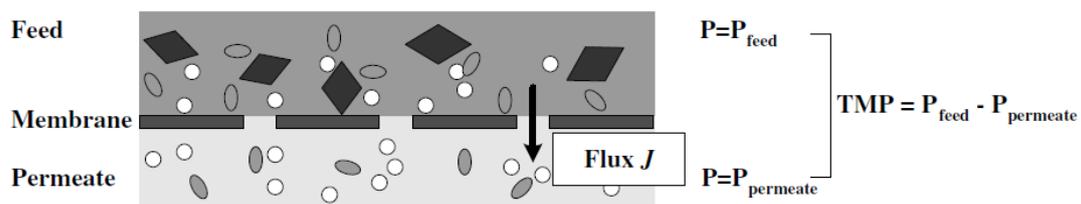


Figura 3. Diferencias de presión generadas entre las dos caras de la membrana. Ravazzini (2008)

Las membranas pueden ser clasificadas de diferentes maneras, según se atienda a un aspecto u otro (según su naturaleza, su estructura, transporte...). Sin embargo, la clasificación más común de las membranas se basa en su tamaño de poro. Con esta clasificación se puede conocer qué tipo de componentes podrán ser retenidos en la membrana (Tabla 2). Además, el tamaño de poro está relacionado con la TMP de trabajo, ya que, por lo general, a menor tamaño de poro se requiere aplicar una mayor presión, para conseguir el mismo flujo de permeado (Mulder, 1996).

Tabla 2. Componentes retenidos en la membrana atendiendo a su tamaño de poro.
Adaptado de Ravazzini (2008)

Proceso	Poro (nm)	Componentes retenidos
Microfiltración (MF)	100-1000	Partículas suspendidas, micropartículas y varios patógenos
Ultrafiltración (UF)	10-100	Coloides, macromoléculas (parcialmente), virus
Nanofiltración (NF)	1-10	Macromoléculas, iones multivalentes, iones divalentes (parcialmente)

En relación con la TMP, se encuentra el flujo de permeado obtenido por unidad de área de la membrana (J). El flujo de permeado relaciona el volumen de permeado obtenido por unidad de área de la membrana, en una unidad de tiempo. Este flujo es medido como $\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$, aunque comúnmente se emplean las unidades $\text{L} / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$, por lo que muchas veces el flujo es referido como LHM.

Si asumimos un flujo laminar del permeado a través de la membrana, se puede emplear la ecuación de Lojikine *et al.* (1992), la cual es una adaptación de la ley de Darcy, para describir el flujo obtenido:

$$J = \frac{TMP}{\eta_p \cdot R}$$

Donde:

J = Flujo de permeado obtenido

η_p = Viscosidad dinámica del permeado

R = resistencia de la filtración

TMP = Presión transmembrana

Como se puede observar, el flujo obtenido es directamente proporcional a la TMP de trabajo. Sin embargo, una mayor TMP conlleva un mayor consumo energético. Por otro lado, es recomendable trabajar con un valor de flujo menor que el flujo crítico, es decir, obtener un flujo constante que permita que la TMP no se eleve y con ello conseguir un ahorro energético y prolongar la vida útil de la membrana, al reducir las limpiezas necesarias (Field *et al.*, 1995).

A la hora de trabajar con membranas, un aspecto muy importante a considerar es el ensuciamiento o *fouling*. El *fouling* fue definido por Koros *et al.* (1996) como la pérdida de capacidad de una membrana debido a la deposición de sustancias suspendidas o disueltas en la superficie externa de la membrana, en la abertura de sus poros o dentro de los poros. El *fouling* es un fenómeno complejo que depende de qué parte de la membrana se vea afectada (el interior del poro, la apertura del poro o la superficie de la membrana) y si dicho ensuciamiento es temporal o reversible. Dentro de todas las diferenciaciones de *fouling* realizadas por un gran número de autores, de aquí en adelante se tomará aquella que define el ensuciamiento reversible como aquel que puede ser removido alterando las condiciones de operación (contralavados, periodos de relajación...), mientras que el ensuciamiento irreversible requiere de una limpieza química (Bacchin *et al.*, 2002)

Los principales mecanismos que generan el *fouling* en una membrana se pueden resumir en cuatro grupos (Figura 4):

-Polarización por concentración: Al incrementar la concentración de solutos sobre, o cerca, de la superficie de la membrana, se favorece la aparición de ciertos fenómenos (incremento de la presión osmótica, formación de una capa de gel...) los cuales implican elevar la TMP para poder continuar con la filtración en las mismas condiciones.

-Bloqueo del poro: Cuando una partícula entra en un poro y lo obstruye, el número de canales de filtración disminuye, por lo que el permeado obtenido también lo hace.

-Estrechamiento del poro: Esto ocurre cuando una partícula penetra en la membrana, pero se retiene dentro del poro, reduciendo la sección de paso y por lo tanto el flujo de permeado obtenido.

-Formación de torta filtrante: Las partículas y otras sustancias que no entran en la membrana son retenidas en la superficie de esta, generando una capa con densidad y permeabilidad variable, que ofrece una resistencia adicional a la filtración.

De estos 4 mecanismos, la polarización por concentración se puede desestimar en el caso de MF o UF, ya que la torta filtrante que se genera debido a macromoléculas y otros compuestos provoca que el efecto de la polarización por concentración en la presión de trabajo sea insignificante comparativamente (Porter, 1972; Vyas *et al.*, 2001).

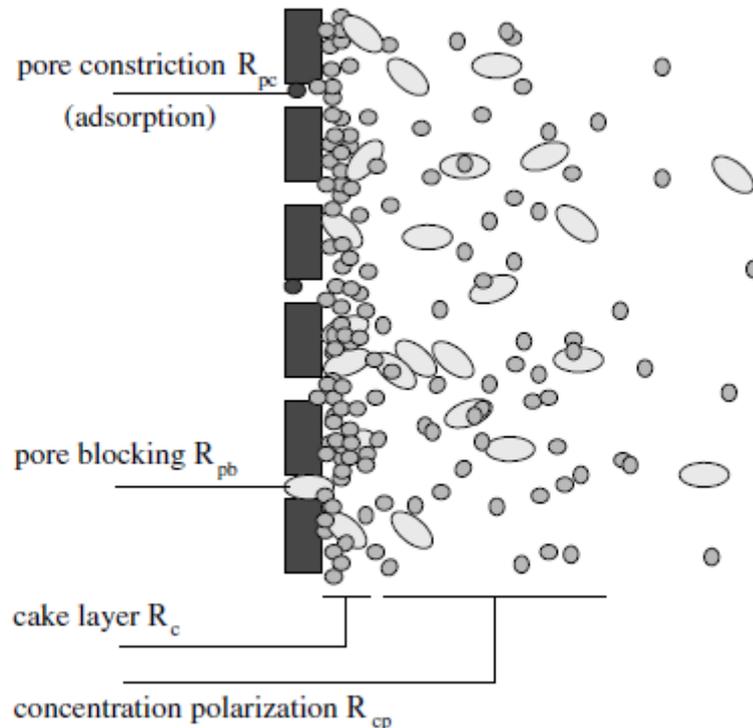


Figura 4. Síntesis de los principales mecanismos del fouling (Ravazzini 2008).

El ensuciamiento de las membranas no se lleva a cabo siempre de la misma manera, si no que depende de una serie de variables:

-Características del agua a filtrar: Entre las características más importantes cabe destacar la concentración y distribución del tamaño de las partículas. La concentración de partículas influye en la forma de la torta filtrante, alterando su espesor y su permeabilidad. La distribución del tamaño de las partículas está íntimamente relacionada con el transporte de partículas a través de las membranas, es decir, nos permite conocer si habrá partículas que bloqueen los poros, atraviesen los poros, o bien se retengan dentro de los poros de la membrana.

-Características de la membrana: Esencialmente es importante conocer el tamaño de poro de la membrana, su porosidad, rugosidad y propiedades químicas y estructurales.

-Condiciones de operación: Resistencia, presión, flujos alcanzados...Un claro ejemplo de la importancia de esta variable se puede encontrar en diversos estudios (Choi *et al.*, 2005; Hong and Elimelech, 1997; Velasco *et al.*, 2003) donde un incremento en el flujo obtenido y en la TMP aplicada provoca que el ensuciamiento sea mayor.

1.4 Tratabilidad del permeado

Convencionalmente el tratamiento biológico que se aplica para la eliminación del nitrógeno presente en el agua residual, se basa en la combinación de los procesos de nitrificación y desnitrificación, siguiendo el esquema propuesto por Ludzack-Ettinger (modificado). Para llevar a cabo este esquema de tratamiento en primer lugar debe de haber un reactor anóxico. En este reactor anóxico tiene lugar la desnitrificación. Las bacterias heterótrofas emplean el nitrato que llega por la recirculación interna del último reactor aerobia y la materia orgánica presente en el agua de entrada para llevar a cabo su crecimiento celular. De esta manera, transforman el nitrato en nitrógeno gas. Para poder obtener el nitrógeno bajo la forma amoniacal es necesario un posterior reactor aerobio. En este reactor aerobio el amonio es oxidado por las bacterias autótrofas a nitrito y posteriormente a nitrato. Si el reactor aerobio estuviera en primer lugar, el amonio también sería oxidado hasta la forma de nitrato, pero las bacterias heterótrofas consumirían todo el carbono orgánico disponible en esta etapa, el cual también es necesario para la desnitrificación. Por lo que para llevar a cabo la desnitrificación sería necesario un aporte externo de materia orgánica. Sin embargo, cuando el reactor anóxico está en primer lugar no hay limitación por la materia orgánica, y el nitrato es llevado al primer reactor mediante una recirculación interna (Figura 5).

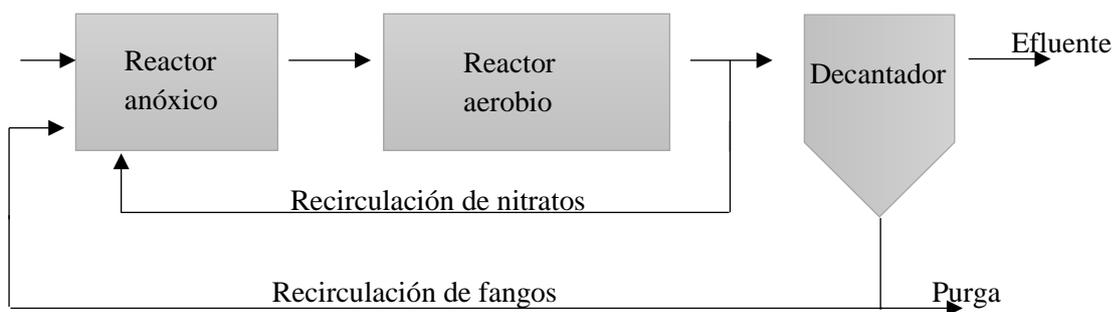


Figura 5. Esquema de tratamiento Ludzack-Ettinger modificado

La nitrificación es un proceso que tiene lugar en dos etapas. Este proceso lo llevan a cabo las bacterias heterótrofas, las cuales son capaces de utilizar el carbono inorgánico como fuente de carbono y obtienen la energía necesaria para su crecimiento a partir de la oxidación del nitrógeno amoniacal. En una primera etapa el amonio es oxidado a la forma nitrito a través de las bacterias Ammoniooxidantes. Después, las bacterias Nitritooxidantes oxidan el nitrito hasta nitrato. Cabe señalar que durante el proceso de nitrificación se consume alcalinidad (Figura 6).

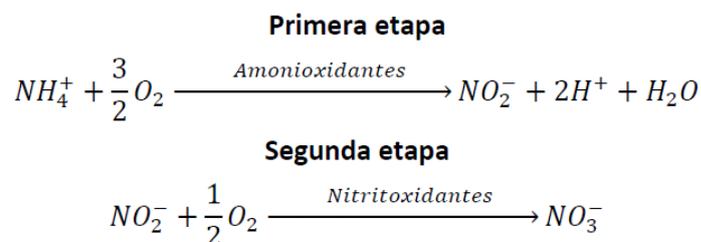


Figura 6. Conjunto de reacción de oxidación que tienen lugar durante la nitrificación

Posteriormente, para transformar el nitrato a nitrógeno gas, se requiere de las bacterias heterótrofas facultativas, capaces de llevar a cabo el proceso de desnitrificación. Estas bacterias en ausencia de oxígeno utilizan el nitrato como aceptor de electrones para degradar la materia orgánica. La reacción general del proceso de desnitrificación, empleando metanol como fuente de carbono, se representa mediante la siguiente ecuación (Figura 7). En este caso, la alcalinidad no se ve disminuida, sino que además se aumenta el pH mediante este proceso.

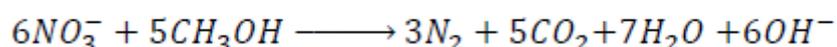


Figura 7. Reacción de desnitrificación

Esta necesidad de sustrato orgánico para llevar a cabo la desnitrificación implica que es necesario disponer de una concentración de materia orgánica mínima para que en el proceso de desnitrificación el sustrato limitante sea el nitrógeno y no la materia orgánica, y de esta manera poder eliminar completamente todo el nitrato presente. Para conocer si se dispone de suficiente sustrato orgánico se recurre a la relación de demanda química de oxígeno y nitrógeno (DQO/N). Estequiométricamente la relación DQO/N tiene que ser de 4.2 mg DQO/mg N para asegurar la completa desnitrificación, pero experimentalmente se ha observado que la relación DQO/N debe de ser de al menos 6.9, debido a la eficiencia del proceso y la cantidad de materia orgánica que se oxida con oxígeno en el reactor anóxico (Carrera *et al.*, 2004).

A la hora de tratar el permeado obtenido mediante filtración no existe ningún impedimento para llevar a cabo correctamente el proceso de nitrificación, pues tanto el amonio como el oxígeno están disponibles en el reactor aerobio de un esquema convencional de tratamiento. Sin embargo, debido a que las membranas de filtración retienen en mayor medida la materia orgánica que el nitrógeno (van Nieuwenhuijzen *et al.*, 2000), la relación DQO/N puede limitar el proceso de desnitrificación, al no haber suficiente carbono orgánico. Para solventar este inconveniente es necesario contemplar procesos biológicos que demanden menos cantidad de carbono orgánico para la eliminación de nitrógeno. De entre esos posibles tratamientos se encuentra el proceso Anammox.

El proceso Anammox consiste en la oxidación de amonio en condiciones anaerobias. Mediante este proceso el amonio es oxidado a nitrógeno gas por bacterias amoniooxidantes anaerobias con el nitrito como aceptor de electrones (Figura 8). Debido a que son bacterias autótrofas no requieren de carbono orgánico para su crecimiento celular, por lo que es un proceso válido para corrientes de agua con baja relación DQO/N.



Figura 8. Reacción de crecimiento celular de las bacterias Anammox

Uno de los principales inconvenientes del proceso Anammox, es la baja tasa de crecimiento de las bacterias implicadas. Esto provoca la necesidad de trabajar con elevados TRC o bien con sistemas de soporte fijo o fango granular, que favorezcan la retención de la biomasa activa (Reino and Carrera, 2017). Además, debido a que es necesario la presencia de nitrito para poder llevar a cabo el proceso, se requiere de una etapa previa que adecue el agua al proceso Anammox (Jiménez Douglas, 2010). Normalmente previo al proceso Anammox se incluye un reactor

SHARON. El proceso SHARON está caracterizado por una parcial nitrificación del amonio a nitrito, sin completar la oxidación hacia nitrato. Para poder llevar a cabo el proceso Anammox es necesaria la presencia de nitrito y amonio, por lo que no todo el amonio tiene que ser oxidado en el reactor SHARON. Se ha comprobado que la relación de amonio respecto a nitrito que debe alimentarse al reactor Anammox tiene que ser $1 \text{ mgN-NH}_4 / 1.32 \text{ mg N-NO}_2$ para asegurar un correcto desarrollo de la actividad biológica (Strous *et al.*, 1999). Para alcanzar esta relación es necesario controlar la concentración de oxígeno dentro del reactor SHARON, pues una elevada concentración provocará que todo el amonio se oxide a nitrito o incluso a nitrato, pero un déficit de oxígeno puede provocar que el nitrito sea insuficiente. Bartrolí *et al.* (2010) han identificado que no es tanto la concentración de oxígeno la que determina si tendrá lugar una parcial o completa nitrificación, sino la relación de la concentración de oxígeno disuelto con la concentración de amonio influente (OD/TAN). Si dicha relación supera el valor de $0.35 \text{ mg O}_2 / \text{mg N-NH}_4$ es de esperar que el amonio se oxide completamente hasta nitrato, mientras que, si el valor es inferior, es posible llevar a cabo una parcial nitrificación.

Además de la concentración de oxígeno, se puede asegurar una correcta parcial nitrificación controlando el TRC y la temperatura del reactor SHARON. Las bacterias amoniooxidantes tienen mayor tasa de crecimiento que las nitritooxidantes a una temperatura de 20°C o superior. Debido al efecto de la temperatura, por encima de 20°C las bacterias amoniooxidantes requieren de un menor TRC para desarrollarse, por lo que trabajando con un bajo valor de TRC es posible eliminar las bacterias nitritooxidantes del reactor SHARON y asegurarse una correcta parcial nitrificación (Evides *et al.*, 2001).

Para comprobar si el proceso biológico convencional de eliminación de nitrógeno es adecuado para el tratamiento del permeado de la filtración, o bien es necesario recurrir a procesos de eliminación más complejos como la combinación SHARON-ANAMMOX, se empleará la simulación de procesos biológicos que nos permita estudiar la tratabilidad del permeado bajo diferentes escenarios.

1.5 Simulación tratamiento biológico

Gracias a los modelos matemáticos de tratamiento de aguas residuales es posible estudiar el comportamiento de un proceso actual y prever como actuará dicho proceso en caso de modificar algún parámetro de operación. Los procesos biológicos que tienen lugar en el tratamiento de las aguas residuales presentan una alta complejidad y tienen un comportamiento dinámico, por lo que los modelos matemáticos se han convertido en una herramienta indispensable para su estudio. Mediante la modelación se puede conocer cómo influirá, de forma cualitativa y cuantitativa, cada parámetro que compone el modelo sobre el proceso global, así como poder observar interacciones entre componentes.

Entre las múltiples aplicaciones que presenta la aplicación de modelos matemáticos, caben destacar por su relación con este trabajo fin de máster la investigación y el diseño. Mediante la simulación es posible comprobar las consecuencias de emplear un tratamiento convencional, sobre una línea de aguas con características diferentes a las de un agua residual urbana típica y explicar adecuadamente los procesos observados. También es posible emplear la simulación de modelos matemáticos para diseñar nuevas EDARs de acorde a las características y caudal de agua de entrada, siendo factible comprobar la influencia de posibles modificaciones en el agua de

entrada o los parámetros de operación. La modelación matemática sirve de gran ayuda para llevar a su estado óptimo el diseño de una nueva EDAR.

En la modelación matemática del tratamiento de aguas residuales comúnmente se emplea la notación matricial, cuya efectividad quedó demostrada en la presentación del modelo ASM1 (del inglés *Activated Sludge Model n°1*) (M. Henze et al., 2000). Con esta notación, cada componente del modelo tiene asociado un coeficiente estequiométrico que indica como varía dicho componente en un determinado proceso. Cada componente presenta tantos coeficientes estequiométricos como procesos hayan sido definidos. El valor del coeficiente es cero si dicho componente no participa en el proceso, toma un valor positivo si es un componente que se genera durante el proceso, mientras que, si el componente es consumido durante el proceso, su coeficiente estequiométrico será negativo. Para la determinación de estos coeficientes estequiométricos se emplean parámetros estequiométricos, como los rendimientos de los microorganismos, que se representan por una “Y” seguida del subíndice correspondiente. Aplicando las ecuaciones de continuidad o conservación para cada proceso y elementos a conservar (DQO, N, C...) se logra obtener los coeficientes estequiométricos para cada componente. Las ecuaciones de continuidad aseguran que ningún elemento a conservar se destruye o genera, si no que se transforma. Cada proceso también viene definido por una ecuación que representa la cinética con que tiene lugar dicho proceso. Otro aporte más de estandarización que conlleva el modelo ASM1 es la notación de los componentes. Los componentes solubles son representados por una “S” seguida de un subíndice que representa cada componente, mientras que los componentes particulados son representados por una “X” seguida de su correspondiente subíndice.

De entre los modelos matemáticos desarrollados hasta la fecha para simular los procesos que tienen lugar en el tratamiento de las aguas residuales, el modelo *Biological Nutrient Removal Model N°2* (BNRM2) es uno de los que mantienen la estandarización conseguida por el modelo ASM1. El modelo BNRM2 sirve para modelizar el comportamiento entero de una EDAR ya que incluye tanto procesos biológicos como físico-químicos. Incluye los procesos físicos de clarificación (sedimentación floculada, sedimentación zonal y compresión), la elutriación de ácidos grasos volátiles y la transferencia de materia líquido-gas. También considera las interacciones químicas, como los procesos de precipitación, reacciones ácido base, asumiendo condiciones de equilibrio químico local e instantáneo para estos procesos. Los procesos biológicos considerados son: eliminación biológica de materia orgánica, nitrógeno y fósforo, acidogénesis, metanogénesis y acetogénesis. Este conjunto de procesos permite simular procesos convencionales de depuración de agua residual, así como otros procesos menos extendidos como por ejemplo la configuración SHARON-ANAMMOX. Como un modelo general, el BNRM2 considera el posible crecimiento de todos los grupos de bacterias incluidos en el modelo en cada operación unitaria. Las condiciones ambientales (aerobia, anóxica y anaerobia) determinará que grupos de organismos pueden proliferar. Esta selección en función de las condiciones ambientales es modelada incluyendo funciones “switch” para el aceptor de electrones, en las expresiones cinéticas.

2. Objetivos

El objetivo propuesto para este trabajo final de máster es estudiar la calidad del permeado obtenido en un proceso de ultrafiltración, así como el estudio de la tratabilidad posterior de dicho permeado. Este estudio se centrará en el tratamiento biológico para la eliminación de materia orgánica y nutrientes del permeado obtenido tras el proceso de filtración.

Los objetivos específicos son:

Determinar la capacidad de retención de contaminantes mediante el proceso de ultrafiltración. Caracterizando el agua residual a filtrar y el permeado obtenido se podrá conocer la eficacia de retención de diferentes contaminantes, de la membrana de ultrafiltración

Estudio de la calidad del permeado. Mediante la caracterización del permeado se podrá determinar su calidad, la cual servirá para la simulación del tratamiento posterior.

Analizar el efecto de la torta filtrante en la calidad del permeado. Analizando la caracterización del permeado al inicio del ensayo de filtración con la caracterización del permeado obtenido tras el ensayo, se podrá estudiar el efecto que ejerce la torta filtrante sobre la calidad del permeado

Estudiar la influencia de las condiciones de operación en la calidad del permeado. Mediante la modificación de ciertos parámetros de operación, como el caudal de permeado, caudal de gas y concentración de sólidos suspendidos en la matriz de agua a filtrar, se podrá estudiar la influencia de estos parámetros en la calidad del permeado obtenido.

Simulación de diferentes alternativas para el tratamiento biológico del permeado. Para aquellos casos en los que el permeado es vertido a cauce de dominio público, es necesario un tratamiento posterior del permeado para eliminar los nutrientes, principalmente las formas de nitrógeno y fósforo. Mediante el software DESASS y una hoja Excel se estudiarán diferentes alternativas de tratamiento biológico para el permeado obtenido.

3.Estado del arte

La aplicación de membranas de UF y MF, para tratar agua residual bruta o decantada, con el objetivo de aumentar la cantidad de materia orgánica que se valoriza mediante la digestión anaerobia, es un campo de investigación reciente. Esto se comprueba observando que son pocos los grupos de investigación que están abordando este tema. A nivel internacional, se encuentran la compañía de ingeniería ambiental Carollo Engineers Inc. (California, EEUU), el grupo de Ingeniería Ambiental de la Universidad de Hokkaido (Japón) y el Centro de Catálisis y Química Superficial de la Universidad de Leuven (Bélgica). En España, esta aplicación solo ha sido estudiada por el grupo de Ingeniería Química de la Universidad de la Laguna.

Los primeros trabajos científicos sobre MF o UF del agua residual están orientados al estudio de la filtración del efluente del decantador primario. Estos estudios son escasos y están limitados fundamentalmente a escala de laboratorio de corta duración (Ahn and Song, 2000). Además, la mayoría de estos trabajos están planteados para conocer las mejores condiciones de operación de las membranas para obtener un flujo adecuado, durante el mayor periodo posible y sin elevar la resistencia de la membrana (Gan and Allen, 1999).

Los estudios sobre la filtración directa del agua residual aparecieron tiempo después, una vez se comprobó la posibilidad de filtrar el efluente del decantador primario. Al igual que ocurre para la filtración del efluente del decantador primario, un bajo número de trabajos se han llevado a cabo con este tipo de agua. De la misma manera, la mayoría de los ensayos son de corta duración y tienen como objetivo obtener el mayor flujo transmembrana evitando el ensuciamiento irreversible de la membrana. Además, en estos trabajos se busca preconcentrar la materia orgánica en el rechazo entre 10 y 50 veces respecto al agua de entrada, para que esta corriente se pueda enviar a digestión anaerobia (Jin *et al.*, 2015). La principal diferencia entre estos trabajos y los primeros trabajos sobre filtración directa agua residual, es que en los ensayos de preconcentración de materia orgánica se hace especial énfasis en el sistema de agitación del módulo de membranas, buscando una configuración que incremente el ahorro energético a la vez que permita controlar el ensuciamiento sobre la membrana (Mezohegyi *et al.*, 2012).

3.1 Filtración agua residual

Como se ha mencionado, el principal objetivo de los trabajos actuales en el área de filtración de agua residual está enfocado hacia la búsqueda de las mejores condiciones de operación que permita obtener altos flujos de permeado, mientras que la TMP no sea elevada debido al *fouling*. En este sentido, se puede encontrar diversa bibliografía donde se observe el avance en el conocimiento de la filtración directa de agua residual. Muhammad *et al.* (1997) comparó el funcionamiento de un módulo de membranas tubulares de MF, bajo las mismas condiciones de operación, cuando se filtra agua que proviene del decantador secundario y cuando proviene del decantador primario. Observó un rápido incremento de TMP cuando trabaja con el agua que proviene del decantador primario, por lo que las condiciones de operación tienen que adaptarse a las características de esta agua. Siguiendo esta línea, múltiples investigadores como Gan & Allen (1999), van Nieuwenhuijzen *et al.* (2000) o Ravazzini *et al.* (2005), por ejemplo, han estudiado el proceso de filtración modificando parámetros de operación como el flujo de permeado, la velocidad ascensional o tiempos de filtración y contralavado.

Otros autores han buscado reducir el ensuciamiento de las membranas empleando técnicas de pretratamiento que les permita mejorar el proceso de filtración. Abdessemed y Nezzal (2002)

trataron de buscar una combinación de procesos que permitiera reutilizar directamente, como agua para fines industriales, el efluente del decantador primario. Para ello utilizaron membranas de ultrafiltración y lo combinaron con una previa coagulación mediante la adición de cloruro férrico y adsorción con carbón activado en polvo, llegando a conseguir en las mejores condiciones una DQO inferior a 15 mg/L. El coagulante más empleado para este fin es el policloruro de aluminio (PAC) el cual ha sido utilizado en los trabajos de Lee *et al.* (2009), Delgado *et al.* (2012), Jin *et al.* (2015), por ejemplo. Además, Gong *et al.* (2015) demostraron que era más eficaz añadir el coagulante de una forma continua, ya que los flóculos se generan lentamente y pueden ser eliminados de la torta filtrante, mientras que si el coagulante se añade en una única dosis alta, los flóculos se generan rápidamente, desarrollando una gran torta filtrante al inicio de la filtración, pudiendo incluso desarrollarse flóculos dentro de los poros de la membrana, con el consiguiente bloqueo de dichos poros.

Los mayores flujos de permeado obtenidos en ensayos de laboratorio han sido conseguidos por Ravazzini *et al.* (2005). Estos autores compararon la filtración con membranas de ultrafiltración *cross-flow* del agua bruta y del efluente del decantador primario. Como etapa de pretratamiento el agua se tamiza por 0.56mm de luz de paso. En sus estudios de laboratorio de hora y media de duración, alcanzaron un flujo de permeado de 120 LMH para el agua bruta y 160 LMH para el agua decantada. Otro trabajo reseñable dentro del estudio de la filtración directa del agua residual es el realizado por Sethi y Juby (2002). Este trabajo constituye la única referencia a escala piloto y larga duración (16 meses en total). El objetivo de este estudio fue establecer unas condiciones de operación que permitan emplear la microfiltración de una forma estable en el tiempo, para obtener un efluente desinfectado y con la calidad suficiente para poder verterlo al océano, sin necesidad de tratamiento secundario. Los autores demostraron que es factible llevar a cabo el proceso de filtración de manera estable a largo plazo y sin evidencias de ensuciamiento reversible. Consiguieron eliminaciones mayores de 5 log de coliformes fecales y totales, y casi una reducción del 50% de la materia orgánica biodegradable (DBO₅) presente en el efluente del decantador primario.

Una vez demostrada la capacidad de la filtración para el tratamiento de agua residual bruta o decantada, con estudios de larga duración y demostrando la capacidad de obtener altos flujos de permeado, se comenzó a estudiar la filtración con el objetivo de preconcentrar la materia orgánica. Estos trabajos están orientados a conseguir elevar la concentración de DQO en la corriente de rechazo, recirculando la línea de rechazo hasta alcanzar el valor de DQO fijado. En este tipo de ensayos se suele buscar incrementar la concentración en el rechazo entre 25 y 50 veces (Kimura *et al.*, 2017; Lateef *et al.*, 2013; Mezohegyi *et al.*, 2012), llegando a alcanzar valores de DQO en la corriente de rechazo de hasta 11400 mg/l, partiendo de un agua bruta de 398 mg DQO/l, por ejemplo.

Siguiendo la misma línea de investigación que los ensayos de filtración directa de agua residual, en los trabajos de preconcentración de materia orgánica el objeto de estudio ha vuelto a ser la filtración, enfocándose en este caso no tanto en los parámetros de operación, si no en el modo de agitación del módulo de membranas. El sistema de agitación más común es la aireación del módulo de membranas. Esta forma de mantener agitadas las membranas conlleva un alto consumo energético y además favorece la actividad biológica, si las condiciones son propicias (Mezohegyi *et al.*, 2012). Las alternativas propuestas son diversas, desde un sistema de agitación mediante ultrasonidos (Borea *et al.*, 2018) a la aplicación de un material granular que adsorba el material depositado sobre las membranas y favorezca la remoción de la torta (Fujioka and Nghiem, 2015). Sin embargo, la alternativa a la aireación más extendida es la agitación o vibración mecánica del

módulo de membranas (Figura 9). Autores como Ahn and Song (2000), Mezohegyi *et al.* (2012) o Kimura *et al.* (2017) han demostrado la eficacia de este mecanismo para mantener controlado el fouling sobre la membrana. Además, el consumo energético de este sistema de agitación es 0.14 kWh/m^3 , un consumo menor que el de la aireación (0.60 kWh/m^3) (Mezohegyi *et al.*, 2012).

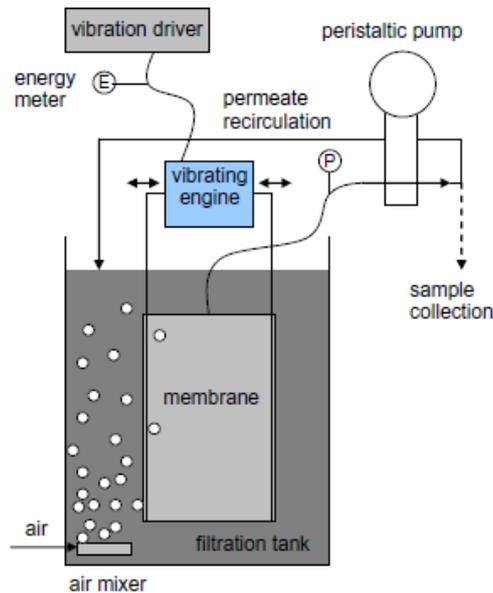


Figura 9. Agitación mecánica del módulo de membrana. De Mezohegyi *et al.* (2012)

3.2 Calidad del permeado

El estudio de la calidad del permeado no ha sido objeto de estudio en ningún ensayo realizado hasta la fecha, limitándose su análisis básicamente a la caracterización de la DQO y sólidos suspendidos o turbidez presentes en el permeado. Principalmente esto se puede deber a que se trata de un área de investigación relativamente reciente sin un gran número de trabajos científicos al respecto, por lo que la mayoría de estos estudios se centran en el estudio de la filtración, para optimizar el proceso, y la corriente de rechazo, por su potencial para la valorización energética. Mientras que el estudio del tratamiento necesario para el permeado obtenido ha sido pospuesto hasta la fecha. Sin embargo, los autores son conscientes de la necesidad de completar el conocimiento de este nuevo esquema de tratamiento mediante el estudio del tratamiento posterior del permeado obtenido (Ravazzini *et al.*, 2005; Rulkens *et al.* 2005; van Nieuwenhuijzen *et al.*, 2000). Por ejemplo, Rulkens *et al.* (2005), propuso un esquema de tratamiento que incluye el sistema de filtración como elemento distintivo del proceso de tratamiento respecto al esquema de tratamiento tradicional. En su trabajo detalla las ventajas que presenta la inclusión de un sistema de filtración resaltando el incremento de valoración energética de la materia orgánica al llevar la corriente concentrada al digestor anaerobio. Para el permeado sugiere que, por su calidad, es apto para la reutilización agrícola, al estar exento de sólidos suspendido y presentar una baja concentración de materia orgánica pero no de nutrientes. En el supuesto de necesitar un tratamiento posterior, Rulkens *et al.* (2005) descartan el tratamiento biológico y proponen técnicas como quimisorción transmembrana o recuperación de fósforo y amonio bajo la forma de estruvita, todas ellas enfocadas a la recuperación de recursos.

Con el objetivo de determinar el mayor tamaño de poro de la membrana, que permita asegurar una calidad microbiológica y ausencia de sólidos suspendidos en el permeado, Gan y Allen (1999) estudiaron en el laboratorio el comportamiento y la calidad de los permeados obtenidos por membranas cerámicas de *cross-flow* de diferente tamaño de paso. En base a sus resultados, sugieren que el tamaño de paso de la membrana tiene que ser de 0.35 μm o inferior para asegurar la calidad microbiológica y la ausencia de SS. Modise *et al.* (2006) estudiaron el comportamiento de membranas de diferente composición y tamaño de paso y concluyeron que si el tamaño de poro es inferior a 0.2 μm , se consigue un efluente libre de patógenos.

Algunos autores han empleado el uso de coagulante para mejorar el proceso de filtración al poder desarrollar una torta filtrante menos compresible, por lo que se facilita su retirada (Lee *et al.*, 2009). Pero el uso de coagulantes también influye en la calidad del permeado, pues al favorecer la retención de la materia orgánica durante la filtración, la DQO del permeado obtenido se reduce notablemente, llegando alcanzar concentraciones inferiores a 15 mg DQO/l (Abdessemed and Nezzal, 2002). Este hecho afecta de manera directa a la tratabilidad posterior del permeado. Debido a que las membranas son capaces de retener la materia orgánica en mayor medida que los nutrientes como el NH_4 , debido a que estos se presentan en una forma soluble, la relación DQO/N del permeado suele presentar valores en torno a 3.0 mg DQO/mg N (Van Nieuwenhuijzen, 2002; Ravazzini *et al.*, 2005). Esta baja relación DQO/N dificulta el tratamiento biológico posterior del permeado, pues según Carrera *et al.*, (2004), la relación estequiométrica para poder llevar a cabo la desnitrificación es 4.2 mg DQO/mg N. Por lo que la inclusión de una etapa de pretratamiento de coagulación en el proceso de filtración implica que la relación DQO/N sea aún más inferior, al reducir en gran medida la DQO mientras que el amonio se ve inalterado por la adición del coagulante.

Ravizzini *et al.* (2005) estudiaron las diferencias de filtrar directamente agua decantada o agua bruta (sin decantar). En base a sus resultados sugieren que, en el caso de la filtración del agua bruta, la torta que se desarrolla es compacta y genera una cierta resistencia, la cual se ve vencida a altos valores de presión transmembrana. En cuanto al efluente del agua decantada, la torta generada presenta una mayor porosidad y es eficazmente controlada por la velocidad de flujo cruzado, mientras que a mayor presión transmembrana, se favorece la formación de la torta frente a su eliminación, por lo que una menor presión transmembrana mejora la producción de permeado. Sin embargo, a pesar de esta diferencia durante la filtración, la calidad del permeado obtenido en cualquier caso fue similar. Por lo que ni el modo de formación y desarrollo de la torta filtrante, ni el pretratamiento del agua (siempre que no altere la fracción soluble) influye en la calidad del permeado.

Aunque los estudios de preconcentración de materia orgánica se centra la atención en la corriente de rechazo y el proceso de filtración, es posible extraer información sobre la calidad del permeado en relación con el sistema de agitación del módulo de membranas. Cuando se emplea un sistema de agitación por aireación se favorece la degradación biológica, si las condiciones son favorables (Lateef *et al.*, 2013; Mezohegyi *et al.*, 2012). Cuando tiene lugar actividad biológica durante el proceso de filtración, la DQO soluble disminuye por lo que la DQO del permeado también se ve reducida, dificultando el tratamiento biológico posterior, al limitar la relación DQO/N. Por otro lado, la agitación mecánica del módulo de membranas debe ser controlada, puesto que una baja agitación puede provocar que se desarrolle la torta filtrante en mayor medida de lo deseado, mientras que un exceso en la agitación puede propiciar que parte de la DQO coloidal se solubilice, impidiendo así que sea retenida y se incremente la DQO medida en el permeado. Además, la

agitación favorece la transferencia de gases en la superficie del tanque de filtración, favoreciendo la biodegradación de la materia orgánica en aquellos casos donde las condiciones lo permitan

Lateef *et al.* (2013) compararon la eficacia de diferentes agentes químicos como líquido de contralavado para controlar el fouling desarrollado sobre la superficie de las membranas. De entre todos los agentes químicos empleados, cabe destacar los efectos que observaron en la calidad del permeado al emplear NaOCl como agente de contralavado. Según sus resultados, el NaOCl puede afectar a la DQO del permeado al degradar parte de los coloides y material suspendido, incrementando la concentración de la DQO soluble. Por otro lado, este agente químico también demostró inhibir completamente la actividad biológica impidiendo la degradación biológica de la materia orgánica durante el proceso de filtración.

En la Tabla 3 se recogen los resultados de calidad de los trabajos de filtración con información más completa sobre la calidad del permeado obtenido. En la tabla se ofrece la información de calidad del permeado y porcentaje de reducción.

Tabla 3. Calidad de los permeados obtenidos durante la filtración por otros autores

Referencia		DQO (mg/l)	% reducción DQO	Nt (mg N/l)	% reducción Nt	DQO/N	Turbidez (NTU)
(Ravazzini et al., 2005)	Entrada	340	59%	32.3	10%	10.5	110
	permeado	138		29		4.8	0.15
(Rulkens et al., 2005)	Entrada	450	81%	---	---	13.0	---
	permeado	86		---		3.4	---
(Delgado Diaz et al., 2012)	Entrada	200	64%	---	---	---	128
	permeado	72		---		---	0.00
(Gong et al., 2015)	Entrada	472	84%	---	---	---	---
	permeado	75		---		---	---
(Mezohegyi et al., 2012)	Entrada	497	91%	69.7	31%	7.1	---
	permeado	44		48.2		0.9	---
(van Nieuwenhuijzen et al., 2000)	Entrada	680	69%	72	17%	9.4	140
	permeado	210		60		3.5	0.2

Como se puede observar, las referencias a la calidad del permeado de la filtración del agua residual se obtienen de una forma indirecta y derivada de otros resultados, ya que no es el objeto de estudio de los trabajos hasta la fecha. Además, estas referencias se restringen a la calidad del permeado, no habiendo información relacionada con la tratabilidad del permeado. Con el presente trabajo final de máster se pretende incrementar el conocimiento sobre el tratamiento biológico posterior del permeado obtenido durante el proceso de filtración directa de agua residual.

3.3 Tratabilidad del permeado

Hasta la fecha, el único estudio que ha abordado el tratamiento posterior del permeado obtenido en la filtración directa de agua residual, es el realizado por Gong *et al.* (2017). Estos autores proponen un esquema de tratamiento similar al desarrollado por Rulkens *et al.* (2005), pero a diferencia de este trabajo, el esquema de Gong *et al.* (2017) incluye un tratamiento posterior para el permeado, que permite recuperar parte del nitrógeno presente en el permeado (Figura 10). Estos autores proponen la inclusión de una columna de intercambio iónico tras la filtración, para recuperar el nitrógeno del permeado, bajo la forma amoniacal. Bajo las condiciones en las que realizaron el ensayo, la columna de intercambio catiónico permitió recuperar el 37.5% del amonio del agua influente. El consumo energético de la columna de intercambio catiónico puede ser suplido por el incremento de energía producida, al incrementar la materia orgánica a valorizar mediante el uso de membranas. La eficacia del proceso de intercambio catiónico se ve afectada por la dureza del agua, ya que los cationes como el Ca^{2+} o Mg^{2+} presentan mayor afinidad que el NH_4^+ por la resina catiónica. Es por ello que se plantea la necesidad de utilizar materiales con mayor afinidad por el amonio, como las zeolitas, o desarrollar un pretratamiento para eliminar los cationes divalentes, como una membrana selectiva.

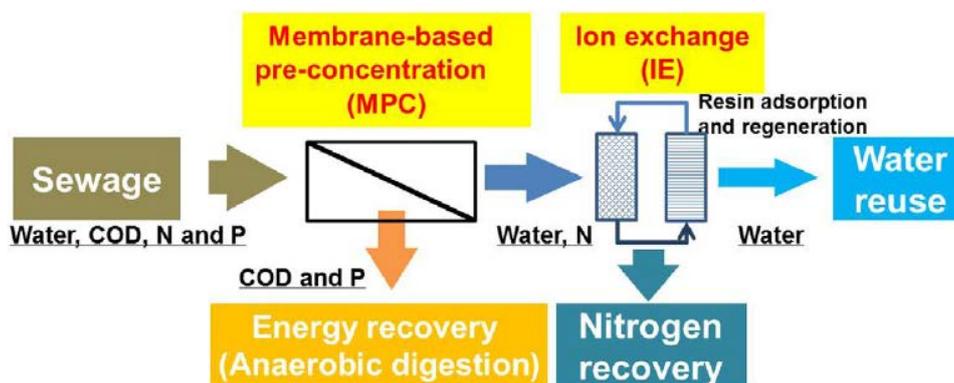


Figura 10. Esquema de tratamiento propuesto por Gong *et al.* (2017)

Dentro de la escasa bibliografía que se puede encontrar sobre la tratabilidad del permeado obtenido tras la filtración directa del agua residual, las únicas propuestas que encontramos son referidas a tratamientos físico-químicos, como la columna de intercambio catiónica de Gong *et al.* (2017) o las propuestas de Rulkens *et al.* (2005), como la quimisorción o precipitación en forma de estruvita. Sin embargo, ningún autor ha estudiado la posibilidad de incluir un tratamiento biológico para adecuar el permeado a los requisitos de vertido.

A pesar de no existir información sobre el tratamiento biológico del permeado, los datos que se han obtenido de otros autores indican que un tratamiento convencional de eliminación de nitrógeno basado en nitrificación/desnitrificación puede no ser suficiente para eliminar el nitrógeno presente en el agua residual por debajo de los límites de vertido. La baja relación DQO/N que presenta el permeado en los estudios de Ravazzini *et al.* (2005) o van Nieuwenhuijzen *et al.* (2000), indica que la cantidad de carbono orgánico es insuficiente para eliminar todo el nitrógeno disponible. De acuerdo a los resultados de Carrera *et al.* (2004), la

relación de DQO/N debe de ser al menos de 4.2 mg DQO/mg N para garantizar que se elimine el nitrógeno del agua. Sin embargo, la relación que los anteriores autores obtuvieron no supera un valor de 3.5 mg DQO/mg N en ningún caso. En vista de las posibles dificultades para poder completar la depuración del agua residual mediante un tratamiento biológico convencional, es necesario optar por un tratamiento biológico que demande una menor cantidad de carbono orgánico para poder eliminar el nitrógeno del agua. En este trabajo final de máster se ha estudiado la eficacia del tratamiento biológico convencional de eliminación de nitrógeno mediante nitrificación/desnitrificación bajo diferentes escenarios. Por otro lado, se ha escogido el tratamiento biológico anammox, complementado con un reactor Sharon previo, para comprobar la tratabilidad del permeado mediante un tratamiento con menos requisitos de materia orgánica.

Sin embargo, actualmente el esquema de tratamiento SHARON-Anammox presenta una serie de inconvenientes de cara a su aplicación en la línea principal de aguas. Por un lado, para conseguir una parcial nitrificación correcta para alimentar el reactor anaerobio, se requiere que la temperatura del reactor SHARON sea superior a 20°C (siendo común que supere los 30°C), lo cual implica un alto consumo energético si se desea calentar todo el caudal de la línea principal de agua. Por otro lado, la baja velocidad de crecimiento de las bacterias Anammox conlleva a trabajar con altos TRC para poder mantener la biomasa activa o bien alimentar el reactor con una corriente de agua cargada en amonio y nitrito (Reino *et al.*, 2018). Es por ello que este esquema de tratamiento tan solo ha sido aplicado para tratar el sobrenadante de la digestión anaerobia, el cual se encuentra a elevada temperatura y presenta elevadas concentraciones de amonio.

Actualmente existe una importante línea de investigación enfocada a conseguir aplicar el proceso SHARON-Anammox en la línea principal de agua. Los objetivos principales que se han marcado los investigadores en este campo de conocimiento son conseguir llevar a cabo el proceso a una temperatura ambiente, (inferior a 20°C) y lograr implantar el proceso en un reactor compacto que permita mantener una elevada concentración de bacterias anammox, para poder trabajar con influentes con una menor carga de amonio, como es el agua residual urbana típica.

Los principales avances hasta la fecha en este campo de estudio pasan por la aplicación de un reactor anaerobio de flujo ascendente (UASB de las siglas en inglés *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) con fango granular (Torà *et al.*, 2013). Al desarrollarse la comunidad bacteriana bajo la forma granular, es posible retener mayor cantidad de biomasa activa en el reactor que si se tratase de un fango activado. Lo cual permite trabajar con reactores que requieren una menor superficie, a la vez que se logra elevar la concentración de bacterias anammox (Reino and Carrera, 2017). Autores como Imajo *et al.* (2004), Tang *et al.* (2011) o Dapena (2007) han demostrado la eficacia del reactor anaerobio de flujo ascendente frente a otro tipo de reactores, para poder desarrollar satisfactoriamente la actividad anammox. Además, este tipo de reactores también permite que se desarrolle la comunidad de bacterias autótrofas encargadas de la nitrificación. Debido a que se trata de un fango granular, es posible llevar a cabo la nitrificación y el proceso anammox en una única etapa, manteniendo un adecuado nivel de oxígeno. Sin embargo, debido a las dificultades de operación que conlleva, lo más común y extendido es realizar el proceso de parcial nitrificación en un reactor tipo *Airlift* y el proceso anammox en un reactor UASB (Reino and Carrera, 2017) (Figura 11).

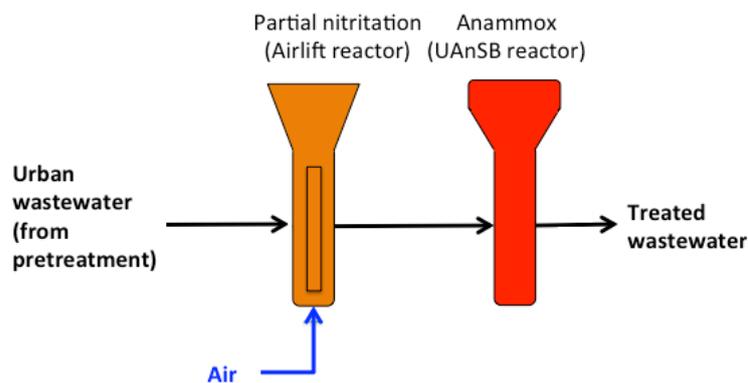


Figura 11. Esquema de tratamiento propuesto por Reino & Carrera (2017) para llevar a cabo el proceso SHARON-Anammox

Tras asentar el reactor UASB como tipo de reactor para los trabajos con bacterias anammox y el reactor *Airlift* para llevar a cabo la parcial nitrificación, el siguiente punto de estudio fue tratar de llevar a cabo ambos procesos a una temperatura ambiente. En primer lugar, se estudió si la parcial nitrificación puede tener lugar a una temperatura menor de 20°C, a largo plazo sin desestabilizarse. Isanta *et al.* (2015) pudo mantener una parcial nitrificación durante 300 días a una temperatura inferior a 15°C. Los autores resaltan que el ratio de oxígeno disuelto respecto a la concentración de amonio influente es el principal factor a controlar para poder asegurar la parcial nitrificación a baja temperatura, además de disponer de un periodo de adaptación en el que se reduzca la temperatura desde 30°C hasta la temperatura deseada de trabajo. Para completar el estudio, también se ha comprobado la viabilidad de llevar a cabo el proceso anammox a 11°C durante un largo periodo de tiempo (Reino *et al.*, 2018). Estos autores consiguieron mantener satisfactoriamente el proceso anammox durante 100 días a una temperatura de 11°C, alimentando el reactor anaerobio con agua residual urbana, enmendada para poder mantener la relación NO_2/NH_4 a la entrada del reactor UASB.

4. Materiales y métodos

4.1 Descripción planta piloto de ultrafiltración

Para la realización de los ensayos de ultrafiltración se ha empleado el módulo de membranas de ultrafiltración instalado en la EDAR del Carraixet, Alboraya (Figura 12).



Figura 12. Módulo de membranas de ultrafiltración empleado

La Figura 13 muestra el diagrama de flujo de la planta piloto. Desde un tanque de alimentación de 100L (TA) se introduce el agua de ensayo al módulo de membranas (M-UF). El tanque de alimentación dispone de un elemento agitador, para mantener el agua de entrada en un estado de mezcla continua. De este modo se asegura que en el tanque de alimentación no tenga lugar la sedimentación.

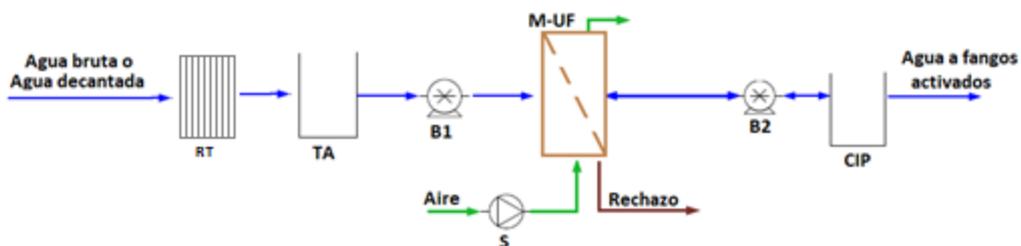


Figura 13. Diagrama de flujo de la planta de filtración por membranas. B: Bomba; CIP: Tanque de almacenamiento del permeado Clean-In-Place; M-UF: Membrana de Ultra-Filtración; S: Soplante; TA: Tanque de almacenamiento, RT: Rototamiz

Actualmente la planta dispone de 2 módulos de membranas de ultrafiltración de fibra hueca de PVDF (PURON® Koch Membrane Systems (PUR-PSH31), de $0.03\mu\text{m}$ de tamaño nominal de poro), aunque para este estudio solo se empleó una de ellas. El módulo con el que se operó presenta 2.2 m de longitud y una superficie total de membrana de 3.44m^2 . El agua de entrada,

tanto decantada como sin decantar, es pretratada con un rototamiz de 0.5 mm de luz de paso para eliminar elementos que puedan dañar a las membranas. Las membranas permanecen agitadas continuamente gracias a una corriente de aireación desde la parte inferior del módulo. Las características del módulo de membranas se encuentran resumidas en la Tabla 4:

Tabla 4. Características del módulo de membrana empleado

<i>Material de la membrana</i>	PVDF
<i>Tamaño nominal de poro</i>	0.03 μm
<i>Longitud</i>	2.2 m
<i>Superficie de la membrana</i>	3.44 m ²
<i>Configuración</i>	Fibra hueca

Tras el paso del agua por la membrana se obtiene un permeado, el cual es almacenado en un tanque de 70L (CIP). El permeado almacenado es empleado para realizar el contralavado de las membranas. Previamente al tanque CIP hay una válvula que permite tomar la muestra puntual del permeado, antes de que sea almacenada en el tanque CIP. Las muestras para analizar la calidad del permeado han sido tomadas directamente de esta zona de muestreo, para evitar posibles alteraciones de la calidad del permeado debido al almacenamiento de este.

4.2 Ensayos de filtración con agua decantada

4.2.1 Descripción parámetros de operación de la filtración

Los ensayos de filtración con agua decantada están orientados a conocer la calidad del permeado obtenido y conocer los rendimientos de eliminación de contaminantes mediante la aplicación de una etapa de ultrafiltración. Por ello, los parámetros de operación se mantuvieron constantes en todos los ensayos, a excepción del flujo de permeado.

Durante estos ensayos, el caudal de alimentación se configuró en 200 L/h y el caudal de permeado en 35 L/h para unos ensayos y 54L/h para el otro conjunto (flujos de 10.5 y 16.2 LMH, respectivamente). El caudal de gas para agitar la membrana se mantuvo en 1.5 Nm³/h. La configuración de los ciclos de funcionamiento se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Configuración ciclos de funcionamiento del módulo de filtración

<i>Ciclo</i>	Caudal (l/h)	Duración (segundos)
<i>Ciclo de filtración</i>	35 / 54	300
<i>Ciclo de contralavado</i>	50	60
<i>Ciclo de relajación</i>		30

El tiempo total de filtración de cada ensayo fue de al menos de 90 minutos. Se estableció este tiempo mínimo de filtración para asegurar que las membranas desarrollasen una torta filtrante y la calidad del permeado fuese homogénea (Ravazzini *et al.*, 2005).

4.2.2 Procedimiento experimental

Para llevar a cabo estos ensayos de filtración se ha empleado agua decantada, pretratada mediante un rototamiz de 0.5 mm de paso para proteger a la membrana de posibles agentes agresivos, como arenas (Sethi and Juby, 2002). Una vez pretratada el agua, es llevada al tanque de alimentación. Dicho tanque de alimentación se mantiene constantemente en agitación para evitar la sedimentación en el tanque. Además, gracias a la agitación se consigue que la mezcla sea homogénea y en la corriente de agua a filtrar no predomine la fracción soluble o suspendida (en comparación con el agua de entrada) (Mezohegyi *et al.*, 2012). Atendiendo al caudal de alimentación y al volumen del tanque de alimentación, el tiempo de retención hidráulico en el tanque de alimentación fue de en torno a 25 minutos. Con este valor de TRH se busca reducir lo máximo posible la actividad biológica dentro del tanque de alimentación (Hey *et al.*, 2017).

Debido a que durante los ensayos se mantuvo constante el flujo de permeado, se monitorizó la presión transmembrana para poder estimar el grado de desarrollo de la torta filtrante, así como evitar trabajar a presiones transmembrana cercanas al límite recomendado por el fabricante. Durante toda la filtración el permeado es almacenado en un tanque (CIP), para posteriormente ser empleado durante los contralavados. Las muestras de permeado han sido tomadas de manera puntual y no han sido tomadas desde el CIP, para asegurar que la calidad del permeado es representativa y no se haya visto alterada por su almacenamiento. Las muestras de permeado se han tomado, en todos los casos, durante el último de periodo de filtración de cada ensayo, con el fin de asegurar que las condiciones de operación (caudal de permeado, desarrollo de la torta filtrante...) han alcanzado el estado estacionario.

Tras cada ensayo, el permeado del tanque CIP, se hizo pasar por las conducciones del equipo de filtración y por el módulo de membranas, con el objetivo de limpiar correctamente las conducciones y eliminar completamente la torta filtrante, reestableciendo así la presión transmembrana a su valor inicial. Finalmente, el módulo de membranas se dejó sumergido en una solución de HCl hasta el siguiente ensayo.

Dado que uno de los objetivos es establecer si existe actividad biológica durante el proceso de filtración, fue necesario tomar una muestra del rechazo del módulo de membranas. Al igual que la toma de muestra de permeado, la muestra del rechazo fue tomada durante los últimos momentos del último ciclo de filtración del ensayo. Conociendo el caudal de permeado y el de alimentación, fue posible realizar un balance de materia al proceso de filtración y comprobar si la calidad del rechazo calculada, correspondía con la calidad del rechazo analizada en el laboratorio.

Durante el proceso filtración, el material retenido sobre la superficie de la membrana va generando una torta filtrante. Esta torta ayuda al proceso de filtración reduciendo el tamaño de paso de la membrana pudiendo alterar la calidad del permeado obtenido. Para conocer si durante la filtración del agua decantada se genera una torta filtrante que modifique la calidad del permeado, se decidió trabajar con dos flujos de permeado (10.5 y 16.2 LMH) y tomar muestras de permeado en diferentes momentos de filtración, cuando se trabajó a un flujo de 10.5 LMH. Las muestras de tomaron se tomaron al inicio de la filtración (cuando no se ha podido generar la torta filtrante y la membrana presenta su máxima penetración), cerca del término del primer ciclo de filtración de 15 minutos, al inicio y al final del cuarto ciclo de filtración (cuando había transcurrido

1 hora de ensayo) y al inicio y final del sexto ciclo de filtración, el cual está caracterizado porque previamente se llevó a cabo un contralavado de 120 segundos a un caudal de 65 l/h, para asegurar la completa eliminación de la posible torta filtrante desarrollada sobre la membrana. Comparando la turbidez y la DQO medida en los permeados seleccionados con el agua de entrada, se pudo conocer si la torta filtrante generada con un flujo de permeado de 10.5 LMH, ejerce influencia en la calidad del permeado obtenido.

Para completar el estudio de filtración de agua decantada, se quiso conocer si la filtración en laboratorio, empleando filtros de similar tamaño de poro, puede representar la filtración a escala piloto. Se emplearon filtros de membrana Nuclepore™ Track Etched de 0.05µm, para simular la acción del módulo de ultrafiltración instalado, al ser el tamaño de paso más similares al tamaño de paso de la membrana (0.03µm). Para simular correctamente el funcionamiento de una membrana, la filtración se llevó a cabo sin prefiltro, para de esta manera permitir que se genere la torta filtrante sobre el propio filtro. Se realizaron una serie de filtraciones empleando diferente volumen de agua a filtrar para comprobar si sobre el propio filtro de laboratorio se desarrollaba una torta filtrante que influya en la filtración.

Los volúmenes de filtración escogidos fueron de 5, 10 y 15ml. Mayores volúmenes de filtración implicaban periodos de filtración cercanos a una hora, lo cual puede provocar resultados incorrectos, de acuerdo a APHA (2005). Las calidades de los permeados filtrados en laboratorio se compararon con la calidad del permeado producido con un flujo de 16.2 LMH, ya que se han obtenido a partir de la misma agua de entrada.

4.3 Ensayos preconcentración materia orgánica

4.3.1 Descripción parámetros de operación de la filtración

Mediante este segundo grupo de ensayos se quiso estudiar la influencia de diferentes parámetros de operación sobre la calidad del permeado obtenido. Los parámetros de operación seleccionados para el estudio fueron el caudal de permeado, caudal de gas, concentración de sólidos suspendidos en la matriz de la membrana y naturaleza del agua a filtrar. Respecto a la naturaleza del agua a filtrar, se empleó tanto el agua decantada como sin decantar (ambas pretratadas por un rototamiz de 0.5mm de paso). De esta manera se pudo estudiar si bajo unas mismas condiciones de operación, el tamaño de las partículas de la corriente a filtrar influye en la calidad del permeado. Siendo el tamaño de las partículas del agua decantada menor que en el agua sin decantar. La concentración de sólidos suspendidos en la matriz a filtrar también se modificó en los ensayos. Se emplearon dos concentraciones de sólidos suspendidos: 5.0 g SST/l (solo para el agua tomada del decantador) y 1.0 g SST/l (tanto para el agua decantada como agua sin decantar). De esta manera se pueden establecer 3 grupos de ensayos; dos de ellos a partir de agua decantada y el restante empleando agua sin decantar. Para cada conjunto de ensayos se estudió el efecto del gas de agitación de la membrana y el caudal de permeado. Los caudales de gas con los que se trabajó fueron 0.5 m³/h y 1.25 m³/h. Los caudales de permeado escogidos fueron 23.0 l/h, 40.0l/h y 54.0 l/h (es decir, flujos de 6.9 LMH, 12.0 LMH y 16.2 LMH, respectivamente). Para mantener la relación de caudal de rechazo respecto al caudal de permeado constante en un valor de 5, el caudal de alimentación se estableció en 115 l/h, 200 l/h y 265 l/h, de acuerdo al valor de caudal de permeado. De esta manera se obtiene 6 experimentos de filtración para conjunto de ensayos, es decir, un total de 18 ensayos de filtración.

En este caso los ciclos de filtración se configuraron con 15 minutos de filtración seguidos de 30 segundos de relajación. Para cada combinación de parámetros de operación se mantuvo la filtración durante cuatro ciclos de filtración, es decir, 60 minutos. Al término de estudiar la filtración con unas condiciones de operación dadas, se realizó un contralavado a 50 l/h durante al menos 60 segundos, para eliminar la posible torta filtrante generada y reestablecer la presión transmembrana.

4.3.2 Procedimiento experimental

En primer lugar, debido a que para llevar a cabo estos experimentos es necesario alcanzar una concentración de sólidos suspendidos mayor que la presente en el agua de entrada, es necesario preconcentrar el agua de entrada antes de comenzar el estudio de filtración. El procedimiento para preconcentrar el agua de entrada hasta alcanzar la concentración de sólidos suspendidos deseada, es independiente de la naturaleza del agua (decantada o sin decantar). En ambos casos el agua de entrada, una vez pretratada por un rototamiz de 0.5 mm de paso, es llevada al tanque de alimentación. En este caso, para reducir los tiempos necesarios para llevar el agua de entrada a la concentración de sólidos suspendidos establecida, se dispuso de un tanque de alimentación suplementario de 500 L, teniendo en total un volumen de tanque de alimentación de 600 L. Para lograr incrementar la concentración de sólidos suspendidos en el tanque de alimentación, el rechazo es devuelto al tanque de alimentación, mientras que el permeado es evacuado del circuito de filtración. Mediante una sonda de sólidos suspendidos y con medidas puntuales en laboratorio, se llevó a cabo el seguimiento del incremento de los sólidos suspendidos en el tanque de alimentación. Una vez alcanzada la concentración de sólidos suspendidos objetivo, la corriente de permeado también se devolvió al tanque de alimentación, para mantener en condiciones estacionarias la concentración de sólidos suspendidos en la matriz a filtrar. En todo momento el tanque de alimentación se mantuvo en agitación para evitar la sedimentación dentro de dicho tanque.

Los ensayos de filtración para una misma concentración de sólidos suspendidos y mismo origen del agua, se han llevado a cabo siempre en el mismo orden. En primer lugar, se trabajó con el mayor de caudal de gas (1.25 m³/h) y una vez completado los tres caudales de permeado a estudiar, se pasó al caudal de gas de 0.5 m³/h. Los caudales de permeado, por el contrario, se han ordenado de menor a mayor (Tabla 6). Este orden permite trabajar la membrana al inicio bajo unas condiciones favorables para la filtración, y no tanto para el desarrollo de la torta filtrante, mientras que en el último ensayo (caudal de gas de 0.5 m³/h y caudal de permeado 54.0 l/h) las condiciones son las más favorables para observar el desarrollo de la torta filtrante.

Tabla 6. Orden en que se han realizado los ensayos de filtración, para una concentración de sólidos suspendidos establecida (5.0 SST g/l o 1.0 SST g/l) y un origen del agua determinado (agua decantada o sin decantar)

Q gas \ Q permeado	6.9 LMH	12.0 LMH	16.2 LMH
1.25 m ³ /h	P1	P2	P3
0.5 m ³ /h	P4	P5	P6/ P6*

El permeado se tomó, para cada combinación de condiciones de operación, de manera puntual en la toma de muestra previa al CIP durante los últimos instantes del último ciclo de filtración, es decir, tras una hora de filtración. Debido a que durante el último ensayo se presentan las condiciones más favorables para el desarrollo de la torta filtrante, se decidió que para este último ensayo se tomaran dos muestras de permeado; una al inicio del ensayo de filtración (cuando todavía no se ha podido desarrollar la torta filtrante) (permeado 6*) y una segunda muestra, al igual que en el resto de ensayos, al finalizar el cuarto ciclo de filtración (permeado 6).

Con el objetivo de conocer la capacidad de retención de contaminantes de la membrana, se realizó una caracterización completa a la matriz a filtrar en cada uno de los 3 conjuntos de ensayos. Además, se seleccionó el último ensayo de cada conjunto para realizar una caracterización completa al permeado, por las razones anteriormente explicadas. La carga analítica realizada al resto de permeados fue menor, siendo medidos los parámetros de turbidez, DQO, NH₄ (en relación al nitrógeno total) y PO₄ (en relación al fósforo total).

Al término de estudiar la filtración con unas condiciones de operación dadas, se realizó un contralavado a 50 l/h durante 60 segundos, para eliminar la posible torta filtrante generada. Cuando se completaron las 6 combinaciones de parámetros de operación para una concentración de sólidos suspendidos dadas y un determinado origen del agua, el permeado almacenado en el tanque CIP, se hizo pasar por las conducciones del equipo de filtración y por el módulo de membranas, con el objetivo de limpiar correctamente las conducciones y eliminar completamente la torta filtrante, reestableciendo así la presión transmembrana a su valor inicial. Finalmente, el módulo de membranas se dejó sumergido en una solución de HCl hasta el siguiente ensayo.

4.4 Modelo empleado

La simulación del tratamiento biológico del permeado obtenido mediante el proceso de ultrafiltración, se ha llevado a cabo mediante dos herramientas de simulación, cada una de ellas para cumplir un objetivo distinto. Por un lado, se ha empleado la herramienta de simulación DESASS (*DEsign and Simulation of Activated Sludge Systems*), para determinar las mejores condiciones de operación del reactor biológico que permitan tratar biológicamente el permeado obtenido en EDAR construidas, además de simular el tratamiento biológico bajo diferentes escenarios posibles. Por otro lado, mediante el software EXCEL, se ha simulado el tratamiento biológico del permeado en un reactor biológico secuencial (SBR, del inglés *Sequencing Biological Reactor*). En ambos casos el modelo de simulación que subyace es el modelo biológico llamado Biological Nutrient Removal Model N° 2 (BNRM2 de las siglas en inglés) (Barat *et al.*, 2013).

4.4.1 Simulación proceso continuo

Para llevar a cabo la modelación del tratamiento biológico del permeado de forma continua se ha empleado la herramienta de modelación matemática DESASS, la cual tiene implementada un algoritmo de modelación matemática que representa una ampliación del modelo de eliminación biológica de nutrientes n° 1 (*Biological Nutrient Removal Model, No.2*, BNRM2; (Barat *et al.*, 2013)) desarrollado por el grupo de investigación CALAGUA.

El modelo BNRM2 incluido en el software DESASS incorpora diferentes modelos:

- Modelo biológico: Incluye el modelo ASM2 (Mogens Henze *et al.*, 1999), la nitrificación en dos etapas y un modelo de digestión anaerobia simplificado
- Modelo de sedimentación universal, basado en el teoría de flujo de Kynch (1952) y el modelo de Takács (1991)
- Modelo químico para el cálculo de pH y precipitación
- Procesos de transferencia entre fases

Entre los procesos biológicos que se incorporan, cabe destacar la eliminación de nitrógeno vía nitrito, considerando separadamente a las bacterias amoniooxidantes y las bacterias nitritooxidantes.

Para la simulación del tratamiento biológico se ha empleado el siguiente esquema de tratamiento (Figura 14), donde los primeros reactores simulan el comportamiento de un reactor de flujo de pistón para la zona anóxica y los últimos reactores simulan la zona aerobia en flujo de pistón.

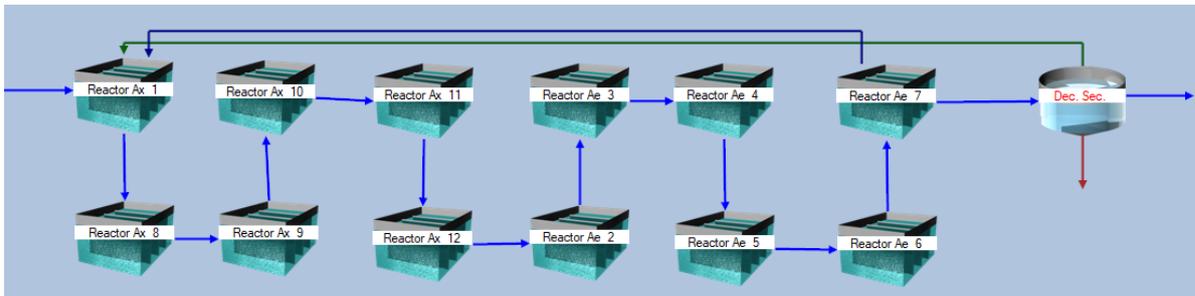


Figura 14. Esquema de tratamiento empleado para las simulaciones con DESASS

Los escenarios simulados serán comparados con un proceso convencional de fangos activados, con un TRC de 15 días, TRH de 4.8 horas y una distribución de volúmenes anóxico/aerobio de 40% y 60%, respectivamente, y la recirculación interna se fijó en 4.

4.4.2 Simulación SBR

Para la modelación matemática de un reactor SBR, se ha empleado el modelo BNRM2 anteriormente citado, pero reduciendo tanto los procesos considerados como los componentes (Tabla 7 y 8).

Tabla 7. Procesos biológicos considerados para la simulación del reactor SBR

Bacterias Heterotróficas	
Hidrólisis aerobia	Crecimiento anóxico de X_H con S_f y S_{NO_3}
Hidrólisis anóxica	Crecimiento anóxico de X_H con S_a y S_{NO_3}
Hidrólisis anaerobia	Crecimiento anóxico de X_H con S_f y S_{NO_2}
Crecimiento aerobio de X_H con S_f	Crecimiento anóxico de X_H con S_a y S_{NO_2}
Crecimiento aerobio de X_H con S_a	Lisis X_H
Bacterias Autótrofas	
Crecimiento X_{AMM}	Crecimiento X_{NIT}
Lisis X_{AMM}	Lisis X_{NIT}

Tabla 8. Componentes considerados para la simulación del reactor SBR

Solubles	Suspendidos
S_a (mg/l): Ácidos grasos volátiles	X_H (mg/l): Bacterias heterotróficas
S_f (mg/l): Materia orgánica fácilmente biodegradable	X_{AMM} (mg/l): Bacterias amoniooxidantes
S_i (mg/l): materia orgánica inerte soluble	X_{NIT} (mg/l): Bacterias nitritooxidantes
S_{NH_4} (mg N/l): Amonio y amoníaco	X_I (mg/l): Materia orgánica inerte suspendida
S_{NO_2} (mg N/l): Nitrito	X_S (mg/l): Materia orgánica lentamente biodegradable
S_{NO_3} (mg N/l): Nitrato	X_{SST} (mg SST/l): Sólidos suspendidos totales
S_{N_2} (mg N/l): Dinitrogeno (N_2)	
S_{O_2} (mg/l): Oxígeno Disuelto	

El ciclo de operación del reactor SBR se ha establecido en base a la bibliografía consultada (Chang and Hao, 1996; Y.-F. Lin and Jing, 2001). El ciclo de operación está formado por 6 etapas, alternando las fases anóxicas y aerobias. Durante las etapas anóxicas se lleva a cabo el llenado del reactor. Tras la sexta etapa, se lleva a cabo la purga del fango, para mantener el TRC. Se incluye un periodo de sedimentación al finalizar la etapa de reacción, seguido de un vaciado del reactor. La duración total de la fase de llenado junto con la fase de reacción es de 7.5 horas. (Figura 15). El volumen inicial del reactor se ha fijado en 1 litro. En la primera etapa de llenado

se alimentan 2 L, al igual que en la segunda, mientras que en la última etapa se alimenta 1 L, para llegar a un volumen final de 6 L.

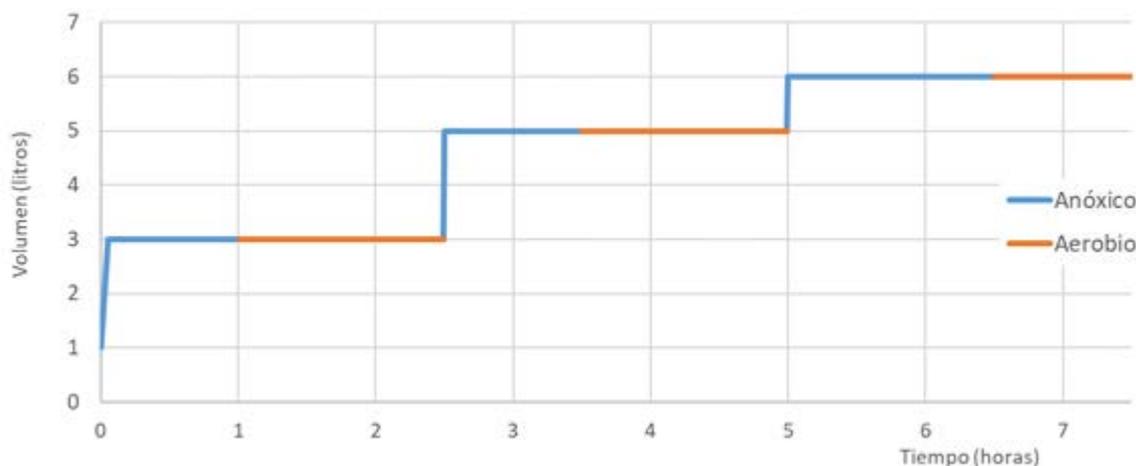


Figura 15. Ciclo de operación del reactor SBR

4.5 Métodos analíticos

Para poder determinar la eficacia del proceso de filtración, se requiere de una caracterización del agua de influente y del permeado. Además, para poder realizar una correcta simulación del tratamiento biológico del permeado obtenido, es necesario que la caracterización incluya ciertas medidas (ácidos grasos volátiles, DBO, NH_4 ...) A continuación, se indican los métodos analíticos llevados a cabo:

-Sólidos suspendidos: La medición de sólidos suspendidos (SS) se ha llevado a cabo mediante el método gravimétrico propuesto por el Standard Methods (2540 D) (APHA, 2005). Para llevar a cabo esta medida se emplearon 100 ml de muestra para el permeado y 50 ml para el resto de muestras. Para separar la parte soluble de la suspendida se empleó un filtro de $0.45\mu\text{m}$, ayudado por un prefiltro. Para eliminar la humedad de las muestras se empleó una estufa a 105°C .

-Sólidos suspendidos volátiles: Tras la medición de los sólidos suspendidos, se procede a la determinación de los sólidos suspendidos volátiles, siguiendo el método propuesto por el Standard Methods (APHA, 2005) (2540 E). La misma cápsula de porcelana es llevada a una mufla a 550°C para eliminar la materia volátil, para posteriormente por diferencia de peso, obtener la materia volátil de la muestra. Tras el periodo a 550°C , se añade carbonato amónico a la muestra para regenerar el carbonato de magnesio y así evitar esta interferencia. Antes de obtener el último peso, se tiene que volver a llevar a la estufa (105°C) para evaporar el exceso de carbonato amónico.

-DQO total y soluble: Debido a la gran diferencia de rango de las corrientes de agua estudiadas, ha sido necesario emplear dos métodos de medida distintos. Para medir la DQO del permeado y el agua de entrada se ha seguido el método colorimétrico (APHA 5220 D, 2005) por su rango de medida (0-125 mg/l). La absorbancia fue medida a una longitud de onda de 446nm y para ello se empleó el espectrofotómetro Spectroquant. Para medir la DQO del concentrado se tuvo que emplear el método de reflujo abierto (APHA 5520 B, 2005). Se decidió emplear otro método ya que el grado de dilución necesario para que la medida de DQO del concentrado fuese válido para el método colorimétrico es tan alto, que provocaría una gran distorsión del valor real.

En ambos casos, cuando se quiso medir la DQO soluble, la muestra fue filtrada previamente a través de un filtro de 0.45 µm de paso.

-DBO límite total y soluble: La DBO límite ha sido medida siguiendo el procedimiento descrito por el Standard Methods (APHA 5210 C, 2005). Se añadió tiourea para inhibir a las bacterias nitrificantes y en la parte superior de botella se dispusieron un par de lentejas de NaOH para eliminar el CO₂ generado. Durante los 21 días que dura la medida, las botellas se mantuvieron agitadas y a una temperatura de 25°C. Para la medida soluble, se filtró previamente la muestra con un filtro de 0.45µm de paso.

-Nitrógeno total y soluble: Para el análisis de estos parámetros se empleó el kit número 14537 de la marca Merck. Este kit emplea el método descrito por Koroleff (1983) y presenta un rango de medida de 5.0 a 15.0 mg N/l. Para la medida soluble, se filtró previamente la muestra con un filtro de 0.45 µm de paso.

-Amonio: La medición de amonio se realizó siguiendo el método 4500-NH₃- G (APHA, 2005) (método del fenol). Para el análisis se ha utilizado el analizador automático Smartchem 200 (Analyzer Medical System).

-Fósforo total y soluble: Para conocer la concentración de fósforo de las muestras se empleó el método 4500-P F (APHA, 2005). Debido a que este método requiere la conversión de todo el fósforo en ortofosfatos, es necesario realizar una digestión previa de la muestra a 150°C durante dos horas. Para la medida soluble, se filtró previamente la muestra con un filtro de 0.45µm de paso. Esta medida también se ha obtenido con el analizador automático.

-Ortofosfatos: La determinación de la concentración de fosfatos se realiza por el método del ácido ascórbico (4500-P F) descrito en el Standard Methods (APHA, 2005). Al igual que para otros componentes, el analizador automático realiza la medición.

-Alcalinidad y ácidos grasos volátiles: Estos dos parámetros han sido medidos conjunta y automáticamente mediante el equipo Titrino de Metrohm. Para realizar dicha medida se emplea el método 2320 B (APHA, 2005) (método de valoración).

-Turbidez: La turbidez de las muestras se han medido empleando el equipo Lovibond Water Testing TB 210 IR, cuyo límite de detección es de 0.1 NTU. El método empleado para realizar las medidas ha sido el método 2130 B (APHA, 2005).

5. Resultados

5.1 Ensayos de filtración con agua decantada

5.1.1 Calidad del permeado obtenido

Para llevar a cabo los diferentes ensayos de filtración en planta piloto, se empleó agua de la Estación Depuradora de Aguas Residuales del Carraixet. El periodo de ensayos incluidos abarcó desde enero del 2018 hasta Julio del 2018. Para posteriormente poder conocer la eficacia de retención de contaminantes del módulo de membranas de ultrafiltración, es necesario conocer previamente cual es la calidad del agua que se alimenta al proceso de filtración.

En la tabla 9 se detalla la caracterización del agua decantada para los dos momentos estudiados; flujo de permeado de 10.5 LMH y 16.2 LMH. Los datos de calidad obtenidos para el flujo de 10.5 LMH corresponden al promedio de 3 muestras, mientras que para el flujo de 16.2 LMH el promedio ha sido calculado con dos muestras de permeado.

Tabla 9. Caracterización del agua decantada durante los dos momentos de estudio¹

	Flujo de permeado 10.5 LMH	Flujo de permeado 16.2 LMH
<i>Periodo de estudio</i>	Abril-Mayo	Mayo-Junio
<i>SST (mg SST/l)</i>	84.3 ± 22.9	72.0 ± 23.5
<i>%SSV</i>	66% ± 0.3	64% ± 2.0
<i>Turbidez (NTU)</i>	47.1 ± 6.3	94.5 ± 10.8
<i>pH</i>	8.0 ± 0.1	7.9 ²
<i>Conductividad (mS/cm)</i>	2.1 ± 0.0	2.1 ²
<i>Alcalinidad (mg CaCO₃/l)</i>	361.7 ²	302.6 ²
<i>DQOt (mg/l)</i>	236.0 ± 22.2	317.4 ± 5.7
<i>DQOs (mg/l)</i>	127.1 ± 13.7	186.7 ± 7.2
<i>DBOIt (mg/l)</i>	120.3 ± 18.8	---
<i>DBOIs (mg/l)</i>	40.9 ± 8.3	---
<i>AGV (mg/l)</i>	16.3 ²	15.8 ²
<i>Nt (mg N/l)</i>	47.0 ± 6.3	65.0 ± 3.9

<i>Nts (mg N/l)</i>	38.0 ± 4.9	58.5 ± 1.0
<i>NH4 (mg N/l)</i>	33.8 ± 1.8	56.9 ± 2.25
<i>Pt (mg P/l)</i>	4.8 ± 0.2	6.2 ± 0.2
<i>Pts (mg P/l)</i>	3.7 ± 0.4	4.7 ± 0.3
<i>PO4 (mg P/l)</i>	3.3 ± 0.2	4.0 ± 0.3

1- Intervalos de confianza calculados al 95%

2- Solo se realizó una única medida

A continuación, se comparará la calidad de los permeados obtenidos trabajando con agua decantada y con un flujo de permeado de 10.5 y 16.2 LMH (ver Tabla 10). Todas las muestras de permeado fueron tomadas tras al menos 90 minutos de filtración para asegurar que las condiciones de filtración se mantienen estacionarias.

Se observa que, independientemente del valor de turbidez del agua de entrada, el permeado obtenido siempre presenta un valor de turbidez muy bajo, incluso por debajo del límite de detección. Esta completa eliminación de la turbidez tras la filtración, ha sido reportada por todos aquellos autores que han trabajado con filtración directa del agua, decantada o sin decantar, como Ravazzini *et al.* (2005) o Sethi & Juby (2002). A pesar de que la turbidez ha sido completamente eliminada tras la filtración, el permeado no es incoloro si no que presenta cierto color, debido a las sustancias solubles que se mantienen en el agua, por lo que se trata del color real del agua (Figura 16).

Respecto a la conductividad (Tabla 10), como cabría esperar, es menor en el permeado que en el agua de entrada, debido a que la conductividad se encuentra relacionada con el valor de sólidos suspendidos. De la misma manera, se observa a que menores valores de conductividad, la alcalinidad del agua también es menor.

Tabla 10. Calidad de los permeados obtenidos bajo los dos flujos de permeado estudiados

<i>Flujo permeado</i>	10.5 LMH		16.2 LMH	
<i>Línea de agua</i>	Agua decantada	Permeado	Agua decantada	Permeado
<i>Turbidez (NTU)</i>	47.1 ± 6.3	2.3 ± 2.3	94.5 ± 10.8	< 0.1
<i>pH</i>	7.95 ± 0.08	8.09 ± 0.02	7.90 ¹	8.00 ¹
<i>Conductividad (µS/cm)</i>	2.09 ± 0.05	2.08 ± 0.09	2.20 ¹	2.10 ¹
<i>Alcalinidad (mg CaCO3/l)</i>	361.7 ¹	350.9 ¹	302.6 ¹	284.1 ¹



Figura 16. Comparación visual del permeado obtenido (izquierda) y el agua decantada de entrada (derecha) al trabajar con un flujo de permeado de 16.2 LMH

La calidad del permeado en cuanto al nitrógeno (Figura 17), presentó un comportamiento similar en todos los ensayos realizados. En el permeado, el nitrógeno total corresponde con la fracción soluble, y a su vez con la concentración de amonio. La concentración de nitrógeno total en el permeado, y por lo tanto de amonio, depende únicamente de la concentración de amonio en el agua de entrada, ya que prácticamente todo el nitrógeno soluble de entrada se encuentra bajo la forma amoniacal y debido a que se trata de un componente soluble, no es retenido en la membrana. Debido a que en el agua de entrada también predomina el nitrógeno bajo la forma de amonio, la capacidad de retención de nitrógeno del proceso de ultrafiltración se mantuvo entre 10% y 20%, eliminando solo el nitrógeno asociado al material particulado. Debido a que la capacidad de retención de nitrógeno está condicionada principalmente por la composición del agua de entrada y su pretratamiento, y no por la forma de operar las membranas, se pueden encontrar diferentes valores de retención de nitrógeno en la bibliografía, como por ejemplo (Ravazzini *et al.*, 2005) reportó una retención de tan solo el 5% mientras que (van Nieuwenhuijzen *et al.*, 2000) obtuvo una retención del 17%. En todos los casos, el nitrógeno en el rechazo corresponde a la fracción suspendida y todo el amonio medido en la entrada se encuentra en el permeado.

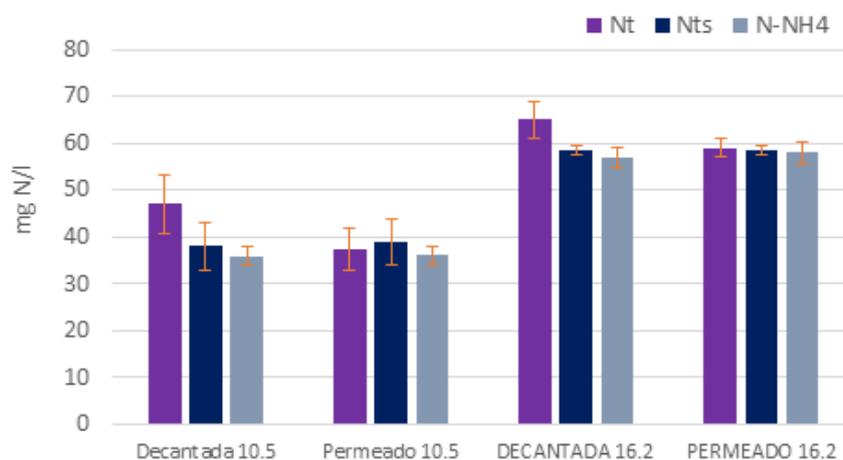


Figura 17. Formas de nitrógeno en el agua de entrada y permeado de los ensayos de filtración directa

El fósforo presenta un comportamiento similar al nitrógeno en el permeado (Figura 18). Se observa como la fracción total y soluble presentan la misma concentración en el permeado, debido a la falta de sólidos suspendidos en esta corriente de agua. En este caso, aunque el fosfato compone mayoritariamente la fracción soluble, en torno a un 15% del fósforo soluble se debe a otros componentes. Al igual que para el amonio, la concentración de fosfato en el permeado depende de la concentración de fosfato en el agua de entrada. Durante los ensayos de ultrafiltración, un 25% del fósforo de entrada fue retenido. Dicha fracción corresponde al fósforo suspendido del agua de entrada. Análogamente al nitrógeno, la capacidad de retención de fósforo depende de la caracterización del agua de entrada y del pretratamiento que se le aplique, por ello podemos encontrar autores que han obtenido una reducción del 20 % en la concentración de fósforo total en el permeado (Ravazzini *et al.*, 2005), mientras que para otros, mediante la filtración lograron reducir en un 36% la concentración de fósforo en el permeado (van Nieuwenhuijzen *et al.*, 2000).

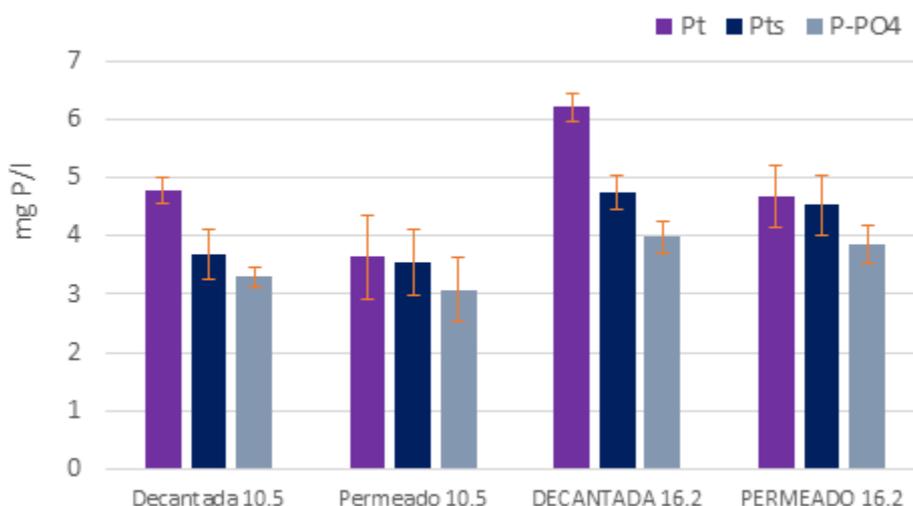


Figura 18. Formas de fósforo en el agua de entrada y permeados de los ensayos de filtración directa

Debido a que la materia orgánica no presenta un único tamaño de partícula, a diferencia del amonio y del fosfato, se pueden observar diferencias entre el grupo de ensayos realizados a un flujo de 10.5 LMH y los ensayos a 16.2 LMH (Figura 19). En los permeados obtenidos con un

bajo flujo (10.5 LMH), el valor de DQO en el permeado, tanto soluble como total, corresponde con el valor de la DQO soluble del agua de entrada. Por el contrario, al trabajar con un flujo de permeado de 16.2 LMH se observa que la DQO en el permeado es inferior a la DQO soluble del agua de entrada al proceso de filtración. Esta diferencia en la calidad de los permeados se puede explicar ateniendo al desarrollo de la torta filtrante. Al trabajar con un caudal de permeado mayor, es posible desarrollar una torta filtrante que permita mejorar la retención de contaminantes, al disminuir el tamaño de poro activo del proceso de filtración. Cuando se trabaja con un flujo de permeado de 10.5 LMH se logra retener el 50% de la DQO total de entrada, mientras que la DQO soluble no es retenida. Por otro lado, al emplear un flujo de permeado de 16.2 LMH, se logra enviar un 60% de la DQO de entrada a la corriente de rechazo, disminuyendo también en un 35% la DQO en el permeado respecto a la DQO soluble de la entrada. Estos valores de reducción de DQO total en el permeado se encuentran en consonancia con los resultados de otros autores como Ravazzini *et al.* (2005) que logró reducir la DQO un 42% y van Nieuwenhuijzen *et al.* (2000) en un 60%. A la hora de filtrar agua sin decantar, el porcentaje de retención de DQO logra alcanzar valores en torno al 80% (Rulkens *et al.* 2005; Lateef *et al.*, 2013). Este incremento de DQO retenida se debe a que esta corriente de agua presenta una mayor carga de contaminantes suspendidos que no penetran en la membrana y no a una mayor eficiencia a la hora de retener compuestos solubles. Sin embargo, existe una diferencia entre el valor obtenido de reducción de DQO del permeado, respecto a la DQO soluble de entrada (35%), en comparación con los resultados mostrados por Delgado Diaz *et al.* (2012). Estos autores alcanzaron una reducción de más del 65% de la DQO soluble en el permeado. Debido a que Delgado Diaz *et al.* (2012) emplearon un pretratamiento de coagulación con policloruro de aluminio, es posible que el valor de DQO soluble a la entrada se haya obtenido previamente a la coagulación y por lo tanto no es el valor real de DQO soluble que se encuentra en la matriz de filtración, y por ello su porcentaje de retención respecto a la fracción soluble es elevado.

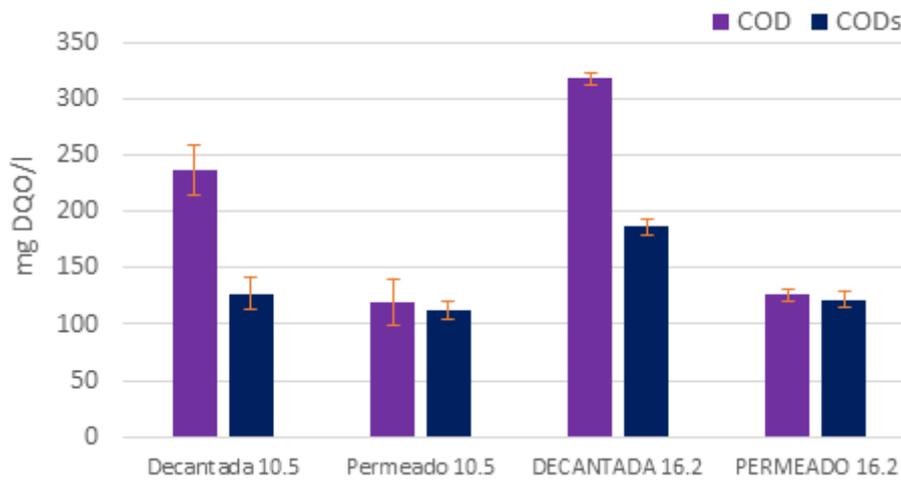


Figura 19. DQO en el agua de entrada y permeados de los ensayos de filtración directa

En relación con la tratabilidad del permeado obtenido, cabe destacar la mayor reducción de DQO en relación con el nitrógeno. Se presenta una relación DQO/N en torno a 5 en el agua de entrada, mientras que en el permeado los valores obtenidos se encuentran entre 3.2 y 2.1 mg DQO/mg N (Tabla 11).

Tabla 11. Relación DQO/N obtenido en diferentes trabajos con agua decantada

		DQO (mg /l)	N (mg N/l)	DQO/N	Referencia
Flujo 10.5 LMH	Entrada	236.0	47	5.02	Este trabajo final de máster
	Permeado	119.6	37	3.23	
Flujo 16.2 LMH	Entrada	317.4	65	4.88	
	Permeado	126.3	59	2.14	
Permeado		78	28.1	2.78	(Ravazzini <i>et al.</i> , 2005)
Permeado		210	60	3.50	(van Nieuwenhuijzen <i>et al.</i> , 2000)

El hecho de que el permeado presenta una relación DQO/N inferior a 4.2 mg DQO/mg N, indicado por autores como Carrera (2004) como la relación estequiométrica para poder llevar a cabo satisfactoriamente el proceso de desnitrificación, implica que un tratamiento de fangos activados convencional no permitirá alcanzar los valores de vertido en cuanto a la concentración de nitrógeno tal y como se observará posteriormente, pues la materia orgánica se presenta como factor limitante en el proceso de desnitrificación. Otros autores como Ravazzini *et al.* (2005) o van Nieuwenhuijzen *et al.* (2000) alcanzaron una relación COD/N similar en los permeados que obtuvieron (COD/N 2.78 y 3.5 mg DQO/mg N, respectivamente), resaltando la dificultad que entraña que dicha relación sea tan baja, para llevar a cabo un proceso de desnitrificación clásica en el postratamiento del permeado.

En vista de los resultados obtenidos, se puede indicar que la calidad del permeado en cuanto a nutrientes (nitrógeno y fósforo) depende en gran medida de la carga soluble del agua de entrada y del pretratamiento que se realice antes de la filtración. Mientras que la materia orgánica en el permeado, medida como DQO, si se ve influenciada por las condiciones de operación de la filtración, al modificar el efecto de la torta filtrante.

5.1.2 Balance de materia al proceso de filtración

Con el objetivo de conocer si durante el proceso de filtración tiene lugar algún proceso biológico, se realizó una caracterización completa al concentrado. Conociendo el caudal de alimentación (200 l/h) y el caudal de permeado (35l/h), se pudo aplicar el balance de materia al proceso de filtración. Los resultados que se obtuvieron en ese ensayo son los siguientes (Tabla 12):

Tabla 12. Caracterización de las 3 líneas de agua del proceso de filtración y el cálculo de corriente de rechazo

<i>Componente</i>	Entrada	Permeado	Rechazo		
	Conc.	Conc.	Conc. Medida	Conc. Calculada	Error
<i>Alcalinidad (mg CaCO₃/l)</i>	361.7	350.9	346.9	364.0	-5%
<i>Nt (mg N/l)</i>	48	41	52	50	4%
<i>Nts (mg N/l)</i>	43	41	45	43	4%
<i>Nh₄ (mg N/l)</i>	35.1	30.2	34.2	36.1	-6%
<i>Pt (mg P/l)</i>	4.67	3.27	5.4	5.00	1%
<i>Pts (mg P/l)</i>	3.47	3.17	3.68	3.50	4%
<i>PO₄ (mg P/l)</i>	3.12	2.80	3.26	3.20	2%
<i>DQO (mg/l)</i>	219.8	114.2	247.4	242.2	2%
<i>DQOs (mg/l)</i>	127.9	116.8	121.8	130.3	-7%
<i>DBOt (mg/l)</i>	105.0	37.2	121.0	119.4	1%
<i>DBOs (mg/l)</i>	451	---	40.9	---	---
<i>Turbidez</i>	42.5	4.5	47.6	N.A.	N.A.

Como se puede observar, aunque en este ensayo el TRH fue superior a los 6 minutos obtenidos por Hey et al. (2017) para evitar la actividad biológica, al cerrar el balance de materia con las líneas de agua presentes, se puede afirmar que no existe degradación biológica durante el proceso de filtración de agua decantada.

5.1.3 Influencia de la torta de filtración

Durante el proceso filtración, el material retenido sobre la superficie de la membrana va generando una torta filtrante. Esta torta ayuda al proceso de filtración reduciendo el tamaño de paso de la membrana. Este efecto en la calidad del permeado se ve acompañado con la necesidad de incrementar la presión transmembrana a medida que se desarrolla la torta filtrante. Para conocer si durante la filtración del agua decantada se estaba generando una torta filtrante, se

decidió analizar la DQO y turbidez de permeados obtenidos a diferentes momentos (Figura 20). Para este estudio se empleó un flujo de permeado de 10.5 LMH.

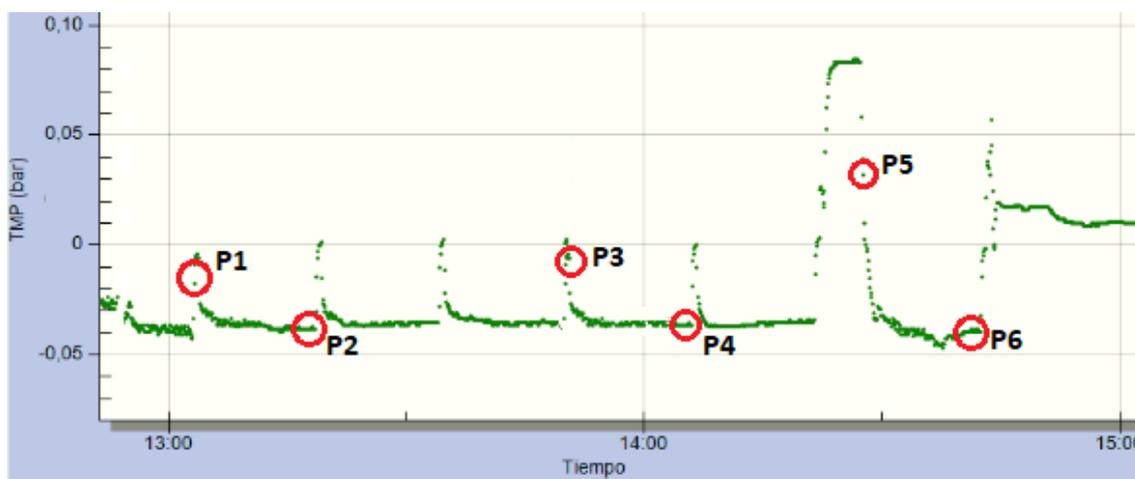


Figura 20. Evolución de la TMP durante el ensayo de filtración. En rojo se encuentran señalados los momentos en los que se tomaron las muestras de permeado.

Para este ensayo, los parámetros a medir fueron la DQO y la turbidez (Tabla 13). Los resultados demuestran que independientemente de cuando se tome la muestra, la calidad del permeado permanece constante. Esto es debido a que el bajo caudal de permeado impide que se desarrolle una torta filtrante y por eso no se observan diferencias al inicio de los ciclos de filtración (P1, P3 y P5) con las muestras tomadas tras completar el ciclo de 15 minutos de filtración (P2, P4 y P6). Las muestras P5 y P6 corresponden a un ciclo de filtración tras un periodo de contralavado para eliminar completamente la posible torta filtrante. En la Figura 20 se puede observar como la TMP no varía durante los ciclos y además presenta un valor muy bajo (4 mbar), siendo esto indicativo de un proceso de filtración en el que la torta filtrante, y por lo tanto la resistencia a la filtración, es mínima.

Tabla 13. Calidad de los permeados obtenidos en el ensayo de análisis de influencia de la torta filtrante

Muestra	DQO (mg/l)	Turbidez (NTU)
Agua decantada	138.7	45
Permeado 1	139.7	<0.1
Permeado 2	137.3	<0.1
Permeado 3	137.3	<0.1
Permeado 4	144.3	<0.1
Permeado 5	142.7	<0.1
Permeado 6	---	<0.1

5.1.4 Filtración en laboratorio

Para conocer si es posible simular el proceso de filtración del módulo de membranas en el laboratorio, se llevó a cabo este estudio, en el que se emplean filtros de laboratorio de $0.05\mu\text{m}$ (sin el empleo de prefiltro). Comparando la calidad del permeado obtenido con el filtro de laboratorio y la calidad del permeado del módulo de membranas, se puede conocer si el proceso en laboratorio es representativo del proceso llevado en la planta piloto de filtración.

Previamente a comparar la calidad con el permeado del módulo de membranas, se realizaron una serie de filtraciones en laboratorio, con diferentes volúmenes de agua a filtrar. De esta manera se comprobó si sobre el propio filtro de laboratorio se desarrollaba una torta filtrante que ayude a la filtración, o si por el contrario el volumen de muestra empleado no influye en la calidad del permeado. Observando los resultados obtenidos se puede afirmar que el volumen de muestra empleado no influye en la calidad del permeado obtenido (Figura 21).

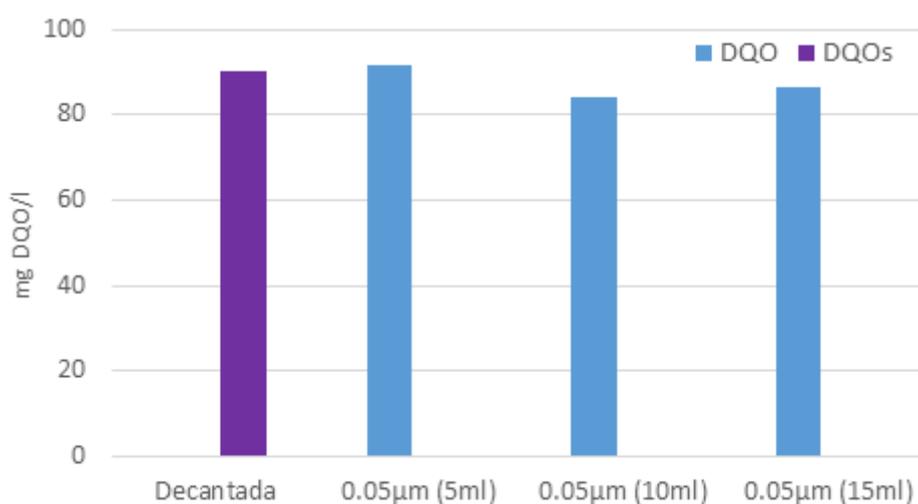


Figura 21. DQO medida en los filtrados a $0.05\mu\text{m}$ con diferentes volúmenes a filtrar

Una vez observado la nula influencia del volumen de filtración en la calidad del permeado, se llevó a cabo un estudio comparativo entre el proceso de ultrafiltración a escala piloto y la filtración en laboratorio. Se escogió un volumen de filtración en laboratorio de 15 ml para reducir la influencia de la heterogeneidad de la muestra en el resultado obtenido. Se observa que la concentración de nitrógeno soluble en el agua decantada es igual a la concentración de nitrógeno total tanto en el permeado obtenido mediante el módulo de membranas como en la filtración en laboratorio (Figura 22a). Esto se debe a que, como se ha mencionado anteriormente, el nitrógeno soluble está formado principalmente por amonio, el cual no es retenido en este proceso de filtración. Por el contrario, la concentración de DQO total permeado obtenido en la planta piloto es diferente a la concentración en el permeado obtenido mediante filtro de laboratorio (Figura 22b). Como se observa, la DQO de la filtración en el laboratorio es igual a la DQO soluble del agua de entrada, mientras que la DQO del permeado del módulo de filtración es ligeramente menor. Esto implica que durante la ultrafiltración en el módulo de membranas tienen lugar diferentes fenómenos, como el desarrollo de una torta filtrante sobre la superficie de las membranas, que no se pueden reproducir en una filtración en laboratorio.

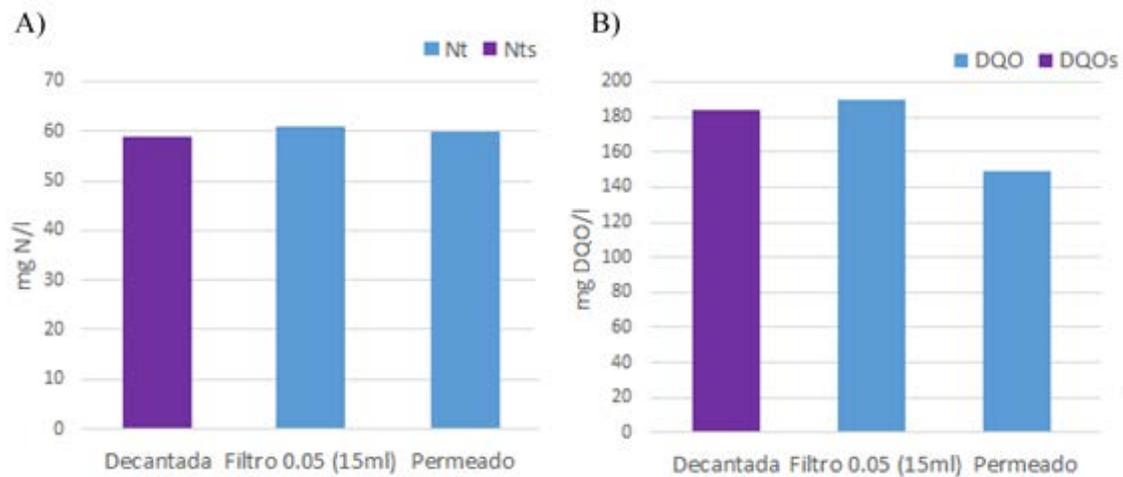


Figura 22. Nitrógeno soluble a la entrada y total en los permeados (A). DQO soluble a la entrada y total en los permeados (B).

5.2 Ensayos preconcentración materia orgánica

Una vez conocida la calidad del permeado del proceso de filtración para una baja concentración de sólidos suspendidos, se quiso conocer en qué medida la concentración de sólidos suspendidos (entre otros parámetros de operación) influyen en la calidad del permeado obtenido. Para poder trabajar a una concentración superior a la del agua de entrada se necesitó concentrar previamente el agua residual. Para elevar la concentración del agua residual se llevó inicialmente una fase de concentración donde el rechazo es devuelto al tanque de alimentación del módulo de filtración, mientras el permeado es desechado del sistema.

El total de ensayos se dividen en 3 grupos atendiendo a la concentración de sólidos suspendidos en el tanque de alimentación al módulo de membranas y e en base al origen del agua a filtrar (decantada o sin decantar). Para grupo de ensayos se tomó un total de siete muestras de permeados. 6 de esos permeados se diferencian por los parámetros de operación (caudal de gas y flujo de permeado) y una pareja de muestras se diferencia por el momento en el que se tomó la muestra, siendo el permeado P6* el que se tomó al inicio del último periodo de filtración, mientras que el permeado 6 corresponde con el final del ciclo de filtración (Tabla 14). Para el permeado 6 los parámetros de calidad a analizar son los mismos que para el agua de entrada, ya que este permeado presenta las mejores condiciones para el desarrollo de la torta filtrante, y por lo tanto es dónde se podrán observar mejor las posibles variaciones de calidad del permeado respecto al agua de entrada. El resto de permeado han recibido una carga analítica menor, pero suficiente para poder permitir observar la influencia de los parámetros de operación modificados.

Tabla 14. Condiciones de operación de las muestras de permeado obtenido en los 3 ensayos

Q permeado / Q gas	6.9 LMH	12.0 LMH	16.2 LMH
1.25 m ³ /h	P1	P2	P3
0.5 m ³ /h	P4	P5	P6/ P6*

5.2.1 Concentración de agua decantada hasta 1.0 g SST/l

Analizando los parámetros físicos, tanto de la matriz de filtración como del permeado obtenido, se observa que sus características se han visto modificadas respecto al proceso de filtración directa de agua decantada (Tabla 15). El aspecto que más destaca es el descenso de la alcalinidad en ambas líneas de agua, mientras que el pH se ha incrementado, sobre todo en el permeado. El brusco incremento del pH puede deberse a que se trata de un sistema agitado y aireado, por lo que todo el CO₂ producido durante la actividad biológica ha sido extraído del sistema mediante *stripping*, lo cual se traduce en un descenso del pH del medio.

Tabla 15. Parámetros físicos del ensayo con agua decantada y llevada a 1.0 g SST/l

	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Alcalinidad (mg CaCO ₃ /l)	pH
<i>Agua Decantada 1.0 g/l</i>	2.31	241	8.59
<i>Permeado 6</i>	2.15	212	8.95

Como era de esperar, la concentración de nitrógeno total y nitrógeno total soluble en el permeado se presenta en las mismas concentraciones ($N_t=37.4$ mg N/l y $N_{ts}=37.1$ mg N/l) (Figura 23). Se observa que en este ensayo el amonio ($N-NH_4=26.3$ mg N/l) es insuficiente para explicar la concentración de nitrógeno soluble en el permeado. Por ello se decidió medir la concentración de nitrito y nitrato tanto en el permeado como en la matriz a filtrar. Sin embargo, la concentración de nitrógeno nítrico obtenida en ambas líneas ($N-NO_x=3$ mg N/l) tampoco puede explicar la diferencia con la fracción de nitrógeno total. Conociendo cómo se ha desarrollado el experimento, se planteó la posibilidad que durante el proceso de filtración haya tenido lugar actividad biológica autótrofa y parte del nitrógeno soluble se encuentre en la forma de nitrógeno soluble orgánico, tras la nitrificación. Atendiendo al TRH en este caso (de al menos 4 horas), sabiendo que el tanque de alimentación se encuentra a temperatura ambiente y que durante el proceso de filtración existe una fase de aireación (cuando la matriz de agua se encuentra dentro del módulo de membranas), esta hipótesis se presenta factible. Además, otros autores han reportado la misma situación, pero observando otros parámetros de calidad del permeado. Por ejemplo, Mezohegyi et al. (2012) encontró que tras 24 horas de ensayo, la DQO en la matriz de filtración se había consumido en un 50% debido a la actividad biológica y la aireación que mantiene agitadas las membranas. De manera similar, Lateef et al. (2013) observó que al trabajar con un TRH de 110 minutos, la DQO en la matriz de filtración se redujo en un 30%, independientemente del sistema de agitación de las membranas, aireación o agitación magnética.

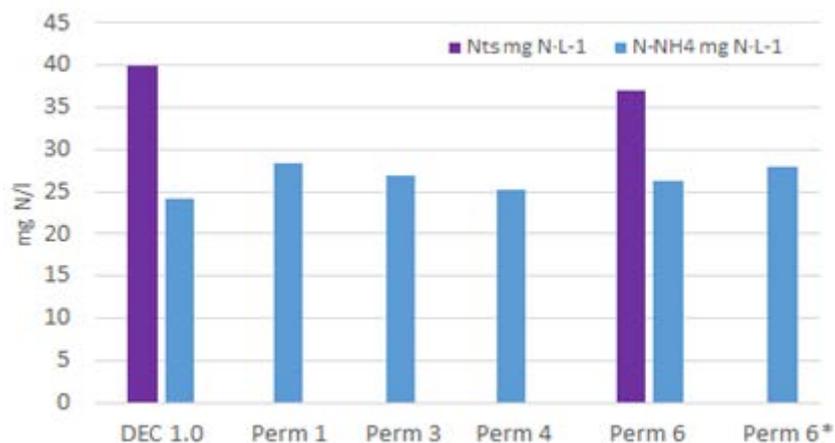


Figura 23. Formas de nitrógeno en el agua de entrada y permeados de los ensayos de con agua decantada a 1.0g SST/l

En cuanto al fósforo, se observa una drástica reducción de fósforo total y fosfato en el permeado, respecto al agua que alimenta al sistema de filtración (Figura 24). Esta amplia reducción de fósforo en el permeado no se puede atribuir a la capacidad de retención de la membrana, si no al elevado pH de trabajo en este ensayo (pH = 8.95), lo cual ha provocado que el fosfato precipite dentro del sistema de filtración. Al igual que con el amonio, no se encuentran diferencias entre las condiciones de operación, debido a que en este caso las posibles pequeñas diferencias se ven enmascaradas por otros factores con mayor intensidad, como la actividad biológica en el caso del nitrógeno y la precipitación para el fósforo.

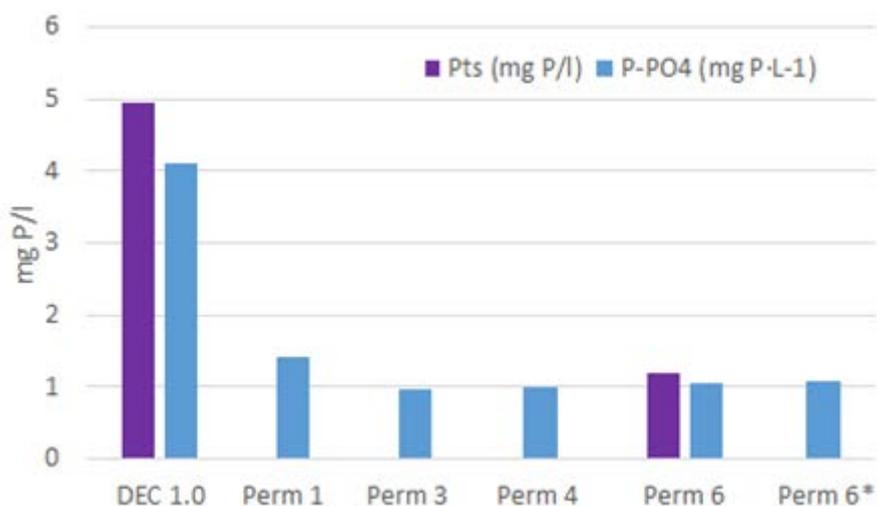


Figura 24. Formas de fósforo en el agua de entrada y permeados de los ensayos de con agua decantada a 1.0g SST/l

Si se analiza conjuntamente la DQO y la turbidez de los permeados se pueden extraer diversa información de los resultados.

En primer lugar, se observa que ni el caudal de gas ni de permeado influyen en la calidad del permeado respecto a la DQO medida (Figura 25). La presencia de la torta filtrante ha actuado de manera similar en todos los permeados obtenidos tras el ciclo de filtración, logrando retener un 40% de la DQO soluble de entrada.

En cuanto a la turbidez, al trabajar con un caudal de gas alto (1.25 m³/h), la agitación es suficiente para impedir una mayor retención de turbidez, por lo que, aunque se incremente el flujo de permeado, la turbidez no se ve alterada (Figura 26). Sin embargo, al reducir el caudal de gas a 0.5m³/h la agitación del módulo de membranas se reduce y permite observar diferencias con el flujo de permeado. A medida que el flujo de permeado es mayor, la torta filtrante que se retiene es mayor. Esto corresponde con los datos obtenidos, los cuales muestran un menor valor de turbidez a mayor flujo de permeado, para el menor caudal de gas probado.

Por otro lado, si comparamos el permeado obtenido al inicio del último ciclo de filtración (permeado 6*) con el permeado tras finalizar este ciclo (permeado 6), se observa claramente la influencia de la torta filtrante. Al inicio del ciclo de filtración, tras una etapa de contralavado, la membrana se encuentra limpia y por lo tanto la DQO en el permeado es similar a la DQO soluble de entrada, mientras que, tras una hora de filtración, cuando se ha podido desarrollar la torta filtrante, la DQO del permeado es significativamente menor respecto a la DQO soluble de entrada. Además, comparando la turbidez medida en ambas muestras, se observa como claramente la turbidez al inicio de la filtración es superior que tras una hora de ensayo.

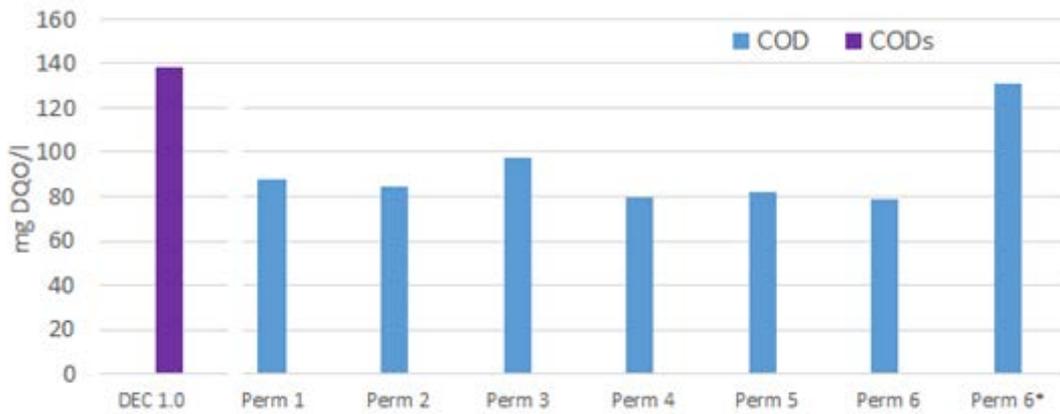


Figura 25. DQO en el agua de entrada y permeados de los ensayos de con agua decantada a 1.0g SST/l

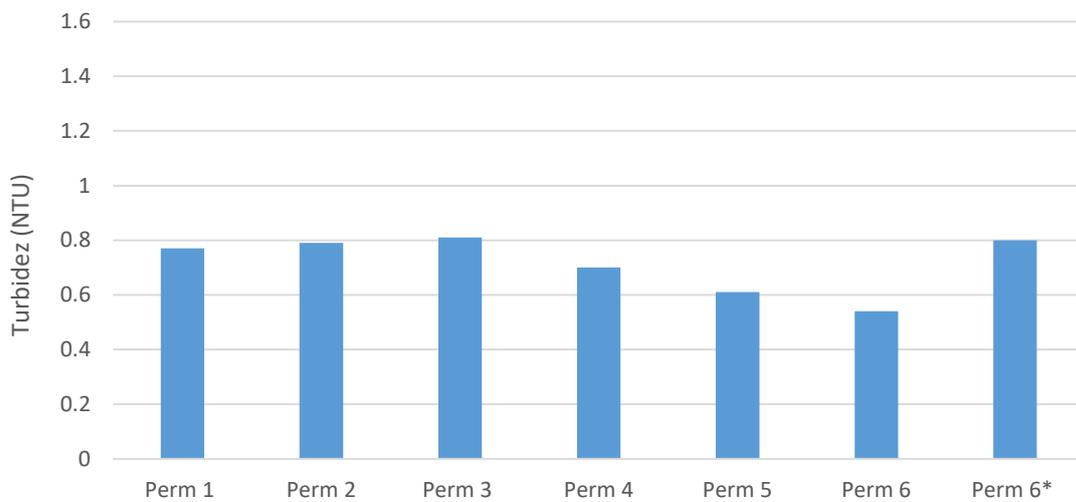


Figura 26. Turbidez en los permeados de los ensayos de con agua decantada a 1.0g SST/l

5.2.2 Concentración de agua decantada hasta 5.0 g SST/l

A diferencia del ensayo a 1.0 g SST/l a partir de agua decantada, en este ensayo el valor de pH y alcalinidad se encuentran cerca de los valores obtenidos en los estudios de filtración directa. Esto puede deberse a que para alcanzar una concentración de sólidos suspendidos de 5.0 g SST/l se requiere de un mayor aporte de agua decanta, y para evitar dilatar el ensayo en el tiempo, el aporte se tuvo que realizar de un modo más continuo. Esto favoreció un aporte más continuo de alcalinidad al agua, lo cual permitió que se controlase mejor el pH del medio (Tabla 16).

Tabla 16. Parámetros físicos del ensayo con agua decantada y llevada a 5.0 g SST/l

	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Alcalinidad (mg CaCO_3/l)	pH
<i>Agua Decantada 5.0 g/l</i>	2.31	315	8.41
<i>Permeado 6</i>	2.25	300	8.43

Durante este ensayo tampoco se observó ninguna influencia de los parámetros de operación en la concentración de amonio en el permeado (Figura 27). Sin embargo, a diferencia del anterior ensayo, en este caso la concentración de amonio explica la concentración de nitrógeno en el permeado. Además, se comprobó que la concentración conjunta de nitrito y nitrato en los permeados es inferior a 1 mg N/l, por lo que se descarta la actividad biológica autótrofa.

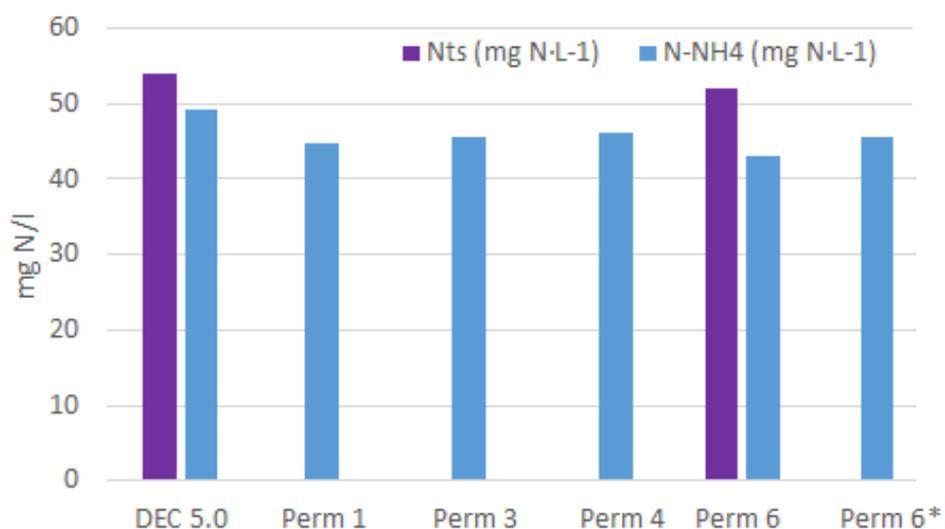


Figura 27. Formas de nitrógeno en el agua de entrada y permeados de los ensayos de con agua decantada a 5.0g SST/l

Respecto al fósforo, se observó que la concentración de fosfatos es acorde a la concentración de fósforo en el permeado (Figura 28). Por otro lado, no se observan diferencias significativas en la concentración de los fosfatos, a excepción del último permeado (P6) en el que se observa una reducción tanto del fosfato como del fósforo total soluble, posiblemente resultado de un proceso de precipitación, puesto que el pH del permeado, aunque no es tan elevado como en el primer

conjunto de ensayos, sigue siendo suficiente para permitir la precipitación del fosfato (el pH en el permeado es 8.43) a temperatura ambiente.

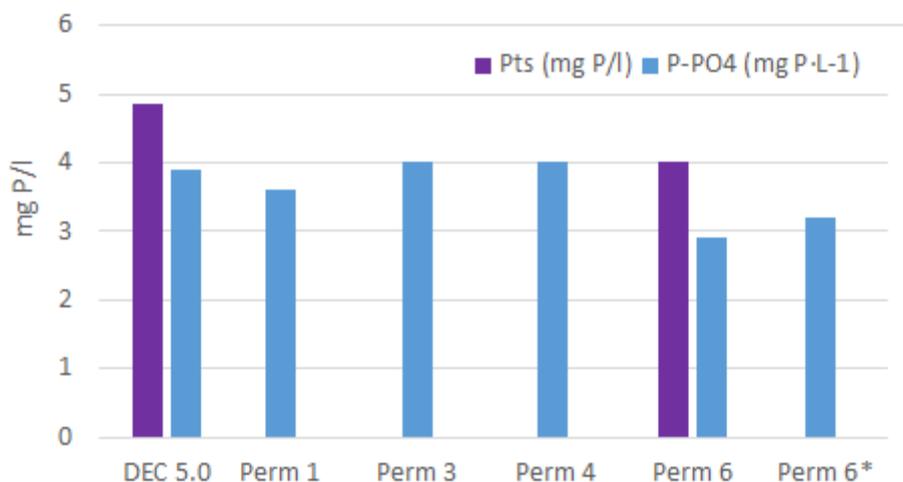


Figura 28. Formas de fósforo en el agua de entrada y permeados de los ensayos de con agua decantada a 5.0g SST/l

Al igual que durante los ensayos con agua decantada y 1.0 g SST/l, en este caso tampoco se observan diferencias en la concentración de DQO en el permeado, atendiendo a los parámetros de operación (Figura 29). También se aprecia como la DQO en los permeados es inferior a la DQO soluble del agua de entrada, por lo que al igual que en el anterior ensayo, es posible observar el efecto de la torta filtrante en la calidad del permeado.

Por otro lado, los resultados muestran como a medida que las condiciones de filtración se vuelven más desfavorables, y por ello más favorables para desarrollar una mayor torta filtrante, la turbidez en el permeado alcanza valores más bajos (Figura 30).

En este ensayo, debido a la elevada concentración de sólidos suspendidos en la matriz de filtración y bajo las condiciones más desfavorables para la filtración, el desarrollo de la torta de filtración es tan rápido que no permite observar diferencias en la concentración de DQO entre la muestra de permeado tomada al inicio del ciclo de filtración (P6*) y la muestra de permeado tomada tras una hora de filtración (P6).

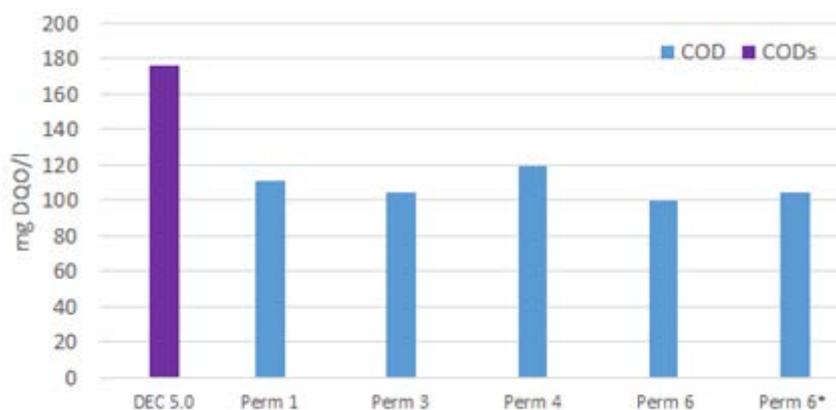


Figura 29. DQO en el agua de entrada y permeados de los ensayos de con agua decantada a 5.0g SST/l

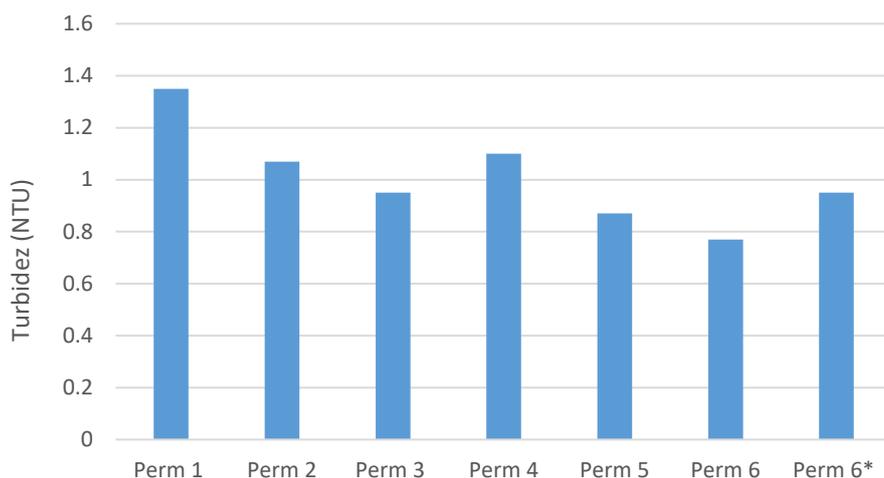


Figura 30. Turbidez en los permeados de los ensayos de con agua decantada a 5.0g SST/l

5.2.3 Concentración de agua sin decantar hasta 1.0 g SST/l

La principal diferencia entre este ensayo y los anteriores radica en los sólidos suspendidos de agua de entrada. Al trabajar en este caso con una corriente de agua sin decantar, la concentración de sólidos es notablemente superior a la concentración de las anteriores corrientes de entrada, por lo que el periodo destinado a preconcentrar la matriz de filtración hasta alcanzar una concentración de sólidos suspendidos de 1.0 g/l fue menor. Por otro lado, no solo se modifica la concentración de sólidos suspendidos, sino que también los sólidos suspendidos presentes en la corriente de agua de entrada son de un mayor tamaño. El hecho de que la corriente de entrada presente una mayor concentración de sólidos suspendidos permite por un lado que la duración del ensayo se acorte en comparación con los anteriores ensayos, pero a su vez implica que el proceso se aleje más aún de un proceso en estado continuo, al poder reducir el número de veces que es necesario aportar agua al sistema. Esto pudo ser el principal motivo por el que los resultados se ven alterados por procesos biológicos y de precipitación, al igual que el ensayo con agua decantada y llevada a 1.0 g SST/l (Tabla 17).

Tabla 17. Parámetros físicos del ensayo con agua sin decantar y llevada a 1.0 g SST/l

	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Alcalinidad (mg CaCO_3/l)	pH
<i>Agua sin decantar 1.0 g /l</i>	2.32	324	8.33
<i>Permeado 6</i>	2.24	253	8.59

Se observa que al igual que en el primer ensayo, hay una porción de nitrógeno soluble que no puede ser explicada mediante la concentración de amonio o nitrato, por lo que se puede afirmar que dicha concentración restante se debe al nitrógeno orgánico soluble, es decir, hubo actividad biológica durante el transcurso del ensayo (Figura 31). Debido a esta interferencia, no se pueden extraer conclusiones relacionadas con la filtración bajo diferentes condiciones de operación.

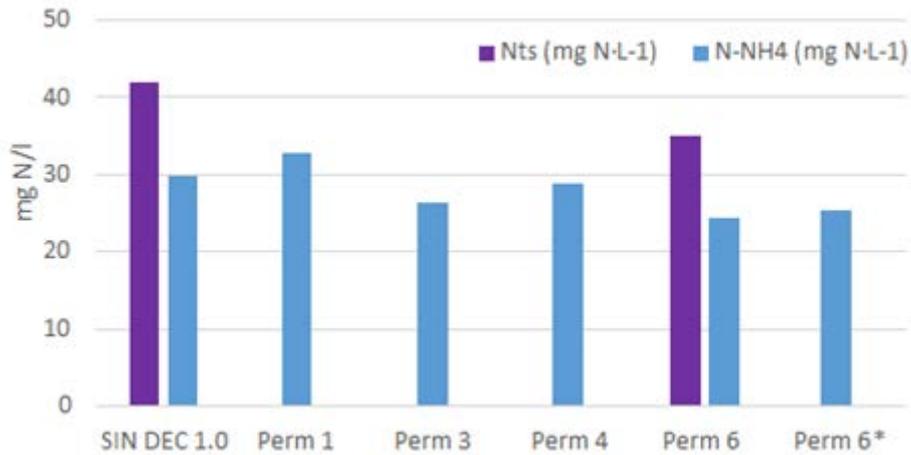


Figura 31. Formas de nitrógeno en el agua de entrada y permeados de los ensayos de con agua sin decantar a 1.0gSST/l

Se vuelve a observar como el pH ha influido la calidad del permeado al provocar la precipitación de parte de los fosfatos, tal y como ocurría en el ensayo con agua decantada llevada a 1.0 g SST/l (Figura 32).

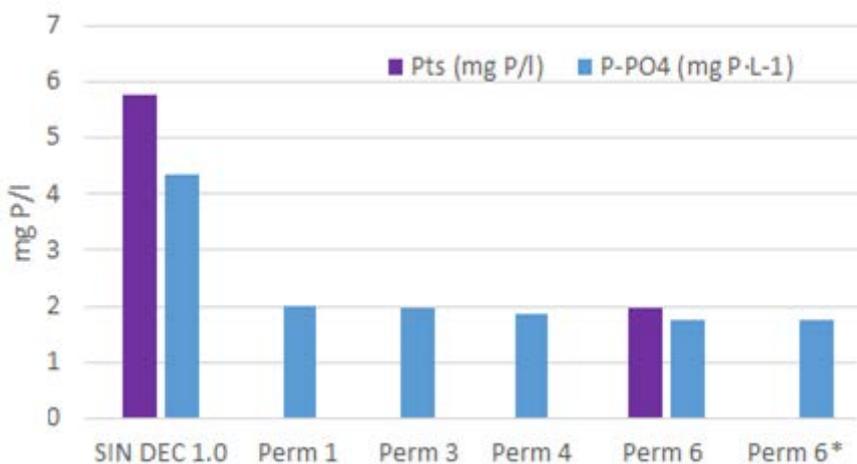


Figura 32. Formas de fósforo en el agua de entrada y permeados de los ensayos de con agua sin decantar a 1.0gSST/l

Analizando la concentración de DQO en los permeados, se observa el alto grado de degradación de la materia orgánica, pues la concentración de DQO en los permeados se sitúa en torno a 60mg/l, un valor muy bajo si tenemos en cuenta que, en el anterior ensayo, con agua decantada y llevada a 5.0 g SST/l, la concentración de DQO supera los 100 mg/l en todas las muestras (Figura 33). Respecto a la influencia de los parámetros de operación, se observa cómo ni el caudal de gas ni de flujo de permeado alteran la calidad del permeado.

Sin embargo, es posible observar como a medida que las condiciones de filtración se tornan más desfavorables, la turbidez en el permeado disminuye, alcanzando su valor mínimo en el permeado seis (P6= 0.46 NTU) (Figura 34). Además, es posible identificar el efecto de la torta filtrante entre el permeado tomado al inicio del sexto ensayo (permeado P6*) y al final del sexto ensayo (permeado P6), siendo la turbidez mayor al inicio del ensayo, cuando la membrana acaba de ser limpiada mediante un contralavado.

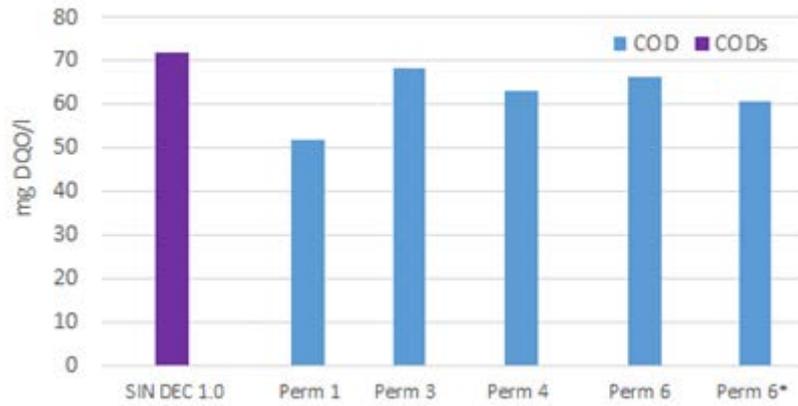


Figura 33. DQO en el agua de entrada y permeados de los ensayos de con agua sin decantar a 1.0gSST/l

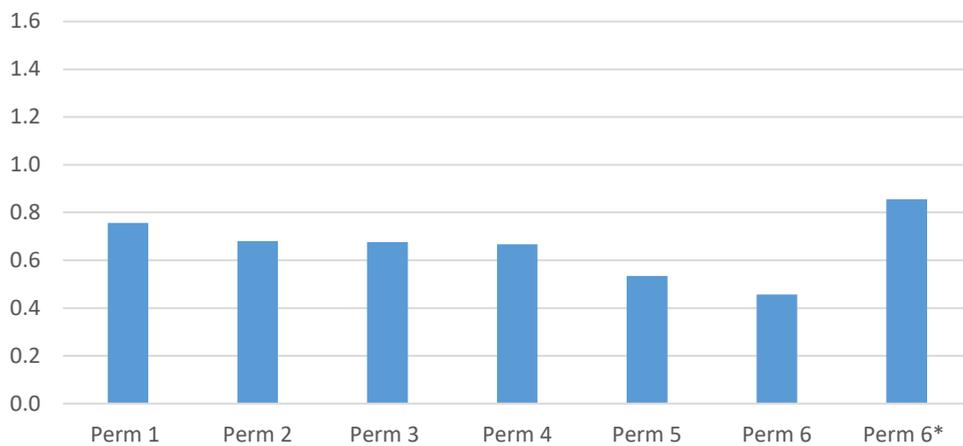


Figura 34. Turbidez en los permeados de los ensayos de con agua sin decantar a 1.0gSST/l

5.3 Tratabilidad permeado ultrafiltración

5.3.1 Simulación del tratamiento biológico del permeado en continuo

El conjunto de simulaciones realizadas en este trabajo final de máster se ha llevado a cabo empleando la misma caracterización del agua influente, tomando como datos de calidad del permeado, los obtenidos durante los ensayos de filtración de agua decantada sin concentrar (Tabla 18).

Tabla 18. Caracterización del permeado que alimenta al proceso biológico simulado

<i>Parámetro</i>	Valor	<i>Parámetro</i>	Valor
<i>DQO_{tot} (mg/l)</i>	130.0	<i>DQO_s (mg/l)</i>	130.0
<i>DBO_{lim tot} (mg/l)</i>	60.0	<i>DBO_{lim sol} (mg/l)</i>	60.0
<i>AGV (mg/l)</i>	14.1	<i>N-NH₄ (mg N/l)</i>	57.0
<i>N_t (mg N/l)</i>	61.0	<i>N_{ts} (mg N/l)</i>	61.0
<i>P-PO₄ (mg P/l)</i>	3.68	<i>P_t (mg P/l)</i>	4.39
<i>P_{ts} (mg P/l)</i>	4.39	<i>Alcalinidad (mg CaCO₃/l)</i>	447.0
<i>SS (mg/l)</i>	0.0	<i>pH</i>	7.9

Para poder simular correctamente el tratamiento del permeado ha sido necesario ajustar las constantes estequiométricas, de acuerdo a las características del permeado (Tabla 19). Cabe destacar que, debido a la ausencia de sólidos suspendidos en el permeado, las constantes estequiométricas relacionadas con la fracción suspendida toman un valor de cero.

Tabla 19. Coeficientes estequiométricos empleados en el modelo

<i>i_{NSF}</i>	0.07190	<i>i_{PSF}</i>	0.01351
<i>i_{NSI}</i>	0.01000	<i>i_{PSI}</i>	0.00000
<i>i_{NXI}</i>	0.00000	<i>i_{PXI}</i>	0.00000
<i>i_{NXS}</i>	0.00000	<i>i_{PXS}</i>	0.00000
<i>i_{ISSXI}</i>	0.00000	<i>i_{ISSXS}</i>	0.00000

En primer lugar, se simuló el tratamiento biológico del permeado siguiendo el esquema de tratamiento convencional que se aplica en la mayoría de los reactores biológicos de las depuradoras que dan servicio a poblaciones de gran tamaño (Figura 35). Para este esquema de tratamiento se empleó un TRC de 15 días, un TRH de 4.8 horas y la distribución de volumen anóxico/aerobio fue de 40%/60%. En vista de los resultados obtenidos (Tabla 20), mediante un tratamiento biológico convencional no es posible tratar el permeado de la ultrafiltración, siendo el principal inconveniente la baja relación DQO/N. Se observa como toda la materia orgánica disponible ha sido consumida para llevar a cabo la desnitrificación, pero no es suficiente para reducir la concentración de nitrógeno por debajo de límites de vertido, eliminándose tan solo un 24% del nitrógeno total. Además, debido a la distribución de volúmenes de reactores anóxico y aerobio, una gran parte de la materia orgánica generada por la lisis celular es consumida en el reactor aerobio, sin contribuir al proceso de desnitrificación.

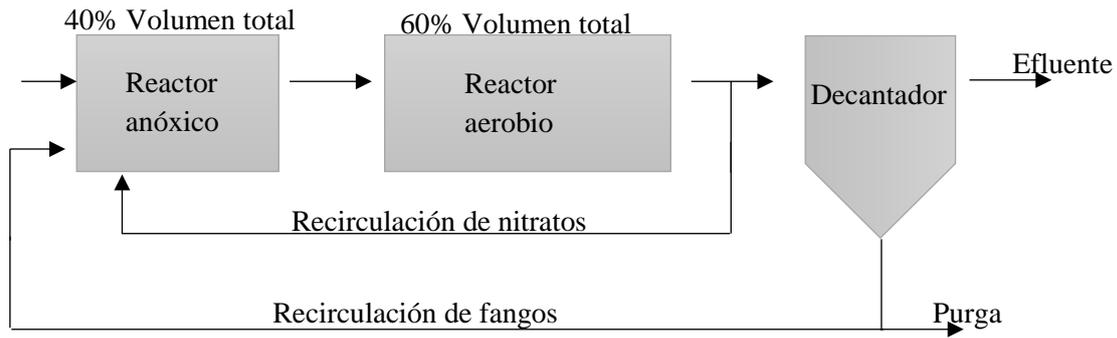


Figura 35. Esquema de tratamiento Ludzack-Ettinger modificado

Tabla 20. Simulación del proceso biológico convencional en continuo

	Entrada	Efluente
DQO_t (mg/l)	130.00	83.20
S_f (mg/l)	45.90	1.53
N_t (mg N/l)	61.00	45.79
N_{ts} (mg N/l)	61.00	45.14
S_{NH4} (mg N/l)	57.00	0.00
S_{NO2} (mg N/l)	0.00	0.01
S_{NO3} (mg N/l)	0.00	44.33

Tras comprobar la baja capacidad de un proceso convencional para el tratamiento biológico del permeado de la ultrafiltración, se han probado diferentes alternativas de tratamiento. En primer lugar, para favorecer el aporte de materia orgánica al proceso de desnitrificación, se incrementó el volumen anóxico respecto al aerobio, para que de esta manera se puede aprovechar una mayor cantidad de la materia orgánica que se genera en la lisis celular. De esta manera, el volumen del reactor anóxico pasó a ser del 60% y del reactor aerobio del 40%. El resto de parámetros de operación se mantuvieron constantes (Tabla 21)

Tabla 21. Simulación del proceso biológico incrementado el volumen anóxico

	Entrada	Efluente
DQO_t (mg/l)	130.00	80.20
S_f (mg/l)	45.90	0.34
N_t (mg N/l)	61.00	42.53
N_{ts} (mg N/l)	61.00	41.97
S_{NH_4} (mg N/l)	57.00	0.09
S_{NO_2} (mg N/l)	0.00	16.03
S_{NO_3} (mg N/l)	0.00	25.12

Se observa como al incrementar el volumen anóxico respecto al aerobio, la desnitrificación se mejora levemente. Sin embargo, esta mejora no es suficiente para ajustar la calidad del permeado a los requisitos de vertido. Observando que esta distribución de volúmenes permite mejorar la calidad del vertido, esta distribución será la que se empleará para el resto de simulaciones.

En vista de la baja eliminación de nitrógeno del esquema propuesto, se decidió realizar otra serie de cambios, atendiendo a las características del permeado. Los diferentes escenarios simulados vienen determinados por dos aspectos importantes de la calidad del permeado: la ausencia de sólidos suspendidos y la baja relación DQO/N (Tabla 18). Esto implica en primer lugar, que al emplear un agua influente exenta de sólidos, es posible trabajar con altos valores de TRC en el reactor biológico (superiores a 50 días). El hecho de trabajar con altos valores de TRC podría implicar que toda la materia orgánica termine estando disponible para los procesos biológico, es decir, tras la lisis celular la fracción debris (X_I) (Tabla 22), termine siendo degradada, aunque esta suposición tendrá que ser confirmada experimentalmente mediante el estudio de la tratabilidad del permeado y del fango activado desarrollado al alimentar un reactor biológico con el permeado de la ultrafiltración.

Tras la muerte celular las bacterias liberan al medio su contenido intracelular (materia orgánica y nutrientes) y sus componentes estructurales. Tras la lisis celular, parte de la materia orgánica que antes estaba contenida dentro de la bacteria lisada puede servir de sustrato para otras bacterias heterótrofas. Esta materia orgánica, que se encuentra en estado suspendido, es representada como X_S y es definida como materia orgánica lentamente biodegradable, ya que requiere que se hidrolice previamente para que las bacterias puedan emplear esta fuente de carbono orgánico. La otra fracción de materia orgánica que se libera tras la lisis celular está formada por elementos de lenta asimilación para los organismos heterótrofos. Por lo que cuando se trabaja con TRC convencionales, esta fuente de carbono resulta inalterada, dada su baja biodegradabilidad. Al igual que la anterior fracción, esta también se encuentra en estado suspendido. En este caso se representa como X_I y se define como materia orgánica inerte suspendida. La fracción de materia orgánica que terminará siendo X_I tras la lisis celular viene determinada por la fracción f_{XI} . Esta fracción indica el tanto por uno de materia orgánica inerte, medida como DQO, que se generará a partir de 1 mg DQO de bacteria lisada. El valor típico que se asume para la fracción f_{XI} es de

0.1, es decir, tras la lisis celular de 1mg de bacterias se obtendrá 0.9 mg de materia orgánica lentamente biodegradable (X_S) y 0.1 mg de materia orgánica inerte suspendida (X_I). El reparto de DQO de las bacterias tras su lisis queda representado en la Tabla 23, empleando como ejemplo la lisis celular de las bacterias heterótrofas.

Tabla 22. Reparto de DQO tras la lisis celular

	XH (mg/l)	XI (mg/l)	XS (mg/l)
<i>Lisis celular (XH)</i>	-1	f_{XI}	$1 - f_{XI}$

Si la configuración de tratamiento permite trabajar a un elevado TRC, es posible que todo el debrís generado en la muerte celular termina siendo biodegradable, al disponer de un mayor tiempo para asimilar la materia orgánica suspendida inerte (X_I). Esto implica en términos conceptuales que toda la materia orgánica tras la lisis celular se convierte en X_S , por lo que la fracción f_{XI} toma un valor de cero o cercano a él.

Por otro lado, debido a la falta de materia orgánica en el agua de entrada, es necesario optimizar que toda la materia orgánica generada en la lisis celular se consuma en la fase anóxica, para poder contribuir en la desnitrificación, y no en la fase aerobia. Esto se consigue otorgando un mayor volumen al reactor anóxico que al aerobio.

En el siguiente escenario simulado, se trabajó con un TRC de 50 días, asumiendo por ello un valor de f_{xi} de 0.001, es decir, se asume que toda la materia orgánica tras la lisis celular podrá ser empleada en los procesos biológicos. La distribución de volúmenes de los reactores se mantuvo en 60% para el anóxico 40% para el aerobio. (Tabla 23).

Tabla 23. Simulación proceso biológico para un TRC de 50 días

	Entrada	Efluente
DQO_t (mg/l)	130.00	80.68
S_f (mg/l)	45.90	0.19
N_t (mg N/l)	61.00	43.09
N_{ts} (mg N/l)	61.00	42.38
S_{NH4} (mg N/l)	57.00	2.67
S_{NO2} (mg N/l)	0.00	0.46
S_{NO3} (mg N/l)	0.00	38.54

Al igual que en el proceso convencional, el principal factor limitante para llevar a cabo completamente la desnitrificación es la materia orgánica presente en los reactores anóxicos. Toda la materia orgánica de entrada es consumida en los reactores anóxicos, este hecho se refleja

ateniendo a la concentración de materia orgánica soluble disponible que entra al primer reactor aerobio (la suma de las fracciones de S_a y S_f es inferior a 0.25mg DQO/l).

Otro de los escenarios contemplados consiste en alimentar el reactor biológico no solo con el permeado de la filtración, sino también con parte del agua de entrada (decantada o sin decantar), para incrementar la concentración de materia orgánica que entra al reactor biológico, respecto a la concentración de amonio. Por ello se estudió la posibilidad de alimentar el reactor biológico desde un 10% a un 20% con agua decantada, siendo el restante alimento el permeado de la filtración. Estos escenarios han sido simulados bajo un TRC de 50 días

Se observa que a medida que se incrementa la proporción de agua sin filtrar que es alimentada al reactor biológico (cuando trabaja con un TRC de 50 días), la calidad del permeado resulta mejorar, debido a que se incrementa la relación COD/N del agua alimentada al proceso biológico (Tabla 24). Aunque la mejora en el proceso de desnitrificación es importante, este escenario no permite verter el efluente en una zona sensible, debido a la alta concentración de nitrógeno a la salida. Sigue estando presente la limitación de materia orgánica para llevar a cabo el proceso de desnitrificación completamente

Tabla 24. Calidad agua de vertido en relación con la proporción de agua sin filtrar añadida al reactor biológico. Bajo un TRC de 50 días.

<i>Porcentaje de alimentación de agua decantada</i>	10%	15%	20%
<i>DQOt (mg/l)</i>	85.03	88.54	90.15
<i>S_f (mg/l)</i>	0.56	0.38	0.27
<i>N_t (mg N/l)</i>	40.98	37.35	35.21
<i>N_{ts} (mg N/l)</i>	40.02	36.17	33.91
<i>S_{NH4} (mg N/l)</i>	0.02	0.05	0.31
<i>S_{NO2} (mg N/l)</i>	0.01	0.02	0.11
<i>S_{NO3} (mg N/l)</i>	39.32	35.46	32.90

En la siguiente gráfica se muestra la concentración de nitrógeno en el efluente de los escenarios simulados a 50 días de TRC, en función del porcentaje de agua decantada sin filtrar que es añadida al reactor biológico (Figura 36). En la gráfica se observa claramente como mejora el proceso a medida que se incrementa la cantidad de agua sin filtrar añadida al proceso biológico.

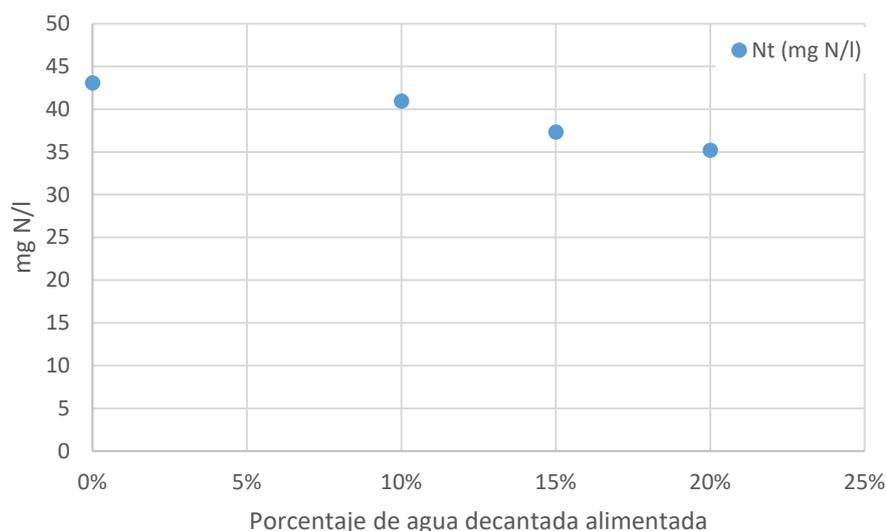


Figura 36. Concentración de nitrógeno en el efluente en función de la proporción de agua decantada alimentada

Se quiso conocer cual tiene que ser la relación DQO/N mínima en el agua de entrada, para poder eliminar el nitrógeno del agua residual por debajo de los límites establecidos para zonas sensibles. Para ello se modificó la concentración de materia orgánica fácilmente biodegradable en el agua de entrada. Se trabajó con la distribución de volúmenes anteriormente empleada (60% de volumen anóxico y 40% de volumen aerobio) y se mantuvo el TRC en 50 días y el TRH en 4.8 horas. Tras sucesivas simulaciones se alcanzó la mínima relación DQO/N que permite una adecuada desnitrificación. Elevando la concentración de la materia fácilmente biodegradable desde 45.9mg/l hasta 200 mg/l, es decir, alimentado el reactor anóxico con una relación de 4.66 mg DQO/mg N, se puede alcanzar los límites de vertido fijados para las zonas sensibles (Tabla 35).

Tabla 35. Simulación proceso biológico para un TRC de 50 días e incrementando la S_f alimentada

	Entrada	Efluente
DQO_t (mg/l)	284.1	86.16
S_f (mg/l)	200	1.66
N_t (mg N/l)	61.00	14.83
N_{ts} (mg N/l)	61.00	13.84
S_{NH_4} (mg N/l)	57.00	0.01
S_{NO_2} (mg N/l)	0.00	0.01
S_{NO_3} (mg N/l)	0.00	13.01

Se quiso conocer si los cambios en los parámetros de operación han implicado alguna mejora real en el proceso de desnitrificación. Para ello se modificó la materia orgánica fácilmente a la entrada hasta permitir que todo el nitrógeno del agua residual fuese eliminado. Una vez obtenido el ratio

DQO/N, se compararía con el obtenido por Carrera (2004) bajo un tratamiento convencional. El ratio obtenido en esta simulación fue de 5.7. Como cabe esperar, este ratio es superior al ratio de 4.2 mg DQO/mg N establecido por Carrera (2004) como la relación estequiométrica para llevar a cabo la desnitrificación, ya que ese valor está calculado en base a la reacción de desnitrificación y no contempla otros aspectos que puedan afectar al proceso. Sin embargo, el valor obtenido es inferior al ratio 6.9 mg DQO/mg N fijado por Carrera (2004) como mínima relación necesaria en condiciones reales. El hecho de que el ratio DQO/N de esta simulación sea inferior, se debe a que las condiciones de operación son significativamente diferentes a las del estudio de Carrera (2004). En primer lugar, en la simulación se ha favorecido el volumen del reactor anóxico frente al aerobio. Además, al reducir la fracción f_{XI} (hecho que se ha asumido al trabajar con un TRC de 50 días), se incrementa la cantidad de materia orgánica disponible para la desnitrificación. El conjunto de estas dos modificaciones en los parámetros de operación ha mejorado significativamente la eficacia del proceso de desnitrificación, al permitir reducir el ratio DQO/N desde 6.9 hasta

Debido a que el proceso convencional de eliminación de nitrógeno, basado en los procesos de nitrificación y desnitrificación se muestran insuficientes para eliminar completamente el nitrógeno del agua, es necesario recurrir a otros sistemas biológicos que permitan eliminar el nitrógeno del medio, con una menor demanda de carbono orgánica. La alternativa estudiada consiste en emplear un pequeño e inicial reactor biológico aerobio que sirva para degradar toda la materia orgánica de entrada seguido de una decantación. Tras la decantación, se ubica un reactor Sharon que permita oxidar parcialmente el amonio a nitrito y mantener una relación de ambos cercana a uno. Esta corriente parcialmente oxidada, es el alimento al reactor anaerobio posterior, en el cual se desarrollarán bacterias anammox, que permiten eliminar del medio el nitrógeno sin necesidad de aporte de carbono orgánico (Figura 37).

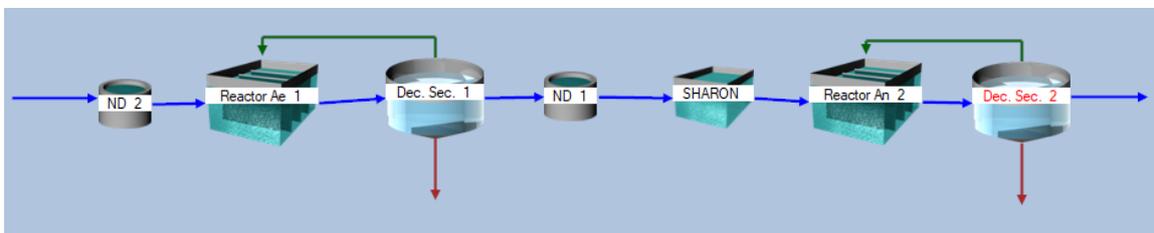


Figura 37. Esquema de tratamiento simulado como alternativa con baja demanda de carbono orgánico

Estableciendo un TRH para el reactor biológico de 1.7 horas y un TRC de 2 días (Tabla 26), es posible degradar toda la materia orgánica disponible, a la vez que se evita la oxidación completa del amonio, al evitar el desarrollo de las bacterias amoniooxidantes. Reduciendo en el reactor biológico la concentración de S_f en un 87%, mientras que la concentración de amonio es la misma que la entrada.

Tabla 26. Configuración de los parámetros de operación para el esquema de tratamiento SHARON-Anammox

Reactor	Parámetro	Valor
Reactor biológico	TRH	1.7 horas
	TRC	2 días
	O.D.	2 mg /l
Reactor SHARON	TRH	1 día
	Temperatura	35 ° C
	O.D.	2.17 mg /l
Reactor Anammox	TRC	20 días
	TRH	3.6 horas

El reactor Sharon se mantuvo a una temperatura de 35°C y una concentración de oxígeno disuelto de 2.17 mg/l, lo cual implica una relación Oxígeno disuelto/ nitrógeno de 0.038 mg/l. Este valor OD/N es inferior a 0.35 mg O₂/ mg N-NH₄, valor que según Bartrolí *et al.* (2010), si se supera provoca la completa oxidación del amonio a nitrato. Sin embargo, con esta configuración se consigue que el reactor anaerobio se alimente con una relación NO₂/NH₄ de 1.17 mg N-NO₂/mg N-NH₄ (siendo la concentración de S_{NO2} de 31.35 mg N/l y de S_{NH4} de 26.68 mg N/l). El reactor anaerobio, donde tendrá lugar la actividad anammox fue diseñado con un TRH de 3.6 horas y TRC de 20 días. Tras la simulación se observa como esta configuración es capaz de eliminar de manera satisfactoriamente el nitrógeno presente en la línea de agua (Tabla 27).

Tabla 27. Resultado de la simulación de un proceso SHARON-Anammox

	Entrada	Efluente
<i>DQOt (mg/l)</i>	130.00	101.0
<i>S_f (mg/l)</i>	45.90	2.3
<i>N_t (mg N/l)</i>	61.00	3.02
<i>N_{ts} (mg N/l)</i>	61.00	1.56
<i>S_{NH4} (mg N/l)</i>	57.00	0.12
<i>S_{NO2} (mg N/l)</i>	0.00	0.05
<i>S_{NO3} (mg N/l)</i>	0.00	0.97

Se observa como a diferencia del resto de escenarios simulados, bajo esta configuración es posible eliminar el nitrógeno del agua residual por debajo de los límites de vertido fijado para zonas sensibles. Debido a que las bacterias anammox no necesitan carbono orgánico para retirar el nitrógeno del agua, es posible alcanzar bajos valores de nitrógeno en el efluente. Si la concentración de materia orgánica en el permeado cumple los requisitos de vertido, no es necesario la aplicación del reactor aerobio, pues su única finalidad es ajustar la DQO a los requisitos de vertido.

A continuación, se resume en una tabla la calidad del efluente de los diferentes escenarios simulados (Tabla 28)

Tabla 28. Calidad del efluente de los diferentes escenarios simulados

	Convencional	TRC 50 d				SHARON-Anammox
		0% agua decantada	10% agua decantada	15% agua decantada	20% agua decantada	
DQO_t (mg/l)	81.37	80.68	85.03	88.54	90.17	101.0
S_f (mg/l)	1.46	0.19	0.56	0.38	0.27	2.3
N_t (mg N/l)	46.47	43.09	40.98	37.35	35.20	3.02
N_{ts} (mg N/l)	45.91	42.38	40.02	36.17	33.9	1.56
S_{NH_4} (mg N/l)	0.00	2.67	0.02	0.05	0.33	0.12
S_{NO_2} (mg N/l)	0.09	0.46	0.01	0.02	0.11	0.05
S_{NO_3} (mg N/l)	45.02	38.54	39.32	35.46	32.88	0.97

5.3.2 Simulación reactor SBR

En todas las simulaciones se ha empleado la misma caracterización del permeado (Tabla 18), como corriente de alimento del reactor. En un grupo de simulaciones se ha querido comprobar cómo se modificaría el rendimiento del reactor si la primera etapa de llenado se realizase con agua decantada (sin filtrar) (la caracterización del agua decantada que se ha empleado para la modelación se encuentra en la Tabla 29 y en la Tabla 30 los coeficientes estequiométricos). En todas las simulaciones se ha partido de los mismos valores semilla para el fango inicial del reactor. Tras simular suficientes ciclos de operación se ha conseguido llevar el proceso a un estado estacionario, en el cual se han tomado los datos del efluente, como la calidad del agua tras el tratamiento en el reactor SBR (Figura 38).

Tabla 29. Caracterización del agua decantada que alimenta al reactor SBR

<i>Parámetro</i>	Valor	<i>Parámetro</i>	Valor
<i>DQO_{tot} (mg/l)</i>	320.3	<i>DQO_s (mg/l)</i>	150.0
<i>DBO_{lim tot} (mg/l)</i>	160.0	<i>DBO_{lim sol} (mg/l)</i>	80.0
<i>AGV (mg/l)</i>	14.1	<i>N-NH₄ (mg N/l)</i>	59.0
<i>N_t (mg N/l)</i>	67.0	<i>N_{ts} (mg N/l)</i>	60.0
<i>SS (mg/l)</i>	84.0	<i>%SSV</i>	65%

Tabla 30. Coeficientes estequiométricos calculados para el agua que alimenta al reactor SBR

<i>i_{NSF}</i>	0.01417	<i>i_{NSI}</i>	0.00094
<i>i_{PSF}</i>	0.01115	<i>i_{PSI}</i>	0.00000
<i>i_{SSTXS}</i>	0.00000	<i>i_{SSTXI}</i>	0.00000

Las simulaciones se han llevado a cabo para diferentes valores de TRC, partiendo desde valores normales en un proceso convencional, hasta alcanzar elevados valores (el máximo TRC probado fueron 60 días). Al igual que para el estudio del estado estacionario, al incrementar notablemente el TRC, es supuesto que toda la materia orgánica presente en el agua y originada mediante la lisis celular, estará disponible para los procesos biológicos, por lo que el valor de F_{XI} se redujo a 0.

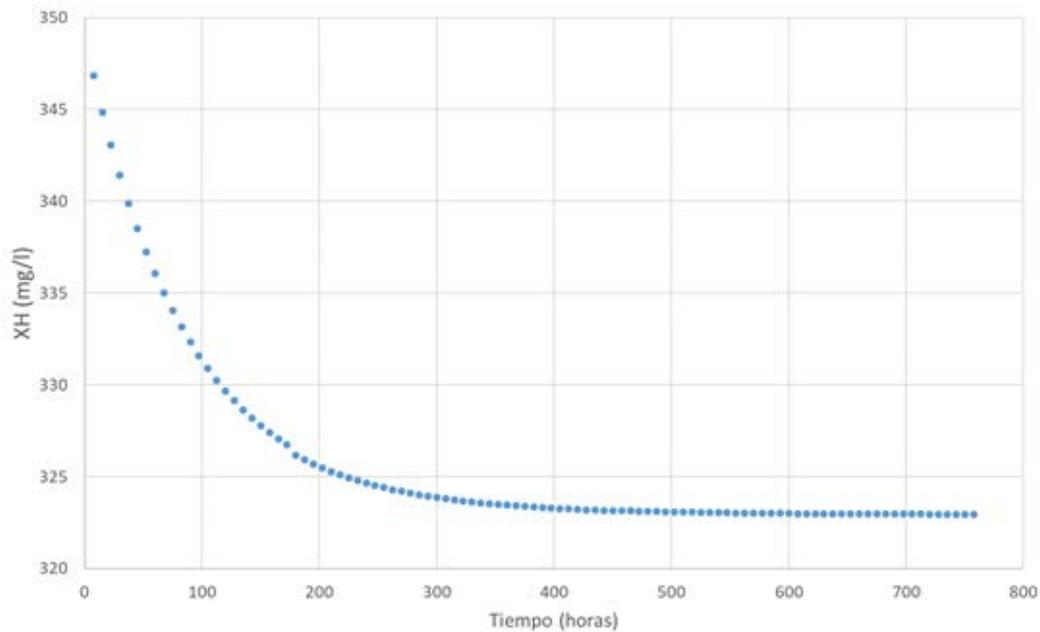


Figura 38. Evolución de la simulación del ciclo de operación hasta alcanzar el estado estacionario

El comportamiento del reactor SBR fue similar para los distintos TRC estudiados (Figura 39). Durante la fase anóxica el amonio no es consumido, por lo que su concentración se ve ligeramente incrementada debido al aporte de amonio por lisis celular. En la fase aerobia el amonio es oxidado por las bacterias autótrofas a nitrito y después a nitrato. La nitrificación es completa, siendo el nitrato la principal forma de nitrógeno al término de la fase aerobia. Debido a que el reactor se alimenta al inicio de la fase anóxica, la concentración de amonio incrementa en este momento, debido al aporte externo de amonio. Tras cada alimentación, el reactor SBR presenta un mayor volumen, por lo que la concentración de amonio al inicio de la fase anóxica es menor, debido al efecto de dilución. Se pueden observar dos pendientes de consumo de nitrato durante la fase anóxica. La primera pendiente, la más pronunciada, se debe fundamentalmente al consumo de la materia orgánica aportada con el alimento de entrada. Una vez consumida toda la materia orgánica del permeado, la única materia orgánica disponible proviene de la lisis celular. La desnitrificación debida al consumo de la materia orgánica que proviene de la lisis celular está representada por la segunda pendiente de consumo de nitratos. Debido a que la materia orgánica presente en el permeado es insuficiente para lograr una completa eliminación de nitrógeno, la reducción de nitrógeno total durante el proceso es de 25%, siendo la concentración de salida de 48 mg N/l, principalmente bajo la forma de nitrato. Se observa que el comportamiento del reactor SBR se puede asimilar al comportamiento del reactor biológico convencional simulado en DESASS, al presentar una eficacia de eliminación de nitrógeno cercana y ser el nitrato la principal forma de nitrógeno a la salida.

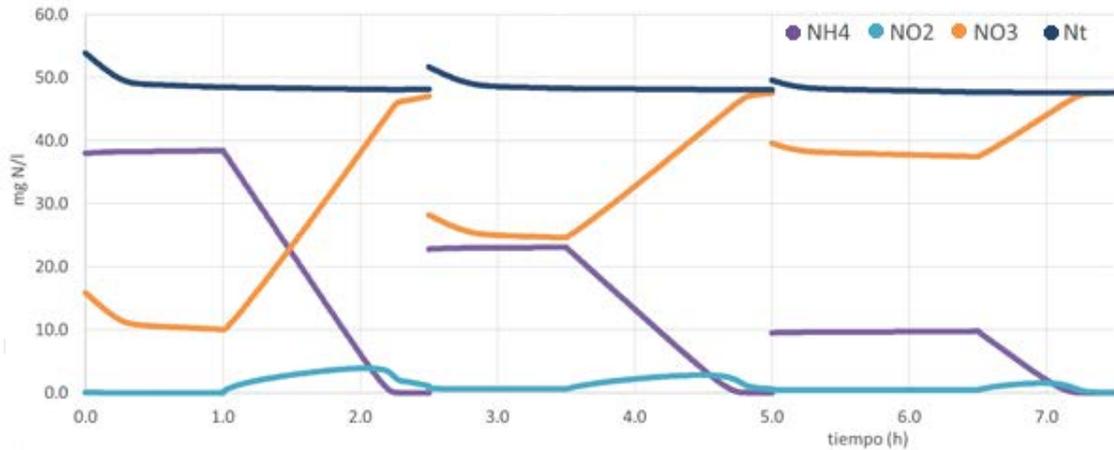


Figura 39. Evolución de las formas de nitrógeno en el reactor SBR trabajando con un TRC de 7 días.

Al igual que ocurre con el proceso simulado en continuo mediante en DESASS, la concentración de bacterias que participan en los procesos biológicos no es elevada. Además, el proceso de dilución provocado por las sucesivas alimentaciones al reactor determina que la concentración de sólidos suspendidos y bacterias heterótrofas sea de en torno 680 mg SST/l y 610 mg DQO/l al inicio del ciclo, mientras que una vez que se ha llenado el reactor SBR estas concentraciones se reducen a 350 mg SST/l y 315mg DQO/l, respectivamente.

A medida que se incrementa el TRC la concentración de nitrógeno total a la salida se ve reducida ligeramente. Sin embargo, por encima de 20 días la reducción de nitrógeno total es mínima, alcanzando un estado casi estacionario (Figura 40). El comportamiento de NH₄ y NO₃ de salida es similar al del nitrógeno total, cuánto mayor es el TRC, mayor es la predominancia de la forma NO₃ sobre el NH₄ a la salida del reactor (Figura 41). En este caso, a partir de 12 días de TRC todo el nitrógeno de salida se encuentra bajo la forma NO₃. Al incrementar el TRC por encima de 30 días y reducir la fracción inerte generada tras la lisis celular (f_{xi}), la concentración de nitrógeno total de salida mejora ligeramente (para TRC de 31 días, la concentración de Nt fue de 45.6 mg N/l). Sin embargo, a mayores TRC la mejora en la reducción de nitrógeno total es reducida (para TRC de 60 días, la concentración de Nt fue de 45.4 mg N/l). El incremento en la reducción de nitrógeno en los ensayos a elevados TRC se debe a que, al reducir la fracción inerte generada tras la lisis celular, existe más materia orgánica disponible para la desnitrificación.

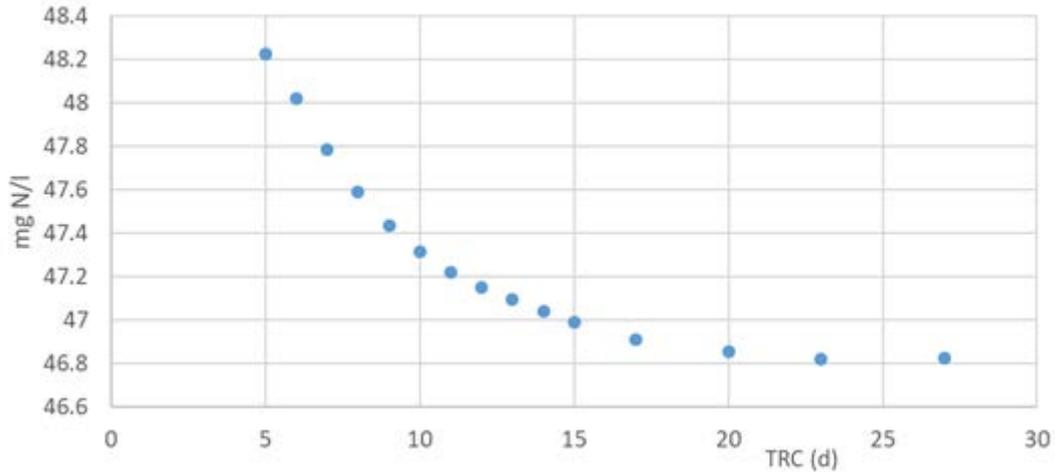


Figura 40. Concentración de Nt a la salida del reactor SBR en función del TRC simulado

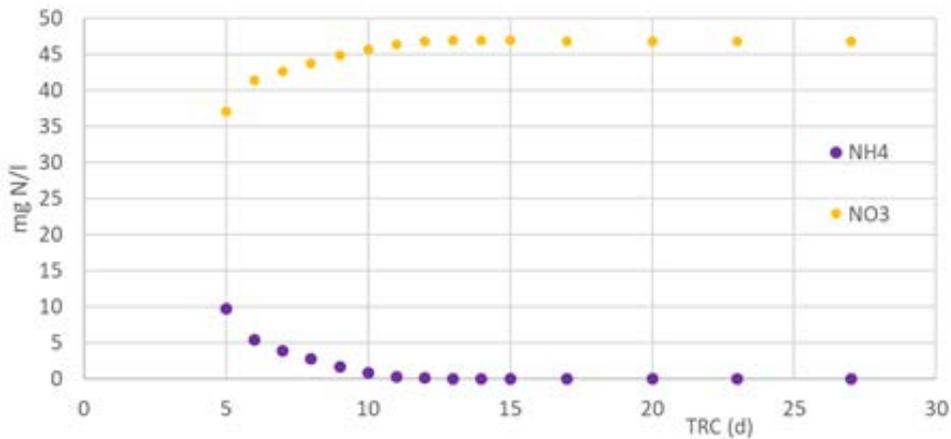


Figura 41. Concentración de NH4 y NO3 a la salida del reactor SBR en función del TRC simulado

Se simuló el reactor SBR alimentando de una forma más continua (0.5 litros cada 45 minutos), alcanzando a las 7 horas y media el volumen total fijado de 6 litros. Al alimentar de una forma más continua se consigue mitigar el efecto de la dilución en la cinética de los procesos biológicos, puesto que el volumen alimentado es 0.5 litros en vez de 2 litros, como en las anteriores simulaciones (Figura 42). Esto provoca que al principio del ciclo la concentración de sólidos suspendidos en el reactor sea de 1350 mg SST/l y la concentración de bacterias heterótrofas de 1230 mg DQO/l, mientras que, al finalizar, como la dilución final es igual que en el anterior conjunto de simulaciones, las concentraciones son similares, 350 mg SST/l y 320 mg DQO/l, respectivamente. Debido a la mayor concentración de bacterias en las primeras etapas del ciclo, las cinéticas de los procesos biológicos se ven incrementados, entre ellos la lisis celular. Al incrementar la velocidad de lisis celular, se incrementa la cantidad de materia orgánica disponible para la desnitrificación durante la fase anóxica. Es por ello que la reducción de nitrógeno total se ve ligeramente mejorada, siendo la concentración de nitrógeno total de salida de 46.2 mg N/l

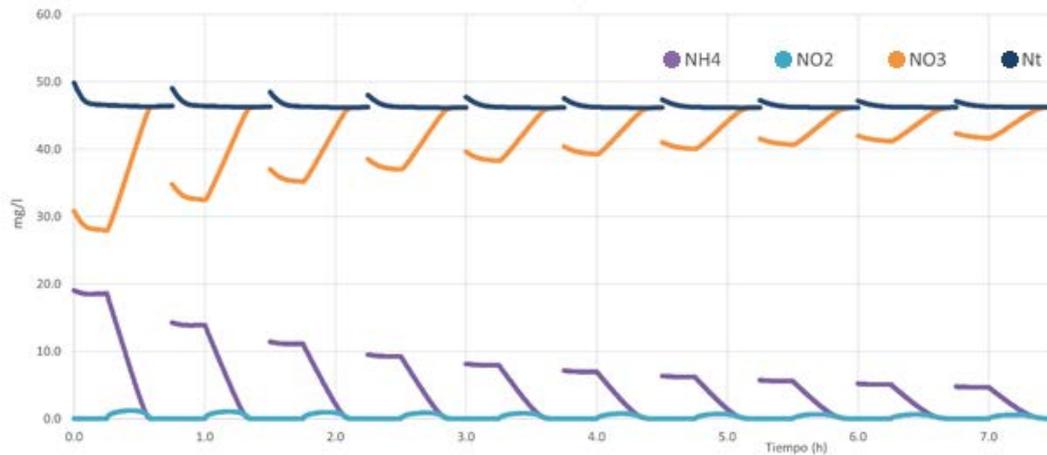


Figura 42. Evolución de las formas de nitrógeno en el reactor SBR al incluir 10 etapas de alimentación y trabajar con un TRC de 10 días.

En vista de la baja reducción de nitrógeno debido a la insuficiente concentración de materia orgánica en la línea de permeado, se estudió la posibilidad de alimentar el reactor SBR tanto con el permeado como con agua sin decantar, para incrementar la materia orgánica disponible (Figura 43). Se alimentó el reactor SBR con agua decantada sin filtrar durante la segunda y tercera etapa de llenado, es decir, un total de 3 L. Mientras que el permeado tan solo se alimentó durante la primera etapa de llenado (2 L). Debido a que el agua decantada presenta la misma concentración de amonio, pero mayor concentración de materia orgánica, se mejora el proceso de desnitrificación. Por ello la concentración de nitrógeno total de salida es de 38.2 mg N/l. Además, esta corriente de agua favorece el desarrollo de bacterias debido a la fracción suspendida, siendo en este caso la concentración de bacterias heterótrofas al finalizar el ciclo de 690 mg DQO/l. Tal y como se explicó anteriormente, el incremento en la concentración de bacterias favorece la materia orgánica disponible para la desnitrificación, mejorando el proceso biológico.

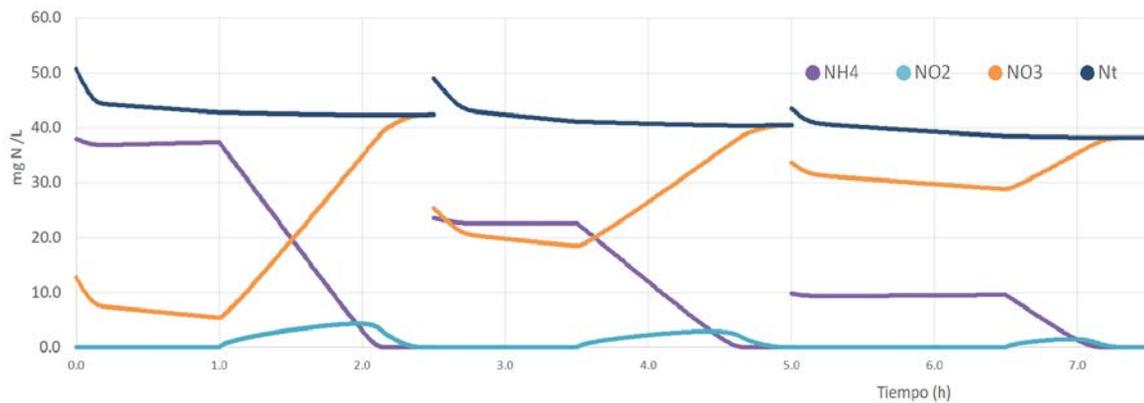


Figura 43. Evolución de las formas de nitrógeno en el reactor SBR al incluir una etapa de alimentación con agua decantada

6. Conclusiones

6.1 Ensayos de filtración con agua decantada

La calidad en cuanto al nitrógeno y fósforo en el permeado viene determinada por la concentración de amonio y fosfato a la entrada, al ser sustancias solubles capaces de atravesar la membrana. Tan solo se retienen las formas de nitrógeno y fosforo particulado que no hayan sido eliminadas durante el pretratamiento. Esta retención es independiente de la presencia o no de la torta filtrante.

Se observa que la DQO del permeado es siempre como máximo la DQO soluble de entrada, al retenerse completamente toda la DQO particulada. Sin embargo, dependiendo de las condiciones de operación, es posible que se desarrolle una torta filtrante, la cual mejora el rendimiento de retención de DQO, provocando que la DQO en el permeado sea inferior a la DQO soluble de entrada.

Para el correcto desarrollo de la torta filtrante es necesario que se cumplan ciertos criterios de operación, como por ejemplo un adecuado nivel de sólidos suspendidos en la matriz a filtrar o superar un cierto nivel de flujo de permeado, que permita que la velocidad de deposición de sólidos suspendidos y coloides sobre la membrana, sea mayor a la velocidad de eliminación de estos.

La calidad del permeado obtenido está caracterizada por su alta concentración en nitrógeno (presenta la misma concentración de amonio que a la entrada) y la baja concentración de DQO, al ser la misma que la DQO soluble a la entrada, o inferior. La combinación de estos dos aspectos dificulta el tratamiento biológico posterior al limitar el proceso de desnitrificación, el cual requiere de materia orgánica para poder eliminar el nitrato del agua. Esta característica será determinante a la hora de proponer un tratamiento biológico adecuado a la calidad de este permeado.

Por último, cabe destacar que no es factible llevar a cabo el proceso de filtración en laboratorio, mediante filtros de laboratorio. El hecho de que durante la filtración en un módulo de membranas tengan lugar diferentes fenómenos que no pueden reproducirse en la filtración en laboratorio, imposibilita el desarrollo de futuros estudios, o al menos el desarrollo de estudios previos, en el laboratorio, siendo necesario llevar a cabo cualquier trabajo, relacionado con la calidad del permeado obtenido en la filtración, a través del módulo de membranas disponible.

6.2 Ensayos preconcentración materia orgánica

Con el conjunto de ensayos realizados con agua decantada o sin decantar, llevadas a una concentración de sólidos suspendidos de 1.0 o 5.0 g SST/l se han podido extraer una serie de conclusiones. En primer lugar, los nutrientes (N-NH_4 y P-PO_4) no se ven alterados por las condiciones de operación de la filtración, pues son sustancias solubles que no se ven retenidas en la membrana bajo ninguna configuración estudiada. Esto implica que la calidad del permeado en materia de nutrientes, depende del agua de entrada al sistema de filtración. De una manera similar, tampoco se ha encontrado relación de la DQO del permeado con las condiciones de filtración,

pues en todos los ensayos donde no ha habido una alta actividad biológica, se ha conseguido una alta retención de DQO, siendo incluso la DQO del permeado menor que la DQO soluble del agua de entrada debido a la torta generada.

Sin embargo, sí que se ha constatado una clara relación del caudal de gas y caudal de permeado con la turbidez en las muestras. La relación observada es acorde a la teoría del desarrollo de la torta filtrante, pues a medida que las condiciones de filtración se vuelven más desfavorables (menor caudal de gas y mayor flujo de permeado), la turbidez del permeado es menor.

Se pudo comprobar el efecto que presenta el desarrollo de la torta filtrante en la DQO del permeado. Tras limpiar la membrana con un contralavado, la DQO del permeado era similar a la DQO soluble del agua de entrada, mientras que la DQO en la muestra obtenida tras una hora de ensayo era significativamente menor. También se pudo conocer que la velocidad de desarrollo de la torta de filtración es directamente proporcional a la concentración de sólidos suspendidos en la matriz de agua a filtrar

Por último, el procedimiento experimental de este conjunto de ensayos ha propiciado la actividad biológica dentro del sistema de filtración, así como la precipitación de fosfatos. Por ello no se ha podido estudiar con claridad la influencia de los parámetros de operación, bajo algunas variables de estudio. Eso ha provocado que la comparación entre ensayos (con diferente concentración de sólidos suspendidos u origen de agua a preconcentrar) se haya visto limitada, al no haberse desarrollado totalmente en las mismas condiciones.

6.3 Tratabilidad permeado ultrafiltración

Mediante la simulación en DESASS del tratamiento del permeado obtenido se ha comprobado la baja eficacia de un proceso biológico convencional como etapa de post-tratamiento. En un proceso convencional la mayor parte del volumen del reactor biológico está destinado a la fase aerobia, para poder degradar la materia orgánica presente en el agua residual y oxidar el amonio a nitrato. Debido a que el permeado de ultrafiltración presenta una elevada concentración de nitrógeno y baja concentración de materia orgánica (la relación DQO/N es inferior a 3.2), al favorecer la oxidación de la materia orgánica, se limita aún más desnitrificación. Por lo que el esquema de post-tratamiento que se plantee requiere que favorezca la desnitrificación, es decir, la etapa anóxica.

De entre los escenarios simulados, se observa como al trabajar con un TRC de 50 días el proceso de desnitrificación mejora. Esto se debe a que al trabajar con un TRC tan elevado se asume que toda la materia orgánica tras la lisis celular estará disponible para los procesos biológicos, por lo que se incrementa la materia orgánica disponible para el proceso de desnitrificación. También se comprobó que añadir agua decantada sin filtrar mejora el proceso de desnitrificación, siendo mayor la mejora a medida que se incrementa la proporción de agua decantada alimentada, respecto al permeado alimentado. Sin embargo, aunque estos escenarios incrementar la cantidad de materia orgánica disponible, no es posible alcanzar los requisitos de vertido para zonas sensibles.

La simulación del proceso SHARON-Anammox ofreció los mejores resultados, de entre todos los escenarios simulados. El principal motivo se debe a la nula dependencia de carbono orgánico de los procesos implicados, por lo que la relación DQO/N no influye en estos procesos. Mediante

este esquema de tratamiento se logró alcanzar una concentración de nitrógeno a la salida de 3.02 mg N/L. Además, el esquema de tratamiento SHARON-Anammox se puede complementar con un tratamiento biológico previo que se encargue de la eliminación de materia orgánica, sin influir sobre el proceso de eliminación de nitrógeno.

Durante la simulación del proceso biológico en un reactor SBR se observó también la misma limitación de la desnitrificación por la insuficiente materia orgánica, llegando a obtener una concentración de nitrógeno en el efluente similar a la obtenida en la simulación del proceso biológico convencional. La desnitrificación por la materia orgánica presente en el permeado tiene lugar en los primeros momentos de la etapa anóxica, una vez consumida toda la materia orgánica de entrada, la desnitrificación solo tiene lugar con la materia orgánica aportada por la lisis celular.

De manera similar a las simulaciones en DESASS, el proceso mejoró al incrementar el TRC y asumir que toda la materia orgánica en el reactor está disponible para las bacterias heterótrofas. También tiene gran influencia la baja concentración de bacterias en el reactor. Además, al llevarse a cabo la alimentación de manera secuenciada, al final de la simulación la concentración de bacterias es menor que al principio, debido al efecto de dilución. Es por ello, que si se realiza la alimentación de una forma más continuada se puede amortiguar el efecto de la dilución en las primeras etapas de llenado, mejorando la cinética de los procesos, incluyendo la lisis celular, la cual supone un aporte de materia orgánica al proceso.

A medida que se incrementa el TRC de estudio, la eficacia del proceso de desnitrificación mejora, hasta alcanzar un valor de nitrógeno total a la salida de 46.8 mg N/l, a partir del cual el proceso no mejora. También se observa que a mayores valores de TRC, la concentración de NO_3 respecto al NH_4 se vuelve más predominante.

7. Bibliografía

- Abdessemed, D., and G. Nezzal. 2002. "Treatment of Primary Effluent by Coagulation-Adsorption-Ultrafiltration for Reuse." *Desalination* 152(1–3): 367–73.
- Ahn, Kyu Hong, and Kyung Guen Song. 2000. "Application of Microfiltration with a Novel Fouling Control Method for Reuse of Wastewater from a Large-Scale Resort Complex." *Desalination* 129(3): 207–16.
- Al-Malack, Muhammad H., and G.K. Anderson. 1997. "Use of Crossflow Microfiltration in Wastewater Treatment." *Water Research* 31(12): 3064–72.
- APHA AWWA WPCF. 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Centennial. Washington, DC: American Public Health Association.
- Aquino, Sérgio F, Alan Y Hu, Aurangzeb Akram, and David C Stuckey. 2006. "Characterization of Dissolved Compounds in Submerged Anaerobic Membrane Bioreactors (SAMBRs)." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 81(12): 1894–1904.
- Bacchin, P et al. 2002. "A Unifying Model for Concentration Polarization, Gel-Layer Formation and Particle Deposition in Cross-Flow Membrane Filtration of Colloidal Suspensions." *Chemical Engineering Science* 57(1): 77–91.
- Barat, R. et al. 2013. "Biological Nutrient Removal Model No. 2 (BNRM2): A General Model for Wastewater Treatment Plants." *Water Science & Technology* 67(7): 1481.
- Bartrolí, Albert, Julio Pérez, and Julián Carrera. 2010. "Applying Ratio Control in a Continuous Granular Reactor to Achieve Full Nitritation under Stable Operating Conditions." *Environmental Science & Technology* 44(23): 8930–35.
- Borea, Laura et al. 2018. "Wastewater Treatment by Membrane Ultrafiltration Enhanced with Ultrasound: Effect of Membrane Flux and Ultrasonic Frequency." *Ultrasonics* 83: 42–47.
- Carrera, Julián., Francisco Javier, Lafuente Sancho, and Teresa, Vicent i Huguet. 2004. *Eliminación Biológica de Nitrógeno En Un Efluente Con Alta Carga Estudio de Los Parámetros Del Proceso y Diseño de Una Depuradora Industrial*. Universitat Autònoma de Barcelona.
- Chang, Chao H., and Oliver J. Hao. 1996. "Sequencing Batch Reactor System for Nutrient Removal: ORP and PH Profiles." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 67(1): 27–38.
- Choi, Hyeok et al. 2005. "Effect of Permeate Flux and Tangential Flow on Membrane Fouling for Wastewater Treatment." *Separation and Purification Technology* 45(1): 68–78.
- Dapena-Mora, Ana. 2007. "Wastewater Treatment by Anammox Process: A Short-Circuit in the Natural Nitrogen Cycle." Universidad de Santiago de Compostela.
- Delgado Diaz, Sebastián et al. 2012. "Effect of Previous Coagulation in Direct Ultrafiltration of Primary Settled Municipal Wastewater." *Desalination* 304: 41–48.
- Evides, Jan Willem Mulder et al. 2001. "Full-Scale Application of the SHARON Process for Treatment of Rejection Water of Digested Sludge Dewatering CO2SolStock View Project Nothing Special View Project Full-Scale Application of the SHARON Process for Treatment of Rejection Water of Digested Sludge Dewatering."
- Field, R.W., D. Wu, J.A. Howell, and B.B. Gupta. 1995. "Critical Flux Concept for Microfiltration Fouling." *Journal of Membrane Science* 100(3): 259–72.

- Fujioka, Takahiro, and Long D. Nghiem. 2015. "Fouling Control of a Ceramic Microfiltration Membrane for Direct Sewer Mining by Backwashing with Ozonated Water." *Separation and Purification Technology* 142: 268–73.
- Gan, Quan, and Stephen J Allen. 1999. "Crossflow Microfiltration of a Primary Sewage Effluent-Solids Retention Efficiency and Flux Enhancement." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 74(7): 693–99.
- Giménez, J.B. et al. 2011. "Experimental Study of the Anaerobic Urban Wastewater Treatment in a Submerged Hollow-Fibre Membrane Bioreactor at Pilot Scale." *Bioresource Technology* 102(19): 8799–8806.
- Gong, Hui et al. 2017. "Organics and Nitrogen Recovery from Sewage via Membrane-Based Pre-Concentration Combined with Ion Exchange Process." *Chemical Engineering Journal* 311: 13–19.
- Gong, Hui, Zhengyu Jin, Xian Wang, and Kaijun Wang. 2015. "Membrane Fouling Controlled by Coagulation/Adsorption during Direct Sewage Membrane Filtration (DSMF) for Organic Matter Concentration." *Journal of Environmental Sciences (China)* 32: 1–7.
- Henze, M., Willi Gujer, Takahashi Mino, and Mark C. M. van Loosdrecht. 2000. "Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3." *IWA Publishing*.
- Henze, Mogens et al. 1999. "Activated Sludge Model No.2D, ASM2D." *Water Science and Technology* 39(1): 165–82.
- Hey, Tobias et al. 2017. "Potential of Combining Mechanical and Physicochemical Municipal Wastewater Pre-Treatment with Direct Membrane Filtration." *Environmental Technology (United Kingdom)* 38(1): 108–15.
- Hong, Seungkwon, and Menachem Elimelech. 1997. "Chemical and Physical Aspects of Natural Organic Matter (NOM) Fouling of Nanofiltration Membranes." *Journal of Membrane Science* 132(2): 159–81.
- Imajo, U., T. Tokutomi, and K. Furukawa. 2004. "Granulation of Anammox Microorganisms in Up-Flow Reactors." *Water Science and Technology* 49(5–6): 155–64.
- Isanta, Eduardo, Clara Reino, Julián Carrera, and Julio Pérez. 2015. "Stable Partial Nitritation for Low-Strength Wastewater at Low Temperature in an Aerobic Granular Reactor." *Water Research* 80: 149–58.
- Jiménez Douglas, Emérita. 2010. "Modelación Matemática Del Proceso de Nitrificación En Dos Etapas. Desarrollo de Metodologías de Calibración Del Modelo Para Un Reactor SHARON y Un Proceso de Fangos Activados." *Unviersitat Politècnica de Valencia*.
- Jin, Zhengyu, Hui Gong, and Kaijun Wang. 2015. "Application of Hybrid Coagulation Microfiltration with Air Backflushing to Direct Sewage Concentration for Organic Matter Recovery." *Journal of Hazardous Materials* 283: 824–31.
- Kimura, Katsuki, Daisuke Honoki, and Taku Sato. 2017. "Effective Physical Cleaning and Adequate Membrane Flux for Direct Membrane Filtration (DMF) of Municipal Wastewater: Up-Concentration of Organic Matter for Efficient Energy Recovery." *Separation and Purification Technology* 181: 37–43.
- Koroleff, F. 1983. "Total and Organic Nitrogen." In *Methods of Seawater Analysis*, Verlag Chemie, Weinheim, 162–73.
- Koros, W. J., Y. H. Ma, and T. Shimidzu. 1996. "Terminology for Membranes and Membrane

- Processes (IUPAC Recommendations 1996).” *Pure and Applied Chemistry* 68(7): 1479–89.
- Kynch, G. J. 1952. “A Theory of Sedimentation.” *Transactions of the Faraday Society* 48(0): 166.
- Lateef, Shaik Khaja, Bing Zheng Soh, and Katsuki Kimura. 2013. “Direct Membrane Filtration of Municipal Wastewater with Chemically Enhanced Backwash for Recovery of Organic Matter.” *Bioresource Technology* 150: 149–55.
- Lee, Bae-Bok, Kwang-Ho Choo, Daec Chang, and Sang-June Choi. 2009. “Optimizing the Coagulant Dose to Control Membrane Fouling in Combined Coagulation/Ultrafiltration Systems for Textile Wastewater Reclamation.” *Chemical Engineering Journal* 155(1–2): 101–7.
- Lettinga, Gatze, Salih Rebac, and Grietje Zeeman. 2001. “Challenge of Psychrophilic Anaerobic Wastewater Treatment.” *Trends in Biotechnology* 19(9): 363–70.
- Lin, Hongjun et al. 2013. “A Review on Anaerobic Membrane Bioreactors: Applications, Membrane Fouling and Future Perspectives.” *Desalination* 314: 169–88.
- Lin, Ying-Feng, and Shuh-Ren Jing. 2001. “Characterization of Denitrification and Nitrification in a Step-Feed Alternating Anoxic–Oxic Sequencing Batch Reactor.” *Water Environment Research* 73(5): 526–33.
- Lojkine, M.H., R.W. Field, and J.A. Howell. 1992. “Crossflow Microfiltration of Cell Suspension: A Review of Models with Emphasis on Particle Size Effects.” *Transition Inst. Chemical Eng.* 70: 149–64.
- M, Janus, and H Van der Roest. 1997. “Don’t Reject the Idea of Treating Reject Water.” *Water Science & Technology* 37(10): 27–34.
- McCarty, Perry L., Jaeho Bae, and Jeonghwan Kim. 2011. “Domestic Wastewater Treatment as a Net Energy Producer—Can This Be Achieved?” *Environmental Science & Technology* 45(17): 7100–7106.
- Mezohegyi, G., M. R. Bilad, and Ivo F J Vankelecom. 2012. “Direct Sewage Up-Concentration by Submerged Aerated and Vibrated Membranes.” *Bioresource Technology* 118: 1–7.
- Modise, Claude M et al. 2006. “Use of Hydrophilic and Hydrophobic Microfiltration Membranes to Remove Microorganisms and Organic Pollutants from Primary Effluents.” *Water environment research : a research publication of the Water Environment Federation* 78(6): 557–64.
- Mulder, Marcel. 1996. “Preparation of Synthetic Membranes.” In *Basic Principles of Membrane Technology*, Dordrecht: Springer Netherlands, 71–156.
- Palacio, L. 1999. “Caracterización Estructural y Superficial de Membranas Microporosas. Tesis Doctoral.” Dpto. Termodinámica y Física Aplicada. Universidad de Valladolid.
- Porter, M. C. 1972. “Concentration Polarization with Membrane Ultrafiltration.” *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 11(3): 234–48.
- Ravazzini, A. M., A. F. van Nieuwenhuijzen, and J. H.M.J. van der Graaf. 2005. “Direct Ultrafiltration of Municipal Wastewater: Comparison between Filtration of Raw Sewage and Primary Clarifier Effluent.” *Desalination* 178(1–3 SPEC. ISS.): 51–62.
- Ravazzini, A.M. 2008. “Crossflow Ultrafiltration of Raw Municipal Wastewater Investigations Using PVDF Tubular Membranes. PhD Thesis.” Politecnico di Milano.

- Reino, Clara, and Julián Carrera. 2017. "Low-Strength Wastewater Treatment in an Anammox UASB Reactor: Effect of the Liquid Upflow Velocity." *Chemical Engineering Journal* 313: 217–25.
- Reino, Clara, María Eugenia Suárez-Ojeda, Julio Pérez, and Julián Carrera. 2018. "Stable Long-Term Operation of an Upflow Anammox Sludge Bed Reactor at Mainstream Conditions." *Water Research* 128: 331–40.
- Robles, A., M.V. Ruano, F. García-Usach, and J. Ferrer. 2012. "Sub-Critical Filtration Conditions of Commercial Hollow-Fibre Membranes in a Submerged Anaerobic MBR (HF-SAnMBR) System: The Effect of Gas Sparging Intensity." *Bioresource Technology* 114: 247–54.
- Robles, A., M.V. Ruano, J. Ribes, and J. Ferrer. 2013. "Factors That Affect the Permeability of Commercial Hollow-Fibre Membranes in a Submerged Anaerobic MBR (HF-SAnMBR) System." *Water Research* 47(3): 1277–88.
- Rulkens, Wim et al. 2005. "Innovative Concept for Sustainable Treatment of Municipal Wastewater." In *Proceedings of IWA Conference Wastewater Reclamation and Reuse for Sustainability*, ed. IWA Publishing. Korea.
- Sethi, Sandeep, and Graham Juby. 2002. "Microfiltration of Primary Effluent for Clarification and Microbial Removal." *Environmental Engineering Science* 19(6): 467–75.
- Strous, M, J G Kuenen, and M S Jetten. 1999. "Key Physiology of Anaerobic Ammonium Oxidation." *Applied and environmental microbiology* 65(7): 3248–50.
- Takács, I., G.G. Patry, and D. Nolasco. 1991. "A Dynamic Model of the Clarification-Thickening Process." *Water Research* 25(10): 1263–71.
- Tang, Chong-Jian et al. 2011. "Performance of High-Loaded ANAMMOX UASB Reactors Containing Granular Sludge." *Water Research* 45(1): 135–44.
- Tchobanoglous, George., Franklin L. (Franklin Louis) Burton, H. David. Stensel, and Metcalf & Eddy. 2003. *Wastewater Engineering : Treatment and Reuse*. McGraw-Hill.
- Torà, Josep A., Eduard Moliné, Julián Carrera, and Julio Pérez. 2013. "Efficient and Automated Start-up of a Pilot Reactor for Nitrification of Reject Water: From Batch Granulation to High Rate Continuous Operation." *Chemical Engineering Journal* 226: 319–25.
- van Nieuwenhuijzen, A. F., H. Evenblij, and J. H. J. M. van der Graaf. 2000. "Direct Wastewater Membrane Filtration for Advanced Particle Removal from Raw Wastewater." In *Chemical Water and Wastewater Treatment VI*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 235–44.
- Van Nieuwenhuijzen, A.F. 2002. "Scenario Studies into Advanced Particle Removal in the Physical-Chemical Pre-Treatment of Wastewater."
- Velasco, C, M Ouammou, J.I Calvo, and A Hernández. 2003. "Protein Fouling in Microfiltration: Deposition Mechanism as a Function of Pressure for Different PH." *Journal of Colloid and Interface Science* 266(1): 148–52.
- Visvanathan, C., R. Ben Aim, and K. Parameshwaran. 2000. "Membrane Separation Bioreactors for Wastewater Treatment." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 30(1): 1–48.
- Vyas, Harit K, R.J Bennett, and A.D Marshall. 2001. "Cake Resistance and Force Balance Mechanism in the Crossflow Microfiltration of Lactalbumin Particles." *Journal of Membrane Science* 192(1–2): 165–76.

- Wang, Bei, and Christopher Q. Lan. 2011. "Biomass Production and Nitrogen and Phosphorus Removal by the Green Alga *Neochloris Oleoabundans* in Simulated Wastewater and Secondary Municipal Wastewater Effluent." *Bioresource Technology* 102(10): 5639–44.
- Woods, N. C., S. M. Sock, and G. T. Daigger. 1999. "Phosphorus Recovery Technology Modeling and Feasibility Evaluation for Municipal Wastewater Treatment Plants." *Environmental Technology* 20(7): 663–79.