

Doctorado en Ingeniería del Agua y Medio Ambiente



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

D. Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente

**Recuperación de nitrógeno mediante contactores
de membrana: aplicación, modelación y control.**

TESIS DOCTORAL

Guillermo Noriega Hevia

Octubre, 2021

Directores:

Dr. Joaquín Serralta Sevilla

Dr. José Ferrer Polo

Resumen

El aumento de la población y el uso incontrolado de recursos y materias primas a escala global ha provocado una pérdida de la calidad ambiental y ha puesto de manifiesto la necesidad de un cambio de la mentalidad de la sociedad. Este cambio ha de articularse a partir de una normativa centrada en los conceptos de sostenibilidad y economía circular y a través del desarrollo e implantación de tecnologías más eficaces y respetuosas con el medio ambiente.

El campo de las aguas residuales es uno de los que presenta una mayor capacidad de desarrollo en términos de economía circular y sostenibilidad. Las aguas residuales actúan como sumideros de diferentes recursos como son la energía o los nutrientes como el nitrógeno y el fósforo. En la actualidad, el nitrógeno es eliminado del agua residual mediante tratamientos biológicos como la nitrificación-desnitrificación que, además de impedir la recuperación de este recurso, tienen un consumo energético elevado. Además, la producción industrial del nitrógeno amoniacal se centra en el proceso Haber-Bosch, el cual es también electro-intensivo. Por todo ello, la necesidad de recuperar el nitrógeno presente en el agua residual ha ido tomando fuerza en los últimos años.

Los contactores de membrana de fibra hueca son considerados como una de las tecnologías más prometedoras para la recuperación de nitrógeno. Estas membranas se caracterizan por su hidrofobicidad, lo que permite únicamente el paso de sustancias gaseosas de una corriente a otra. Esta tecnología consiste en poner en contacto una disolución rica en nitrógeno amoniacal a un pH elevado y una disolución ácida. El pH elevado hace que el amonio presente se encuentre en forma de amoniaco gas el cual es capaz de atravesar la membrana siendo capturado en la corriente ácida, normalmente de ácido sulfúrico, dando lugar a una disolución de sulfato de amonio. Esta tecnología destaca por, ser selectiva para el nitrógeno amoniacal, su bajo consumo energético y sus bajas necesidades de espacio para su implementación.

En este trabajo se realiza un estudio sobre la aplicación de los contactores de membrana de fibra hueca para la recuperación de nitrógeno en el campo de las aguas residuales, centrándose en los siguientes puntos:

- Evaluación del efecto de los principales parámetros operacionales sobre el rendimiento y la velocidad del proceso. Los parámetros en cuestión son el pH, el caudal y la temperatura de la corriente alimento, la superficie de membrana disponible y las características de las corrientes ácida y de alimentación.
- Desarrollo de un modelo matemático capaz de representar el proceso de recuperación, así como la evolución del pH durante el mismo.
- Estudio económico y ambiental de la implantación de esta tecnología a escala industrial en una depuradora.
- Desarrollo de un sistema de control para su operación en continuo.

Abstract

Population growth and the global uncontrolled use of resources have reduced environmental quality and highlighted the need for a change in society's mentality. This change should be carried out by new regulations based on the circular economy and sustainability and through the development and implementation of more efficient environmentally-friendly technologies.

Wastewater treatment appears as one of the most promising industrial fields in terms of circular economy and sustainability. Wastewater acts as a sink of energy and nutrients such as nitrogen and phosphorus, which end up in wastewater treatment plants. Nitrogen is currently removed by the aerobic biological process called nitrification-denitrification. This process avoids the possibility of recovering nitrogen and requires a high energy consumption. Furthermore, ammonia is produced by the Haber-Bosch process, which also requires a lot of energy, thus increasing the need for nitrogen recovery from wastewater.

The hollow fibre membrane contactor has appeared as a promising technology for nitrogen recovery. This hydrophobic membrane favours the passage of free ammonia gas from one side to the other without passing liquids. This technology puts a nitrogen-rich solution high pH stream in contact with an acid solution. The high pH makes ammonia appear as free ammonia gas, which is able to pass through the membrane. This free ammonia is captured by an acid solution, usually sulphuric acid, producing an ammonia sulphate solution. The main advantages of this technology are its low energy consumption, small space requirements and the fact that it is selective to ammonia.

This thesis describes an overall study of the potential of hollow fibre membrane contactor for nitrogen recovery from wastewater, for which the following aspects of the technology have been analyzed:

- Operational parameters such as pH, feed Flow rate, temperature, membrane surface and the characteristics of the feed and acid stream.
- A mathematical model able to represent pH and nitrogen evolution during the recovery process was developed.

- An economical and environmental analysis focused on the implantation of this technology in a wastewater treatment plant.
- A control system for optimizing continuous operations.

Resum

L'augment de la població i l'ús incontrolat de recursos i matèries primeres a escala global ha provocat la pèrdua de qualitat ambiental i ha posat de manifest la necessitat d'un canvi de mentalitat de la societat. Aquest canvi ha d'articular-se d'acord amb una normativa centrada en els conceptes de sostenibilitat i economia circular i mitjançant el desenvolupament i implantació de tecnologies més eficients i respectuoses amb el medi ambient. El camp de les aigües residual és un dels que presenta major capacitat de desenvolupament en termes d'economia circular i sostenibilitat. Les aigües residuals actuen com a embornals de diferents recursos els quals arriben a les estacions depuradores com són l'energia o els nutrients com el nitrogen i el fòsfor.

Actualment, el nitrogen és eliminat de l'aigua residual mitjançant tractaments biològics com la nitrificació-desnitrificació, que a més d'impedir la recuperació d'aquest recurs, té un consum energètic elevat. A més, la producció industrial del nitrogen amoniacal es basa en el procés de Haber-Bosch que és també electro-intensiu. Els comptadors de membrana de fibra buida són considerats com una de les tecnologies més prometedores per a la recuperació de nitrogen. Aquestes membranes es caracteritzen per la seua hidrofobicitat, la qual cosa permet únicament el pas de substàncies gasoses d'un corrent a altra.

Aquesta tecnologia consisteix a posar en contacte una dissolució rica en nitrogen amoniacal a un pH elevat i una dissolució àcida. El pH elevat fa que l'amoni present es trobi en forma d'amoníac gas que és capaç d'entravessar la membrana sent capturat en el corrent àcida, normalment d'àcid sulfúric, i donant lloc a una dissolució de sulfat d'amoni. Aquesta tecnologia destaca per, ser selectiva per al nitrogen amoniacal, baix consum energètic i poques necessitats d'espai per a la seua implementació.

En aquest treball es realitza un estudi sobre l'aplicació dels comptadors de membrana de fibra buida per a la recuperació de nitrogen en el camp de les aigües residuals, basant-se en els següents punts:

- S'ha avaluat l'efecte dels principals paràmetres operacionals sobre el rendiment i la velocitat del procés. Aquests paràmetres són el pH, el cabal i la temperatura

del corrent d'alimentació, la superfície de la membrana disponible i les característiques dels corrents àcides i d'alimentació.

- S'ha desenvolupat un model matemàtic per tal de representar el procés de recuperació així com l'evolució del pH.
- S'ha realitzat un estudi econòmic i ambiental de la implantació d'aquesta tecnologia a escala industrial en una depuradora
- S'ha desenvolupat un sistema de control per a l'operació en continu.

Agradecimientos

Aunque creo que me va a llevar más tiempo escribir esta hoja que media tesis, me gustaría dedicar estas líneas a dar las gracias a todas aquellas personas que de una forma u otra han sido imprescindibles para realizar este trabajo.

Empezando por el principio, en este primer párrafo me gustaría dar las gracias a mis directores, José y Joaquín, así como Aurora, por confiar en mi y darme la oportunidad de llevar a cabo esta investigación, formar parte de este equipo y acompañarme y ayudarme siempre a lo largo de este camino.

A mis compañeros de planta, Rebecca y Juan, por ser mis mentores en esto de la tesis y enseñarme, ayudarme y hacer que el trabajo de planta, a veces ingrato, fuera más ameno y divertido. A Josué y Stephanie por tener siempre unas algas ricas preparadas y una buena historia que contar a las 9 de la mañana. A Pau, Nuria y Óscar por enseñarme que la ingeniería y el Cirque du Soleil no están reñidos. Y sobre todo gracias porque la alegría de llegar a planta un sábado que haya allí alguien más con una fuga pringando es impagable e inimaginable.

A todos aquellos con los que he pasado horas en el laboratorio. A Berta y Eladio, por su ayuda a nivel laboral y personal. A Patri por sonreír siempre, independientemente de lo bueno que fuera el día. Y a la “new new generation”, con la que no he tenido la suerte de coincidir más pero cuando ha tocado ha sido muy agradable.

A todos mis compañeros de despacho: Jesús, Juan, Dagarcas y Miguel; por las charlas, la alegría y ser el remanso. A María, porque siempre, siempre está ahí, con una visita o con un mensaje, pero siempre ahí. Al resto de la gente del poli: Agustín, Antonio, Dani, Quique, Ana y Ramón; por su ayuda, sus consejos y los amenos almuerzos. Almuerzos que empezaron siendo una anomalía para mí y ahora son algo sin lo que no sé vivir. Mención especial para Ramón porque gracias a él y a Joaquín entré en el grupo con una beca de colaboración que fue la semilla de todo lo que vino después.

A la gente de Burja: Juan, Ángel, Alberto, Josep, Luis, Nuria y Vicky. Con algunos he tenido la suerte de coincidir y trabajar más que con otros, pero siempre que he necesitado su ayuda para algo siempre han estado ahí, dispuestos, y eso siempre es de agradecer.

I would also like to thank Ewan McAdam and Chris Davey for their support and for gave me the opportunity of working with them.

A nivel personal, me gustaría destacar también todos los momentos vividos fuera: las tardes arreglando el mundo, la filosofía de Josué, los chivitos, las historias de Juan, las charlas de ciclismo con Miguel, los audios de Rebecca (a veces más podcasts que audios), Nuria y su aceleradora... Seguro que me dejo vivencias y personas, pero de todo y de todos he aprendido cosas, muchas veces quizás más importantes que las que empiezan el siguiente apartado. Por ello, de corazón, gracias.

Por último, me gustaría dar las gracias a mi familia y a mis amigos que siempre me han apoyado en los buenos momentos y en los no tan buenos. A mis padres por ser ejemplo y encontrar siempre en ellos lo que uno necesita. A Lucía por recorrer este camino conmigo, no siempre agradable, y dejar siempre la luz encendida. A Esther, Santi, Chefo, Alberto y Carmen; habéis sido parte muy importante de esta etapa de mi vida y como tal tenéis que estar en estos agradecimientos. Y a todos aquellos que no están aquí pero que se preocupan por mí y que sé que comparten conmigo mis alegrías. Gracias a todos.

Índice

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | <i>Introducción</i> | 1 |
| 1.1 | Situación general del tratamiento de aguas residuales: problemática ambiental y marco legal. | 1 |
| 1.2 | Depuración del Agua Residual en el siglo XXI. | 3 |
| 1.2.1 | Tratamiento convencional del agua residual..... | 4 |
| 1.2.2 | Tratamientos para la eliminación de nutrientes del agua residual | 7 |
| 1.2.3 | El agua como fuente de recursos | 16 |
| 1.2.4 | Esquemas de tratamiento para la recuperación de recursos a partir del agua residual..... | 18 |
| 1.2.5 | Aspectos socio-económicos de la recuperación de recursos..... | 21 |
| 1.3 | Recuperación de nitrógeno. | 23 |
| 1.3.1 | El nitrógeno y su interacción con el hombre. | 24 |
| 1.3.2 | Proceso Haber-Bosch (HB). | 26 |
| 1.3.3 | Corrientes potenciales para la recuperación de nitrógeno. | 28 |
| 1.3.4 | Tecnologías para la recuperación de nitrógeno a partir del agua residual. | 30 |
| 1.3.5 | Comparativa de las diferentes tecnologías para la recuperación de nitrógeno | 64 |
| 2 | <i>Objectives</i> | 69 |
| 3 | <i>Materials and methods</i> | 73 |
| 3.1 | Experimental set-up | 73 |
| 3.1.1 | General set-up..... | 73 |
| 3.1.2 | Crystallization set-up..... | 75 |
| 3.1.3 | Continuous operation set-up..... | 76 |
| 3.2 | Analytical methods. | 78 |
| 3.3 | Nitrogen rich streams | 78 |
| 3.3.1 | Reject water from a mesophilic anaerobic digester (RW1). | 79 |
| 3.3.2 | Reject water from a thermophilic anaerobic co-digester fed with AnMBR sludge microalgae and primary sludge (RW2). | 79 |
| 3.3.3 | Nitrogen rich streams comparative. | 81 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 3.4 | Pre-treatment | 82 |
| 3.5 | Experimental description | 83 |
| 3.5.1 | Operational parameters..... | 84 |
| 3.5.2 | Crystallization..... | 88 |
| 3.5.3 | Continuous operation and control system..... | 89 |
| 3.6 | Economic and environmental analysis..... | 91 |
| 3.7 | Calculations | 95 |
| 4 | <i>Resultados y discusión</i> | 101 |
| 4.1 | Efecto de los parámetros operacionales sobre el proceso de recuperación de nitrógeno. | 101 |
| 4.1.1 | Efecto del pH de la corriente de alimento en el proceso de recuperación de nitrógeno..... | 101 |
| 4.1.2 | Efecto del caudal de alimentación. | 105 |
| 4.1.3 | Efecto de la superficie de membrana. | 108 |
| 4.1.4 | Efecto de la temperatura de la corriente de alimento sobre el proceso de recuperación. | 110 |
| 4.1.5 | Efecto de las características de la corriente de alimentación sobre el proceso de recuperación. | 111 |
| 4.1.6 | Influencia de la concentración de ácido sulfúrico en el proceso de recuperación. | 115 |
| 4.1.7 | Cristalización. | 119 |
| 4.2 | Modelación matemática del proceso de recuperación de nitrógeno con contactores de membrana. | 128 |
| 4.2.1 | Descripción del modelo. | 128 |
| 4.2.2 | Calibración del modelo propuesto | 138 |
| 4.3 | Análisis económico y medioambiental de la implantación de la tecnología HFMC. | 152 |
| 4.3.1 | Implantación de la tecnología a escala industrial: descripción y simulación de la EDAR. | 152 |
| 4.3.2 | Diseño de la planta de contactores de membrana para la recuperación de nitrógeno. | 154 |
| 4.3.3 | Estimación de los costes de la planta de recuperación de nitrógeno..... | 157 |
| 4.3.4 | Impactos positivos de la implantación de los contactores de membrana..... | 162 |
| 4.4 | Sistema de control para la operación en continuo | 167 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.4.1 | Diseño del sistema de control..... | 167 |
| 4.4.2 | Calibración del sistema de control..... | 171 |
| 5 | <i>Conclusions</i> | 183 |
| 6 | <i>Desarrollos futuros</i> | 189 |
| 7 | <i>Bibliografía</i> | 193 |

Índice de tablas

| | |
|--|-----|
| Tabla 1.1. Principales características de las corrientes ricas en nitrógeno amoniacal. | 30 |
| Tabla 1.2. Comparativa de diferentes trabajos que utilizan el intercambio iónico para la recuperación de amonio..... | 34 |
| Tabla 1.3. Comparativa de diferentes trabajos que utilizan la precipitación de estruvita como tecnología de recuperación de nitrógeno..... | 36 |
| Tabla 1.4. Comparativa de diferentes trabajos que utilizan el proceso de stripping para la recuperación de nitrógeno. | 39 |
| Tabla 1.5. Comparativa de diferentes trabajos que utilizan procesos electroquímicos para la recuperación de nitrógeno..... | 42 |
| Tabla 1.6. Comparativa de diferentes trabajos que utilizan procesos electrodiálisis para la recuperación de nitrógeno..... | 44 |
| Tabla 1.7. Comparativa de diferentes aplicaciones de procesos de ósmosis directa para la recuperación de nitrógeno..... | 46 |
| Tabla 1.8. Características de los diferentes tipos de membrana en función de su material. | 50 |
| Tabla 1.9. Comparativa de la aplicación de contactores de membrana para la recuperación de nitrógeno. | 59 |
| Tabla 1.10. Comparativa de las diferentes tecnologías para la recuperación de nitrógeno. | 65 |
| Table 3.1. Membrane characteristics | 76 |
| Table 3.2. Nitrogen-rich solutions characterization | 82 |
| Table 3.3. Effect of the pre-treatment over the stream. | 83 |
| Table 3.4. Operational parameters tests: pH. | 84 |
| Table 3.5. Operational parameters tests: membrane surface..... | 85 |
| Table 3.6. Operational parameters tests: feed flow rate. | 85 |
| Table 3.7. Operational parameters tests: temperature..... | 86 |
| Table 3.8. Operational parameters test: reject water. | 87 |
| Table 3.9. Operational parameters tests: acid concentration (1 of 2). | 87 |
| Table 3.9. Operational parameters tests: acid concentration (2 of 2). | 88 |
| Table 3.10. WWTP influent characterization. | 92 |
| Table 3.11. Unitary prices of the economic analysis items. | 94 |
| Tabla 4.1. Consumo de NaOH para cada corriente y pH. | 115 |

| | |
|---|------------|
| <i>Tabla 4.2. Coeficiente de transferencia de masa en los experimentos de cristalización.....</i> | <i>126</i> |
| <i>Tabla 4.3. Coeficiente de transferencia de masa del experimento de larga duración.</i> | <i>127</i> |
| <i>Tabla 4.4. Matriz especie-componente.....</i> | <i>131</i> |
| <i>Tabla 4.5. Matriz estequiométrica (A) y matriz de composición(B).....</i> | <i>133</i> |
| <i>Tabla 4.6. Coeficiente de transferencia de masa para cada ensayo.</i> | <i>140</i> |
| <i>Tabla 4.7. Coeficientes de transferencia de masa en la bibliografía.</i> | <i>142</i> |
| <i>Tabla 4.8. Resultados de la simulación de la EDAR.</i> | <i>153</i> |
| <i>Tabla 4.9. Coste por metro cúbico de AR de cada uno de los aspectos evaluados.</i> | <i>162</i> |
| <i>Tabla 4.10. Beneficios económicos de la aplicación de los contactores.....</i> | <i>164</i> |
| <i>Tabla 4.11. Reducción de emisiones por la aplicación de los contactores de membrana.....</i> | <i>166</i> |
| <i>Tabla 4.12. Valores medios y desviación de la concentración final, tiempo operacional, velocidad de recuperación para cada una de las pendientes y porcentaje de recuperación.....</i> | <i>178</i> |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| <i>Figura 1.1. Esquema EDAR</i> | 6 |
| <i>Figura 1.2. Esquema del proceso de fangos activados</i> | 7 |
| <i>Figura 1.3 Concentración de fosfato durante el proceso de eliminación biológica.</i> | 9 |
| <i>Figura 1.4. Esquema de la implementación del reactor BABE en un proceso de fangos activados.</i> | 12 |
| <i>Figura 1.5. ANAMMOX en el ciclo biológico del nitrógeno (modificado de Ni & Zhang, 2013)</i> | 16 |
| <i>Figura 1.6. Esquema del flujo antropogénico del nitrógeno (modificado de Verstraete et al., 2016).</i> | 25 |
| <i>Figura 1.7. Esquema del proceso Haber-Bosch</i> | 27 |
| <i>Figura 1.8. Clasificación de los distintos tratamientos para la recuperación de nitrógeno.</i> | 31 |
| <i>Figura 1.9. Esquema del proceso de intercambio iónico</i> | 32 |
| <i>Figura 1.10. Esquema del proceso de stripping</i> | 37 |
| <i>Figura 1.11. Esquema de sistema bio(electroquímico).</i> | 40 |
| <i>Figura 1.12. Esquema del proceso de ósmosis directa.</i> | 45 |
| <i>Figura 1.13. Esquema del paso del amoníaco a través de la fibra.</i> | 49 |
| <i>Figura 1.14. Esquema del flujo en el interior del módulo modificado de Estay et al., (2018)</i> | 50 |
| <i>Figura 1.15. Efecto de los distintos tipos de wetting sobre el flujo (modificado de Rezaei et al., 2018)</i> ... 54 | |
| <i>Figure 3.1. Experimental set-up being (1) the consort, (2) the membrane modules, (3) the acid solution, (4) the feed solution, (5) the peristaltic pumps, and (6) the Liquino and Dosino.</i> | 74 |
| <i>Figure 3.2. Crystallization set-up</i> | 75 |
| <i>Figure 3.3. Continuous operation set-up</i> | 77 |
| <i>Figure 3.4. Conca del Carraixet WWTP</i> | 79 |
| <i>Figure 3.5. AnMBR pilot plant.</i> | 80 |
| <i>Figure 3.6. MPBR pilot plant.</i> | 80 |
| <i>Figure 3.7. AnMBR_{AD} pilot plant</i> | 81 |
| <i>Figure 3.8. Reject water clarifying</i> | 83 |
| <i>Figure 3.9. Continuous operation steps.</i> | 90 |
| <i>Figure 3.10. Scheme of the methodology followed to evaluate the economic aspects of HFMC.</i> | 91 |
| <i>Figure 3.11. HFMC designed plant</i> | 93 |

| | |
|---|-----|
| <i>Figura 4.1. Evolución de la concentración de nitrógeno frente al tiempo de los experimentos A) 1-3 B) 4-6.</i> | 102 |
| <i>Figura 4.2. Variación del porcentaje de amoniaco en función del pH y la temperatura.</i> | 104 |
| <i>Figura 4.3. Evolución de la concentración de nitrógeno amoniacal para los experimentos A) 11-14 B)15-19.</i> | 106 |
| <i>Figura 4.4. Tiempo necesario para recuperar el 90% del nitrógeno amoniacal en función del caudal de alimentación.</i> | 107 |
| <i>Figura 4.5. Evolución de la concentración de nitrógeno en función de la superficie de membrana en los ensayos A) 7-8 B) 9-10.</i> | 109 |
| <i>Figura 4.6. Evolución de la concentración de nitrógeno en función de la temperatura en los ensayos A)20-22 B)23-25.</i> | 111 |
| <i>Figura 4.7. Evolución de la concentración de nitrógeno en función de la corriente a tratar en los ensayos A)26-27 B)28-29.</i> | 113 |
| <i>Figura 4.8. Evolución de la concentración de nitrógeno amoniacal respecto de la inicial frente al tiempo en los experimentos A)26-27 B)28-29.</i> | 114 |
| <i>Figura 4.9. Variación del volumen de la disolución ácida frente a la concentración de ácido sulfúrico (ensayos 30-33).</i> | 117 |
| <i>Figura 4.10. Variación de volumen de la disolución ácida frente a la concentración de ácido sulfúrico en presencia y ausencia de sulfato de amonio (experimentos 34-43).</i> | 118 |
| <i>Figura 4.11. A) Fotografía de los cristales obtenidos y B) vista al microscopio de los cristales.</i> | 120 |
| <i>Figura 4.12. Distribución de los cristales según su superficie.</i> | 121 |
| <i>Figura 4.13. Distribución de cristales en función de su superficie en el ensayo de largo plazo.</i> | 122 |
| <i>Figura 4.14. Evolución de la sobresaturación en sulfato de amonio de la corriente ácida en ausencia (A) y presencia (B) de etapa de limpieza.</i> | 123 |
| <i>Figura 4.15. Evolución de la sobresaturación en sulfato de amonio de la corriente ácida en el ensayo largo.</i> | 124 |
| <i>Figura 4.16. Evolución de la concentración de nitrógeno en el tiempo sin limpieza de membrana (A) y con limpieza (B).</i> | 125 |
| <i>Figura 4.17. Evolución de la concentración de nitrógeno en el experimento largo de cristalización.</i> | 127 |
| <i>Figura 4.18. Esquema de los balances al tanque de alimentación y al módulo</i> | 135 |
| <i>Figura 4.19. Esquema del proceso de cálculo</i> | 138 |
| <i>Figura 4.20. Evolución del pH y la concentración a lo largo de la membrana en el primer paso de tiempo.</i> | 139 |

| | |
|---|------------|
| <i>Figura 4.21 . Variación del coeficiente de transferencia de masa frente al caudal de alimentación.</i> | <i>141</i> |
| <i>Figura 4.22. Efecto del coeficiente de transferencia sobre el proceso de recuperación.....</i> | <i>143</i> |
| <i>Figura 4.23. Ajuste de los experimentos 1-6 con el modelo propuesto.</i> | <i>144</i> |
| <i>Figura 4.24. Ajuste de los experimentos 7-10 con el modelo propuesto.</i> | <i>145</i> |
| <i>Figura 4.25. Ajuste de los ensayos 11-16 con el modelo propuesto.....</i> | <i>146</i> |
| <i>Figura 4.26. Ajuste de los ensayos 17, 18 y 19 con el modelo propuesto.</i> | <i>147</i> |
| <i>Figura 4.27. Ajuste de los ensayos 20-25 con el modelo propuesto.....</i> | <i>148</i> |
| <i>Figura 4.28. Ensayo realizado sin ajuste de pH.</i> | <i>149</i> |
| <i>Figura 4.29. Correlación entre los valores de nitrógeno amoniacal reales y simulados.....</i> | <i>150</i> |
| <i>Figura 4.30. Correlación entre los valores de pH reales y simulados.</i> | <i>151</i> |
| <i>Figura 4.31. Ventana principal del software DESASS con la simulación de la EDAR del Carraixet.</i> | <i>152</i> |
| <i>Figura 4.32. Esquema de la planta de contactores de membrana</i> | <i>154</i> |
| <i>Figura 4.33. Superficie de membrana necesaria en función del pH y el caudal de alimentación.</i> | <i>155</i> |
| <i>Figura 4.34. Consumo de NaOH para los diferentes pH de operación.</i> | <i>156</i> |
| <i>Figura 4.35. Coste del metro cúbico de AR tratado (A) en función del caudal y el pH y (B) ampliación al coste a pH 10.....</i> | <i>161</i> |
| <i>Figura 4.36. Esquema de la planta de contactores de membrana.</i> | <i>167</i> |
| <i>Figura 4.37. Esquema de operación en ciclos.</i> | <i>168</i> |
| <i>Figura 4.38. Evolución del pH y sus pendientes durante el tratamiento.....</i> | <i>170</i> |
| <i>Figura 4.39. Evolución de la pendiente del pH (A) y de la concentración de nitrógeno amoniacal (B) durante la experimentación.</i> | <i>172</i> |
| <i>Figura 4.40. Ensayos con $-0.06 \text{ pH}\cdot\text{min}^{-1}$ de pendiente de pH objetivo: A) variación de la pendiente de pH y B) evolución del pH y la concentración de amonio.</i> | <i>174</i> |
| <i>Figura 4.41. Ensayos con $-0.03 \text{ pH}\cdot\text{min}^{-1}$ de pendiente de pH objetivo: A) variación de la pendiente de pH y B) evolución del pH y la concentración.....</i> | <i>175</i> |
| <i>Figura 4.42. Ensayos con $-0.015 \text{ pH}\cdot\text{min}^{-1}$ de pendiente de pH objetivo: A) variación de la pendiente de pH y B) evolución del pH y la concentración de amonio.</i> | <i>176</i> |

Introducción

1 Introducción

1.1 Situación general del tratamiento de aguas residuales: problemática ambiental y marco legal

El crecimiento de la población, así como el uso incontrolado de materias primas y recursos, ha provocado diversos efectos negativos sobre el medio ambiente que han empezado a ser visibles en nuestro día a día afectando a todas las capas del planeta: la atmósfera, con el agujero de la capa de ozono o el calentamiento global; la geosfera, con la extracción intensiva de todo tipo de materias primas y la pérdida y desertización de suelos; la biosfera, con la destrucción de ecosistemas y disminución de la biodiversidad; y la hidrosfera, con la pérdida de calidad de las masas de agua.

Como consecuencia, tanto la comunidad científica primero, como la población en general en los últimos años, han tomado conciencia de esta problemática convirtiéndose en una de las principales preocupaciones del ser humano y en objeto de estudio por parte de la comunidad científica. En base a ello, nuevas escuelas de pensamiento han surgido con la idea de cambiar los procesos de producción hacia otros más limpios y eficientes, creando un nuevo paradigma sobre el concepto de desarrollo sostenible. Este concepto, cuyo origen está en la Comisión Brundtland, oficialmente conocida como Comisión Mundial sobre Medio Ambiente y Desarrollo del año 1987, se definió como: “El desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras de satisfacer las suyas”. Siguiendo esta idea, se llevó a cabo una reforma normativa y acuerdos internacionales, como el Protocolo de Kioto en 1997 sobre la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. En última estancia, todos estos acuerdos se tradujeron en cambios en los procesos productivos, buscando una mayor eficiencia en términos de uso de recursos y energía, y el desarrollo de nuevas tecnologías más respetuosas con el medio ambiente.

Uno de los principales objetivos a cumplir para lograr un desarrollo sostenible es el uso eficiente de las materias primas, así como la reducción en la producción de residuos, puesto que éstos son recursos cuya vida útil llega a su fin. En el año 2016, solo en la Unión Europea se produjeron 2.500 millones de toneladas de residuos (Parlamento Europeo, 2020a). Por ello, las autoridades comunitarias trabajan en el desarrollo de un

marco legislativo a fin de promover un modelo de gestión basado en la economía circular. Este concepto se basa en un modelo de producción y consumo que implica compartir, alquilar, reutilizar, reparar, renovar y reciclar materiales y productos existentes todas las veces que sea posible para crear un valor añadido, extendiendo así el círculo de vida de los productos. En la práctica el modelo de economía circular consiste en reducir al mínimo los residuos, lo que se contrapone con el modelo económico lineal de “usar y tirar” en el que se ha basado nuestro desarrollo en el último siglo. Las necesidades de cambio de modelo se basan en el aumento de la demanda de recursos, la escasez de algunos de ellos y el impacto sobre el clima que supone el uso y la extracción de los materiales, los cuales aumentan el consumo de energía y emisiones de CO₂. No obstante, la dependencia de importaciones para algunos recursos como los combustibles fósiles o la roca fosfática, es otro aspecto importante a la hora de buscar un uso más efectivo de los mismos. La Unión Europea estima que avanzar hacia una economía más circular generaría beneficios como: reducir la presión sobre el medio ambiente, estimular la competitividad e innovación, el crecimiento económico (0,5% adicional del PIB) y la generación de empleo (unos 700.000 empleos en la UE para 2030)(Parlamento Europeo, 2020b).

El sector del agua no ha quedado fuera de estas corrientes dada su condición de ser uno de los sumideros más importantes de residuos tanto industriales como urbanos (vertidos industriales, aguas residuales urbanas, escorrentía, lixiviados...), lo cual tiene una influencia negativa sobre la calidad de las aguas. La creciente preocupación tanto de las autoridades como de la sociedad sobre este punto llevó al desarrollo de legislación a nivel europeo, traspuesta y ampliada en los países comunitarios, para obligar al tratamiento de las aguas residuales, así como establecer unos límites de descarga para diferentes contaminantes: sólidos, materia orgánica o nutrientes. En el ámbito de estas obligaciones se desarrolla la Directiva 91/271/CEE, del 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de aguas residuales urbanas, desarrollándose en la legislación española a través del Real Decreto 509/1996 y modificado posteriormente a través del RD 2116/1998. Esta directiva es considerada el eje de todas las normas en materia de saneamiento y depuración de aguas residuales de los estados de la Unión Europea. El objetivo de esta es la protección del medio ambiente frente a los efectos negativos que las aguas residuales, tanto urbanas como industriales, puedan causar al medio ambiente regulando su recogida, tratamiento y vertido. La principal exigencia es la necesidad de que las “aglomeraciones urbanas”, en

base al concepto de habitante equivalente, dispongan de sistemas de colectores y tratamientos específicos de depuración. Otro aspecto para destacar en esta directiva es la definición del concepto de “zona sensible”. Ésta es un área donde, por la mayor sensibilidad del medio receptor han de aplicarse medidas especiales, centradas en una mayor eliminación de nitrógeno y fósforo durante el proceso de depuración. Estas zonas catalogadas como sensibles son:

- Lagos, lagunas, embalses, estuarios y aguas marítimas que sean eutróficos que podrían llegar a serlo en un futuro próximo si no se adoptan medidas de protección.
- Aguas superficiales continentales destinadas a la obtención de agua potable que podrían contener una concentración de nitratos superior a la establecida en la legislación.
- Masas de agua en las que sea necesario un tratamiento adicional al tratamiento secundario establecido.

En la actualidad, una vez que el objetivo de la depuración de las aguas residuales está asumido tanto por la administración como por el ciudadano, diferentes tratamientos o modificaciones de los existentes se han ido desarrollando e implementando con el objetivo de, manteniendo la misma calidad del agua, encontrar la optimización del proceso siguiendo el concepto de la economía circular. Gran parte de los esfuerzos de la comunidad científica han pasado de la eliminación de contaminantes de las aguas residuales a la recuperación de los recursos contenidos en dichas aguas.

1.2 Depuración del Agua Residual en el siglo XXI

Los procesos de depuración del agua residual han ido expandiéndose y desarrollándose a partir de las exigencias legislativas comentadas en la sección anterior. En este apartado de la introducción se abordan tanto los tratamientos convencionales, basados en una eliminación de los nutrientes y la materia orgánica presente en el agua residual, como

aquellos bajo la premisa de considerar el agua como una fuente de recursos, los cuales se centran en la recuperación de éstos.

1.2.1 Tratamiento convencional del agua residual

Las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) son instalaciones dedicadas a la depuración de aguas residuales cuyo objetivo es recoger las aguas residuales generadas por una población y/o industria a fin de reducir su contaminación mediante procesos físicos, químicos y/o biológicos antes de devolverla al medio receptor. Los principales objetivos de los tratamientos de aguas residuales son:

- La eliminación de residuos, aceites, grasas, arenas y sólidos suspendidos.
- La eliminación de la materia orgánica.
- La eliminación de nutrientes (compuestos de nitrógeno y fósforo).
- La transformación de los residuos retenidos en lodos estables.

La Figura 1.1 muestra el esquema de tratamiento más habitual de una EDAR para una gran población. En cualquier EDAR se distingue la línea de aguas (conjunto de tratamientos a los que se somete el agua residual) y la línea de fangos (conjunto de tratamientos a los que se somete los fangos generados en la línea de aguas). A continuación, se describen las principales etapas de ambas líneas:

- Línea de Aguas:
 - Pretratamiento: etapa en la cual se eliminan los sólidos de mayor tamaño, las arenas, los aceites, las grasas y en general todo aquello que puede dañar las instalaciones posteriores. Está compuesto por unidades como el pozo de gruesos, el desbaste o el desarenador-desengrasador.
 - Tratamiento Primario: en este tratamiento se produce la eliminación de gran parte de los sólidos en suspensión, tanto inertes como materia orgánica particulada. Normalmente, se realiza mediante un decantador primario, donde la gravedad provoca que los sólidos sedimenten.

- Tratamiento Secundario: consiste en un tratamiento biológico por el cual la materia orgánica disuelta en el agua es degradada por los microorganismos presentes en el sistema. Estos tratamientos pueden realizarse mediante cultivos en suspensión, como es el caso de los fangos activados o las lagunas aireadas, donde los microorganismos se reparten de forma homogénea formando agregados más o menos grandes y entran en contacto con la materia orgánica contaminante a través de la agitación; o mediante cultivos fijos, como los lechos bacterianos o biodiscos, donde los microorganismos se desarrollan sobre un material de soporte que se pone en contacto con el agua residual. Después del reactor biológico se produce la decantación secundaria a fin de separar el agua tratada del fango generado durante el proceso biológico. En el tratamiento secundario es donde suele tener lugar la eliminación de nutrientes. En el caso del nitrógeno mediante los procesos de nitrificación-desnitrificación y en el caso del fósforo mediante precipitación química o mediante eliminación biológica.
- Tratamiento terciario: Este tratamiento suele consistir en procesos de desinfección, en los que se reducen los patógenos presentes en el agua mediante radiación ultravioletas o la dosificación de productos desinfectantes. En algunos casos, normalmente con el objetivo de reutilizar el agua para riego u otros fines, este tratamiento se complementa con procesos de coagulación-floculación-sedimentación-filtración.
- Línea de fangos: en esta línea se tratan los sólidos separados en la línea de aguas mediante la decantación tanto primaria como secundaria, buscando estabilizarlos y reducir su volumen extrayendo el agua. Los principales tratamientos presentes en la línea de fangos son:
 - Espesamiento: se busca reducir el volumen de fangos mediante la eliminación de agua. Se puede llevar a cabo mediante procesos de gravedad o por flotación, en función del fango a espesar.

- Digestión: consiste en estabilizar los fangos, reduciendo su contenido en materia orgánica biodegradable a fin de minimizar los problemas de olores y los patógenos presentes. Se realiza mediante procesos de digestión aerobia o anaerobia. La digestión aerobia exige el aporte de oxígeno y por ello solo suele aplicarse en las depuradoras de pequeño tamaño. Por el contrario, la digestión anaerobia transforma la materia orgánica en biogás, el cual es una mezcla de metano y dióxido de carbono con un elevado poder calorífico, susceptible de ser aprovechado como fuente de energía. Por este motivo la digestión anaerobia se aplica en todas las depuradoras de grandes poblaciones.
- Deshidratación y secado: tiene como objetivo reducir el contenido en agua de los fangos estabilizados a fin de facilitar el transporte y manejo de los lodos. Algunas unidades para realizar este tratamiento son los filtros banda, las eras de secado o las centrífugas.

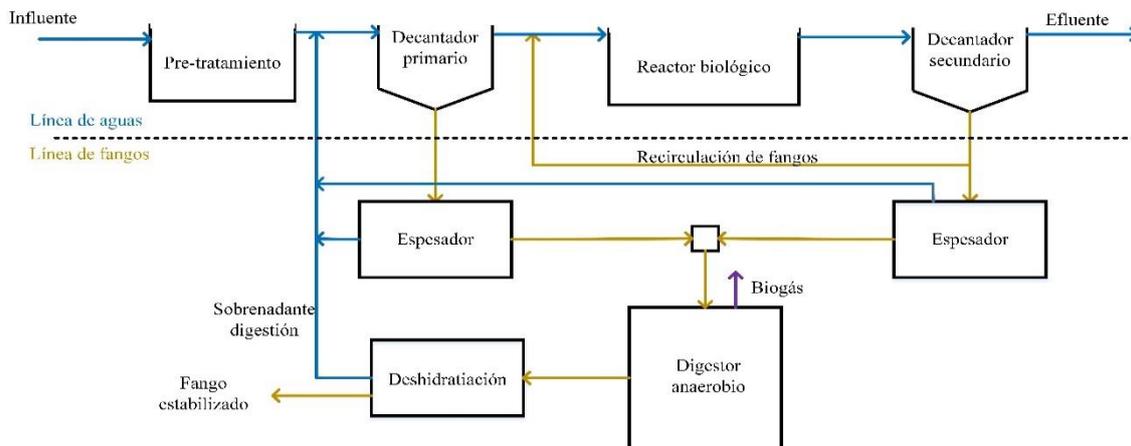


Figura 1.1. Esquema EDAR

Dentro de los tratamientos mencionados anteriormente el más importante es el tratamiento secundario (proceso biológico + decantación). El tratamiento biológico más extendido en las EDAR es el de fangos activados, cuyo esquema se muestra en la Figura 1.2. Se trata de un proceso aerobio de cultivo en suspensión en el que se pone en contacto la biomasa con el agua a tratar para que se produzca la eliminación de la materia orgánica biodegradable. Posteriormente se produce la separación física del efluente clarificado y

la biomasa mediante un decantador. Parte de la biomasa es recirculada al reactor y otra es purgada, consiguiendo así que el tiempo de permanencia de los microorganismos sea mayor que el del agua residual. Este proceso se caracteriza por un suministro de oxígeno de forma constante permitiendo a los microorganismos heterótrofos eliminar la materia orgánica. A su vez, debido a la presencia de oxígeno se produce la oxidación del nitrógeno amoniacal a nitrato.

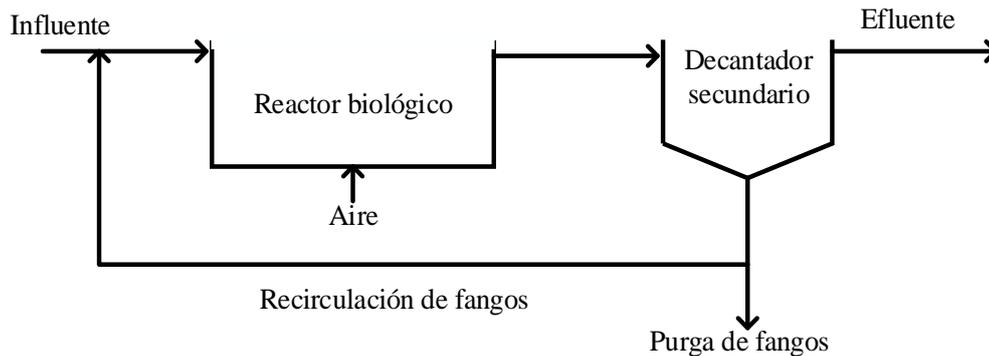


Figura 1.2. Esquema del proceso de fangos activados

El tratamiento de fangos activados se sustenta mediante un gran consumo eléctrico, principalmente por la aireación, la cual puede representar hasta un 50% del consumo eléctrico de la planta (Foley et al., 2010). Otro aspecto negativo de este tratamiento es su incapacidad para recuperar los recursos presentes en el agua. Por ello, es necesario el desarrollo de tecnologías alternativas que permitan reducir el consumo energético, así como recuperar los recursos del agua.

1.2.2 Tratamientos para la eliminación de nutrientes del agua residual

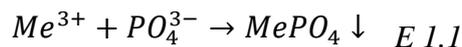
Las tecnologías y tratamientos que se han venido usando en los últimos tiempos para la eliminación de nutrientes en las diferentes plantas de tratamiento de aguas, ya sean urbanas o industriales, se han centrado en la eliminación de estos compuestos, imposibilitando así su potencial recuperación. En este apartado se presentan los principales tratamientos para la eliminación de fósforo y nitrógeno.

1.2.2.1 Eliminación de fósforo

La eliminación del fósforo de las aguas residuales se puede llevar a cabo por vía química o por vía biológica.

Eliminación química de fósforo

La eliminación química de fósforo se basa en la adición de los reactivos necesarios para provocar su precipitación química. Esta adición puede tener lugar antes de la decantación primaria, antes de la decantación secundaria o en el tratamiento terciario. Los reactivos utilizados son sales metálicas de hierro o aluminio (Me^{3+}), normalmente cloruros de aluminio o hierro, sulfato de aluminio o aluminato sódico siguiendo la siguiente reacción (E 1.1):



Este proceso tiene un control sencillo basado en la adición de metales según la relación molar entre el fósforo presente y el metal añadido. El principal problema de este proceso, además de impedir la recuperación del nutriente, es un incremento de la producción de fangos entre un 10 y un 30% frente al proceso sin la eliminación de este nutriente.

Eliminación biológica de fósforo

La eliminación biológica de fósforo se basa en el desarrollo de ciertas especies de bacterias capaces de almacenar fósforo intracelularmente como gránulos de polifosfato. A estas bacterias se les denomina bacterias acumuladoras de polifosfatos (PAO). Las bacterias PAO son capaces de producir una eliminación neta de fósforo mediante la alternancia de condiciones anaerobias y aerobias en el reactor biológico.

En condiciones anaerobias, la materia orgánica fácilmente biodegradable es descompuesta en ácidos grasos de cadena corta por las bacterias acidogénicas. Las bacterias PAO son capaces de absorber estos ácidos grasos y almacenarlos en su interior en forma de poli-hidroxi-alcanoatos (PHA) (Shen & Zhou, 2016). Estas bacterias no pueden crecer en condiciones anaerobias, únicamente almacenar sustrato intracelularmente. Para ello,

obtienen la energía necesaria descomponiendo los polifosfatos que tienen almacenados (E 1.2) lo cual supone una suelta de fosfatos al medio. El hecho de poder almacenar sustrato en condiciones anaerobias supone una ventaja competitiva sobre el resto de bacterias aerobias que se encuentran en el reactor biológico.

En condiciones aerobias, las bacterias PAO utilizan el PHA almacenado tanto para su crecimiento como para acumular fósforo intracelularmente en forma de polifosfatos (E 1.3) reponiendo así las reservas consumidas en la etapa anaerobia. La acumulación en estas condiciones es mayor que la suelta que tiene lugar en la etapa anaerobia, provocando así una disminución neta del fosfato presente en el medio. La evolución de la concentración de fósforo en un reactor discontinuo con alternancia de condiciones anaerobias y aerobias se muestra en la Figura 1.3.

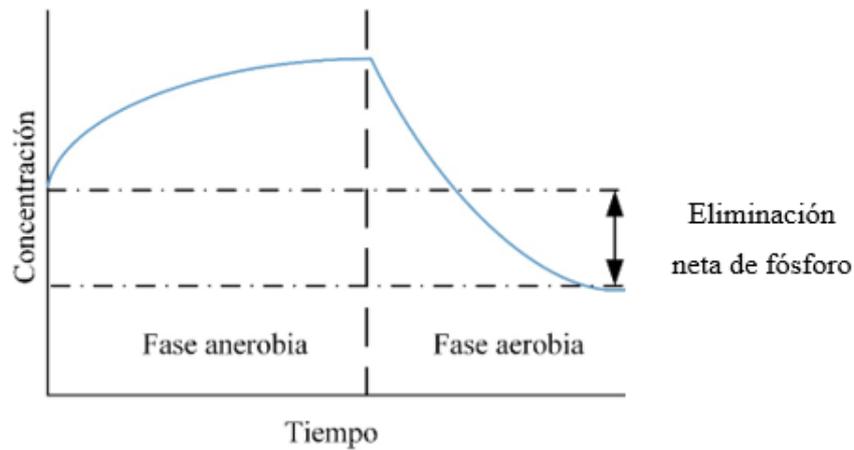
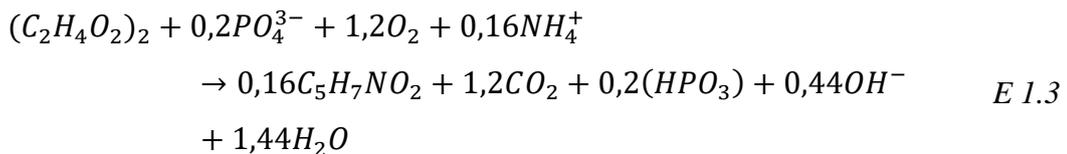
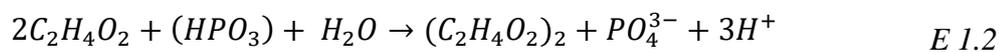


Figura 1.3 Concentración de fosfato durante el proceso de eliminación biológica.



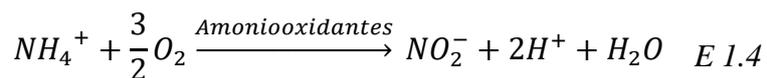
1.2.2.2 Eliminación de nitrógeno

Los principales tratamientos para la eliminación del nitrógeno presente en el agua residual son los siguientes:

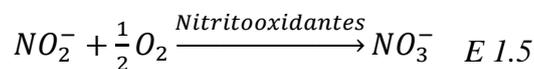
Nitrificación-desnitrificación

Este tratamiento consiste en la combinación de un proceso aerobio y otro anóxico. La nitrificación es un proceso por el cual el amonio en condiciones aerobias es oxidado a nitrito en un primer paso (E 1.4), y finalmente a nitrato (E 1.5) gracias a la acción de dos grupos de bacterias autótrofas: las bacterias amoniooxidantes y las bacterias nitritooxidantes. El nitrato, que es el estado de oxidación final de los compuestos del nitrógeno, constituye ya un producto estabilizado. A temperatura ambiente (15-22°C), la velocidad de crecimiento de las bacterias nitritooxidantes es mayor que la de las amoniooxidantes, siendo la acción de estas la fase limitante del proceso (Ferrer & Seco, 2003). Los principales factores que afectan al proceso de nitrificación son la concentración de oxígeno disuelto, la temperatura y el pH. Por ello, concentraciones elevadas de oxígeno, temperaturas altas y un valor del pH entre 7,2 y 9 favorecen el funcionamiento óptimo del proceso.

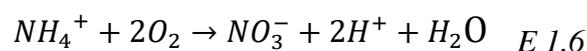
Primera etapa:



Segunda etapa:

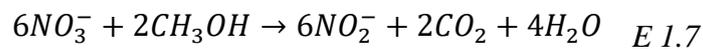


Reacción total:

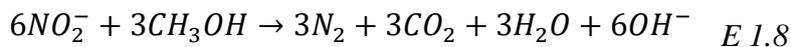


Para la eliminación completa del nitrógeno, se lleva a cabo el proceso anóxico de la desnitrificación. Esta desnitrificación se basa en la reducción de nitrato a N_2 gas en ausencia de oxígeno y tiene lugar en dos etapas: la reducción de nitrato a nitrito y, posteriormente, la reducción de nitrito a nitrógeno gas. Este proceso es realizado por bacterias heterótrofas facultativas que usan el nitrato como aceptor final de electrones. Esta reducción de nitratos a nitrógeno gas, provoca la desabsorción de nitrógeno del sistema y, por lo tanto, imposibilita su recuperación. A continuación, se muestran las ecuaciones del proceso, utilizando metanol como fuente de carbono (E 1.7, E 1.8 y E 1.9).

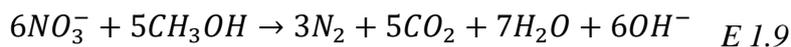
Primera etapa:



Segunda etapa:



Reacción total:



Este tratamiento tiene lugar en el reactor biológico, el cual es necesario compartimentar en una zona aerobia y otra anóxica para que ambos procesos tengan lugar. Aunque este tratamiento es aplicable independientemente de la concentración de nitrógeno de la corriente a tratar, existen otros tratamientos que han sido desarrollados para aprovechar las características especiales de algunas corrientes como el sobrenadante de la digestión anaerobia. Algunos de estos tratamientos se presentan a continuación.

BABE (Bio-Augmentation Batch Enhanced).

Este tratamiento consiste en la potenciación del crecimiento de bacterias nitrificantes en un reactor independiente mediante la puesta en contacto del fango secundario, rico en bacterias nitrificantes con el sobrenadante de la digestión anaerobia, con una elevada concentración de nitrógeno amoniacal ($600-1.200 \text{ mg N-NH}_4 \cdot \text{l}^{-1}$) y una elevada temperatura ($\geq 30^\circ\text{C}$). En la Figura 1.4 se muestra cómo se implementaría un reactor BABE en el proceso de fangos activados.

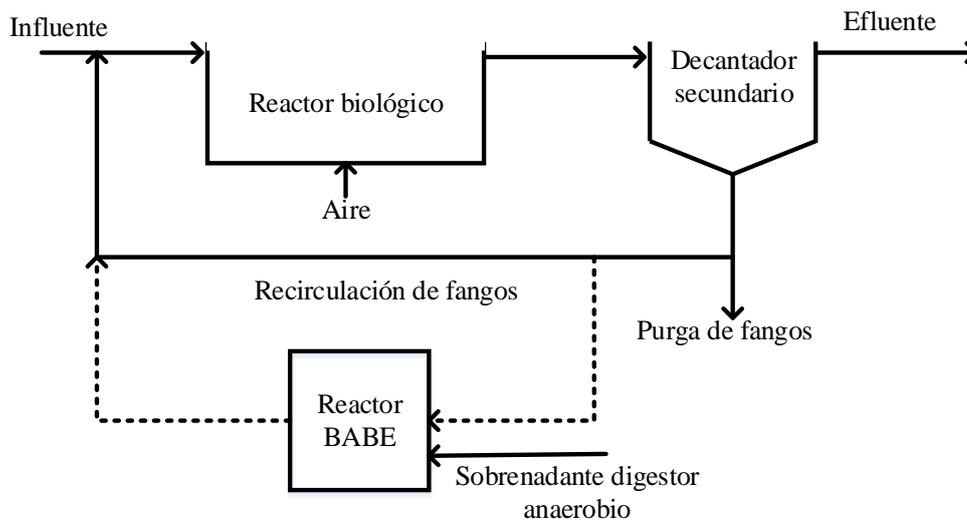


Figura 1.4. Esquema de la implementación del reactor BABE en un proceso de fangos activados.

La mezcla de ambas corrientes en el reactor BABE provoca una reducción en la carga del reactor aerobio, el tiempo de retención celular y las necesidades de aireación dado que hace aumentar la población de las bacterias nitrificantes que llevarán a cabo el proceso de nitrificación en el reactor aerobio (Van Loosdrecht & Salem, 2006). Este tratamiento mejora sustancialmente los procesos de nitrificación en depuradoras con una elevada carga de nitrógeno y su capacidad de hacer frente a importantes variaciones de carga como es la de la estacionalidad invierno/verano. Además, la mayor velocidad de nitrificación obtenida puede tener un impacto positivo sobre la desnitrificación, dado que permite aumentar el volumen del reactor empleado para la transformación del nitrato a nitrógeno gas. Los resultados de la aplicación de esta tecnología a escala industrial, como

es el caso de la depuradora de Gamerwolde en Holanda, muestran que es posible aumentar la velocidad de nitrificación en un 60% (Salem et al., 2004).

Uno de los factores que determinan la optimización del proceso es la relación entre el caudal del fango recirculado y el sobrenadante. Si el primero es demasiado elevado, disminuirá la temperatura del reactor, dado que esta es más baja que la del sobrenadante, reduciendo así el rendimiento. A la inversa, si el caudal de recirculación es muy bajo, la concentración de bacterias nitrificantes será muy baja, reduciéndose así el rendimiento del proceso.

Proceso SHARON (Single Reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite).

El proceso SHARON, desarrollado por Hellinga et al., (1998), se aplica principalmente a corrientes concentradas a temperaturas elevadas con el objetivo de eliminar el nitrógeno amoniacal vía nitrito. El nitrito, como se comentó anteriormente, es un producto intermedio del proceso de nitrificación y también del de desnitrificación. Lo que se busca en el proceso SHARON es detener la nitrificación en el primer paso (transformación de amonio a nitrito) y utilizar en la desnitrificación el nitrito como aceptor de electrones, obteniendo finalmente nitrógeno gas.

La elevada temperatura del sobrenadante de la digestión (alrededor de 30 °C) favorece el proceso debido a su influencia sobre la actividad de las bacterias. En primer lugar, aumenta la velocidad de crecimiento de todas ellas, incrementando así la velocidad del proceso. Además, a altas temperaturas la velocidad de las bacterias amoniooxidantes es superior a la de las nitritoxidantes de forma inversa a lo que sucede a las temperaturas habituales en los procesos de fangos activados (entre 10 y 25°C). Esto se traduce en que a elevadas temperaturas operando el sistema con un tiempo de retención celular bajo es posible conseguir la oxidación de amonio a nitrito y su acumulación en el medio por el lavado de las bacterias nitritooxidantes.

Cabe destacar que, debido a las elevadas concentraciones de amonio, el pH del reactor decrece notablemente (se producen 2 moles de H^+ por cada mol de amonio oxidado), porque lo que ha de ser neutralizado. Esta neutralización puede realizarse añadiendo sosa o bicarbonato, o mediante el proceso de desnitrificación (Van Loosdrecht & Salem,

2006), para el cual es necesario la adición de una fuente de carbono como el metanol. Según Hellinga et al., (1998) esta adición de metanol es entre un 40-50% más barata que la adición de sosa. La reacción de desnitrificación utilizando nitrito como aceptor de electrones y metanol como fuente de carbono (E 1.10).



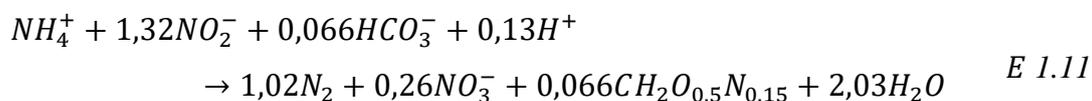
La aplicación de la tecnología SHARON supone una reducción de un 25% de los costes de aireación, fruto de la no oxidación de nitrito a nitrato, una reducción del 40% en el consumo de materia orgánica, una producción de fangos un 30% menor y un descenso en la emisiones de CO₂ del 20% (Mulder et al., 2014).

ANAMMOX (Anaerobic Ammonium Oxidizers)

Las bacterias ANAMMOX (Mulder et al., 1995), son unos organismos autótrofos capaces de oxidar el amonio en ambientes sin oxígeno, utilizando el nitrito como aceptor de electrones en ausencia de una fuente de carbono. La ecuación E 1.11 representa la reacción que tiene lugar en este proceso. De acuerdo con la estequiometría de la reacción, el 89% del nitrógeno, es transformado en nitrógeno gas, siendo el 11% restante transformado en nitrato. El proceso ANAMMOX requiere de un afluente con concentraciones similares de amonio y nitrito, lo cual puede ser conseguido mediante un proceso de nitrificación parcial a fin de oxidar el 50% del amonio a nitrito. La combinación de los procesos de nitrificación parcial y ANAMMOX reduce la demanda de oxígeno en un 63% respecto al proceso de nitrificación-desnitrificación (Ruscalleda Beylier et al., 2011). En la Figura 1.5 se muestra cómo se enclava este proceso dentro de todas las transformaciones biológicas que puede sufrir el nitrógeno.

La aparición de las bacterias ANAMMOX supuso una revolución en la eliminación biológica de nitrógeno (Abma et al., 2007). Sus características de baja producción de fangos y la no necesidad de aireación ni de fuentes externas de carbono, lo hacen un proceso prometedor y sostenible (Chamchoi et al., 2008). No obstante, la velocidad de crecimiento de estas bacterias es lenta y su rendimiento bastante bajo, lo que dificulta el desarrollo de estos cultivos. Esto provoca que la aplicación práctica de este proceso se

haya quedado por detrás del progreso de la investigación (Ni & Zhang, 2013). No obstante, esta tecnología ya ha sido aplicada a escala industrial con buenos resultados en diferentes EDAR como la de Zúrich, Rotterdam o Malmö (Lackner et al., 2014).



La combinación de los procesos de nitrificación parcial y ANAMMOX puede llevarse a cabo de dos formas diferentes.

- En dos etapas: en este caso el proceso tiene lugar en dos reactores distintos, pudiendo aplicar las condiciones operacionales óptimas en cada uno de ellos. Aunque existen diferentes configuraciones, la principal y más estudiada es el proceso SHARON-ANAMMOX. En el reactor SHARON se oxida el 50% del nitrógeno amoniacal hasta nitrito con un consumo mínimo de oxígeno y sin la necesidad de adicionar materia orgánica. La fracción restante de amonio junto con el nitrito generado se eliminarán en el segundo reactor por las bacterias ANAMMOX (Sri Shalini & Joseph, 2018).
- En una única etapa: en este caso, tanto la nitrificación parcial, como el proceso ANAMMOX tienen lugar simultáneamente. Las diferentes configuraciones desarrolladas se basan en la integración de bacterias amoniooxidantes y ANAMMOX en biofilms o gránulos donde existe un gradiente de oxígeno disuelto que permite la actividad de ambos microorganismos e imposibilitando el crecimiento de bacterias nitritooxidantes. Las bacterias amoniooxidantes se sitúan en la parte externa del gránulo que está en contacto con el oxígeno mientras que las bacterias ANAMMOX proliferan en la parte interna del gránulo. El más representativo de estos sistemas es el proceso CANON (Completely autotrophic N removal over nitrite)(Qian et al., 2017).

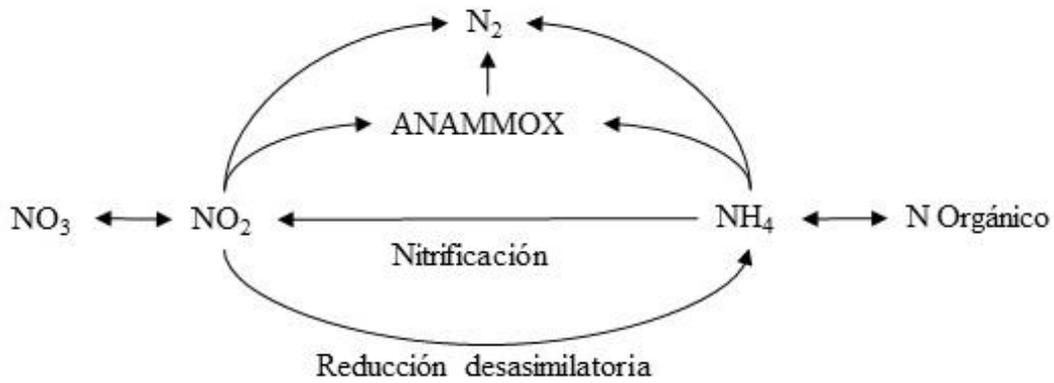


Figura 1.5. ANAMMOX en el ciclo biológico del nitrógeno (modificado de Ni & Zhang, 2013)

1.2.3 El agua como fuente de recursos

La comunidad científica coincide en señalar que las aguas residuales contienen importantes cantidades de recursos potencialmente recuperables en forma de energía, agua y nutrientes (nitrógeno y fósforo). Esta perspectiva hace que se busquen nuevas alternativas a los tratamientos expuestos en el apartado anterior de forma que sea posible recuperar estos recursos.

Especialmente importante es la recuperación de fósforo, debido a que se trata de un recurso no renovable que se encuentra en la naturaleza en forma de roca fosfática. Se estima, según Cordell et al., (2009), que el 20% del consumo de esta roca es excretada por los humanos y finaliza en las EDAR. En la misma línea, Batstone et al., (2015) afirman que, teniendo en cuenta la excreción animal, el mercado de roca fosfática podría ser sustituido por el fósforo presente en estas corrientes residuales o, al menos, reducir drásticamente las necesidades de este recurso geológico. Con este objetivo, nuevos tratamientos y tecnologías como la precipitación de minerales fosfáticos como la estruvita o la hidroxiapatita se han venido desarrollando en las últimas décadas.

Además, teniendo en cuenta que el ratio de masa habitual nitrógeno:fósforo en el agua residual, suele estar entre 3:1-5:1, aproximadamente el 50% del mercado del nitrógeno podría ser abastecido (Batstone et al., 2015) mediante la recuperación del nitrógeno presente en este agua. Este es un campo menos desarrollado debido a que no se da la

escasez del recurso en el mercado. No obstante, diferentes tecnologías como el *stripping* o tecnologías de membranas han sido desarrolladas recientemente con el objetivo de recuperar el nitrógeno presente en el agua residual.

Otro recurso a recuperar en las aguas residuales es la energía. El agua residual urbana contiene alrededor de $6,5 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ de energía química, la cual representa el 1% del consumo energético mundial actualmente, o un 4% de la energía producida como electricidad (Puyol et al., 2016). El objetivo de las nuevas instalaciones debe ser transformar esta energía en energía útil. La principal forma de recuperar la energía presente en el agua residual se basa en procesos biológicos anaerobios, donde la materia orgánica es transformada por parte de diferentes grupos de bacterias anaerobias en biogás (mezcla de CH_4 , CO_2 y otros gases), el cual tiene un potencial energético destacable.

Más recientemente, se han desarrollado diferentes tecnologías para la recuperación de la materia orgánica en forma de otro tipo de compuestos como son los polihidroxialcanoatos (polímeros biodegradables capaces de sustituir a los polímeros derivados de los combustibles fósiles), proteínas (como forma de nitrógeno) o celulosa (presente en el agua en una fracción importante, siendo el papel de baño la principal fuente) (Kehrein et al., 2020). No obstante, a pesar de que la investigación relacionada con estos procesos ha aumentado en los últimos tiempos, su aplicación es aún escasa.

Como consecuencia a este consenso sobre la cantidad de recursos presentes en las aguas residuales, ha surgido un nuevo paradigma desde la perspectiva de la economía circular, el cual busca el uso de tecnologías viables que permitan la recuperación de los recursos presentes en el agua residual como nutrientes (fósforo y nitrógeno), agua, energía y biosólidos. Este paradigma de tratamiento se ha plasmado en el concepto de instalación de recuperación de recursos (Water Resource and Recovery Facility (WRRF)) y se basa en considerar el agua residual no como un residuo, sino como una fuente de recursos. Bajo la premisa de buscar la recuperación en vez de la eliminación, estas WRRF sustituyen a las clásicas EDAR buscando nuevas tecnologías que puedan conseguir ese objetivo. Algunas de estas tecnologías se pueden implantar con ligeras modificaciones en las plantas depuradoras existentes y otras requieren de cambios más profundos.

1.2.4 Esquemas de tratamiento para la recuperación de recursos a partir del agua residual

Dentro de este nuevo marco, diferentes tecnologías y esquemas de tratamiento han sido desarrollados. La aplicación de estas tecnologías puede integrarse dentro de la depuración de aguas residuales de dos formas distintas: mediante una modificación total de los tratamientos convencionales o mediante pequeñas modificaciones en las EDAR existentes.

En el caso de sustituir las EDAR convencionales por estaciones para la recuperación de recursos, Batstone et al., (2015) y Fernández-Arévalo et al., (2017) coinciden en que hay dos tipos de esquemas de tratamiento: línea principal de baja energía, Low Energy Mainline (LEM) en inglés; y partición, liberación, recuperación, Partition-Release-Recovery (PRR).

- *LEM*: este esquema de tratamiento se caracteriza por aplicar las tecnologías de recuperación sobre la línea de aguas. Para llevar a cabo la depuración del agua residual mediante este tipo de esquema, es común el uso de procesos anaerobios con un bajo consumo energético como el reactor anaerobio de membranas (AnMBR) para la eliminación de la materia orgánica y, posteriormente, diferentes tecnologías para la recuperación de nutrientes. El AnMBR es la combinación de un reactor anaerobio con un sistema de filtración. De acuerdo con lo expuesto por Seco et al., (2018), la presencia de la membrana favorece la retención de microorganismos de crecimiento lento y la posibilidad de operar con un tiempo de retención celular (TRC) alto en volúmenes no muy elevados debido al desacoplamiento del TRC con el tiempo de retención hidráulico (TRH). Además, los ahorros en aireación, la posibilidad de trabajar a altas cargas, la capacidad de eliminar compuestos de lenta degradación, la menor producción de fango y su estabilización, así como la posibilidad de producir energía como biogás, hacen de este tratamiento una alternativa interesante respecto a los fangos activados. Esta tecnología permite mantener los nutrientes del agua residual, permitiendo así la posterior recuperación de estos. A partir de este punto, diferentes opciones han sido propuestas. Por ejemplo, Batstone et al., (2015) sugieren la aplicación de procesos de eliminación autotrófica de amonio como el ANAMMOX y un

proceso de absorción para la recuperación de fósforo después del AnMBR. Las bacterias ANAMMOX, tal y como se explicó anteriormente, son unos microorganismos autótrofos capaces de oxidar el amonio con consumo mínimo de oxígeno y sin la necesidad de adicionar materia orgánica.

- *PRR*: estos esquemas de tratamiento buscan la eliminación de DQO y la acumulación de nutrientes en los sólidos ya sea en forma de polímeros intracelulares o mediante asimilación. Es decir, focalizan la recuperación de recursos a partir de la línea de fangos. El fósforo y el carbono soluble son acumulados por los organismos heterótrofos aerobios en forma de polihidroxialcanoatos, glucógeno y polifosfatos los cuales son utilizados por estos como fuente de energía (Batstone et al., 2015). Posteriormente, mediante una digestión anaerobia, se estabilizan esos sólidos y se produce la suelta de esos nutrientes susceptibles de ser recuperados, a la vez que se produce biogás, el cual puede ser utilizado como fuente de energía. Finalmente, una vez que esos compuestos se encuentran en forma soluble y en elevadas concentraciones, diferentes tecnologías pueden ser aplicadas para la recuperación de estos nutrientes. Por ejemplo, Batstone et al., (2015) propone el uso de fotobiorreactores de membrana con un cultivo mixotrófico bacteria-alga donde los nutrientes se acumulan intracelularmente y se elimina la DQO, un proceso de digestión anaerobia para la suelta de esos productos acumulados y posteriormente, para la recuperación de nutrientes, tecnologías como la precipitación de estruvita (fósforo y nitrógeno) o el *stripping* (nitrógeno).

No obstante, estos dos grandes bloques no han de ser vistos como compartimentos estancos, dado que algunos autores han propuesto la combinación de ambos en función de las características del agua a tratar. En este caso se encuentra la planta propuesta por Seco et al., (2018) donde presentan una WRRF completa a escala piloto donde el agua decantada en un decantador primario alimenta un AnMBR para eliminar la materia orgánica además de producir energía; un cultivo de microalgas en unos fotobiorreactores de membrana que absorbe intracelularmente los nutrientes eliminándolos del efluente del AnMBR, recuperando agua y fijando el CO₂. Y, por último, esas microalgas junto con el fango primario y fango del AnMBR, son co-digeridas en condiciones termófilas. Este co-

digestor va acompañado de una membrana para obtener una corriente rica en nutrientes y libre de sólidos sobre la que aplicar diferentes tecnologías para recuperación de fósforo (precipitación de estruvita) y nitrógeno (contactores de membrana).

Por otro lado, diferentes tecnologías pueden ser aplicadas sobre corrientes presentes en las EDAR actuales haciendo posible la recuperación parcial de recursos. Esta opción, además de ser más barata, ya que aprovecha las instalaciones actuales, es más sencilla de aplicar. Para ello, es necesario que las corrientes existentes en las depuradoras presenten características que las haga susceptibles de ser tratadas. Uno de los primeros pasos dados en esta dirección ha sido el aprovechamiento del biogás tras el proceso de digestión anaerobia, el cual, reduce de forma significativa el consumo energético de la planta. Jenicek et al., (2012) han evaluado el balance energético en la depuradora de Praga, llegando a la conclusión de que la autosuficiencia energética es posible mediante la optimización tanto de los consumos de la planta como del proceso de digestión anaerobia.

Más recientemente, se ha venido trabajando en la recuperación de otros recursos como son los nutrientes. Para la recuperación de este tipo de recursos, como el fósforo o el nitrógeno, es necesaria la existencia de una corriente de elevada concentración de alguno de ellos o de ambos. Este último caso es el necesario para que tenga lugar la cristalización de estruvita, el principal método para la recuperación de fósforo. La principal corriente potencial es el sobrenadante de la digestión anaerobia tras su paso por la etapa de deshidratación, presentando esta una elevada concentración de fósforo y amonio, además de una baja concentración de sólidos. Teóricamente, a esta corriente se podría aplicar la cristalización sin necesidad de ningún tipo de modificación en la EDAR. Sin embargo, se da el hecho de que en muchos de los digestores anaerobios tiene lugar una precipitación incontrolada de fósforo, lo cual, además de colmatar las conducciones, puede reducir o impedir la recuperación, como el caso presentado por Serna-García et al., (2021). Por ello, algunos trabajos como el caso de Bouzas et al., (2019), plantean una modificación de la línea de fangos a fin de extraer gran parte del fósforo antes de la digestión anaerobia, maximizando así la recuperación de estruvita y reduciendo la precipitación incontrolada.

La integración de los procesos de recuperación de nitrógeno en las EDAR existentes es relativamente sencilla, ya que la mayoría de las tecnologías existentes pueden acoplarse mediante ligeras modificaciones. De forma general, estas suelen aplicarse sobre el

escurrido de la deshidratación de fango estabilizado tras la digestión anaerobia (Guštin and Marinšek-Logar, 2011) mediante procesos de *stripping* o membranas, lo cual no supone grandes modificaciones en el esquema de tratamiento, simplemente una etapa más dentro de la EDAR. Otra posible configuración sería la de modificar el reactor anaerobio con el objetivo de introducir y sumergir unas membranas, a fin de llevar a cabo la recuperación dentro del reactor durante la digestión (Fillingham et al., 2017). Las diferentes tecnologías para la recuperación de nitrógeno en la EDAR se desarrollan en profundidad en la sección 1.3.4.

1.2.5 Aspectos socio-económicos de la recuperación de recursos

Aunque desde un punto de vista técnico existen en la actualidad varias tecnologías capaces de trabajar a gran escala con el objetivo de recuperar recursos a partir del agua residual, el valor que pueden tener los productos obtenidos con su implementación, juega un papel fundamental en el balance económico y en el desarrollo de estas tecnologías y más en un mundo tan cambiante con respecto a la tecnología, las normativas, la psicología de productores y consumidores, o el propio mercado. A continuación, se muestran algunos otros aspectos que se han de tener en cuenta a la hora de implantar estas tecnologías.

- *Desde el punto de vista de la producción* es importante tanto seleccionar la tecnología más eficiente para cada corriente a tratar, como la calidad del producto, la capacidad de mantener esa calidad de forma constante, el precio de producción o la aplicación de economías de escala a la misma. El coste de la capacidad de recuperación (€/unidad de producción) juega un papel crucial, siendo más bajo cuanto más concentrada sea la corriente a tratar. Por ello, es importante priorizar el uso de los flujos de nutrientes más concentrados como son el estiércol, la orina o los sobrenadantes de la digestión anaerobia. Además, la dependencia de este coste de cambios externos, como puede ser el precio de la electricidad o el de otros recursos necesarios para su aplicación, determinará también la implantación de la tecnología.
- *Desde el punto de vista del mercado* hay que tener en cuenta el precio del producto y las características de los productos con los que compite, la evolución de precio

de los recursos necesarios para la recuperación (energía, reactivos...), el tratamiento de las corrientes residuales o el marketing necesario para poner a la venta el producto. Si las características del producto obtenido son similares a las de los productos comerciales tradicionales, su mercado se crecerá debido a que su implantación en los flujos existentes será directa.

- *Desde el punto de vista ambiental* se debe considerar el efecto de esta nueva tecnología sobre el medio ambiente a nivel de uso de energía, reactivos químicos, materiales o los procesos de conversión necesarios para obtener el producto final. Todo ello se engloba en el análisis de ciclo de vida de cada uno de los productos obtenidos, teniendo en cuenta su proceso de fabricación, su entrada en el mercado, su aplicación, así como su fin de vida y el tratamiento de los residuos asociados. En este balance también hay que tener en cuenta la comparación con los procesos o productos que puede sustituir o complementar y el impacto asociado a los mismos.
- *Desde el punto de vista psicológico* la imagen que tiene el consumidor es determinante y afecta al resto de los aspectos a tener en cuenta. En la actualidad existen estigmas que es necesario romper a la hora de instalar estos productos en el mercado. El origen de estos productos reduce la potencial demanda por parte de los consumidores, poniéndolos en una situación de dificultad ante la competencia por productos ya establecidos y asentados en el mercado. A tenor de que el valor de estos productos se incrementa tanto por la aceptación de los usuarios finales como por su posición en el mercado, su valor ha de basarse en su valor intrínseco, no por su origen. Es por ello que diferentes campañas de marketing y concienciación acerca de las ventajas del uso de este tipo de productos son necesarias y determinarán en gran medida su futuro.
- *Desde el punto de vista legal* es necesario el desarrollo de normativas que fomenten la economía circular y la recuperación de recursos con total seguridad y calidad, favoreciendo así además una mayor autonomía en cuanto a recursos a las diferentes regiones del planeta. Actualmente, según Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo sobre los residuos, para que un residuo deje de

ser considerado como tal (end-of-waste criteria) ha de cumplir las siguientes condiciones:

- la sustancia u objeto se usa normalmente para finalidades específicas.
- existe un mercado o una demanda para dicha sustancia u objeto.
- la sustancia u objeto satisface los requisitos técnicos para las finalidades específicas, y cumple la legislación existente y las normas aplicables a los productos.
- el uso de la sustancia u objeto no generará impactos adversos globales para el medio ambiente o la salud.

No obstante, la aplicación de este concepto no ha sido suficientemente aplicado al campo de las aguas residuales, limitándose en la actualidad al uso del fango como co-substrato en los procesos de co-digestión o su aplicación como enmienda orgánica principalmente (Kehrein et al., 2020).

A pesar de que estas consideraciones puedan parecer en ciertas situaciones cuellos de botella difíciles de superar, han de ser interpretados como puntos clave de los procesos de diseño y gestión estratégica de la depuración de aguas, orientando así el desarrollo hacia rutas de tratamiento basadas en la economía circular.

1.3 Recuperación de nitrógeno

Siguiendo los principios de considerar el agua como una fuente de recursos y de economía circular, este apartado se centra en la recuperación del nitrógeno, objetivo principal de esta tesis. Para ello se muestra la relación del nitrógeno con la actividad humana para, a partir de ahí, presentar las tecnologías aplicadas para su producción industrial y aquellas que permiten recuperar este nutriente a partir del agua residual y otras corrientes ricas en este nutriente.

1.3.1 El nitrógeno y su interacción con el hombre

El nitrógeno es un elemento químico esencial para los seres vivos encontrándose, de forma mayoritaria, en la atmósfera, en forma de gas diatómico (N_2). De forma natural el nitrógeno atmosférico es fijado en el suelo mediante procesos abióticos, como la oxidación por la radiación solar, o procesos bióticos, desarrollados por bacterias presentes en suelo, ya sea libres o en simbiosis con la planta, transformando el nitrógeno gas en amonio o amoniaco. Estas moléculas nitrogenadas son sintetizadas por las plantas, entrando así en la cadena trófica. Los excrementos y la orina, rica en amoniaco, hacen que este nitrógeno vuelva al suelo. De forma paralela, diferentes bacterias presentes en el suelo son capaces de oxidar este amonio a nitrito o nitrato, siendo estas moléculas también asimiladas por las plantas. Por último, estos componentes oxidados del nitrógeno vuelven a la atmósfera mediante procesos de descomposición llevados a cabo por bacterias desnitrificantes, las cuales transforman el nitrato en nitrógeno gas, que vuelve a la atmósfera.

No obstante, el ciclo del nitrógeno asociado a la interacción humana podría representarse como ejemplifica Verstraete et al., (2016), el cual estaría compuesto de cuatro grandes nudos: fertilizante, cultivo, alimento y consumo (Figura 1.6). En este ciclo, el nitrógeno juega un papel fundamental como compuesto fertilizante en los cultivos, que luego son consumidos por el hombre. Como se ha comentado anteriormente, las aguas residuales actúan como sumidero del nitrógeno, llegando el nitrógeno a ellas (N “usado”) principalmente mediante las corrientes de saneamiento y de forma más minoritaria, a través de las pérdidas e ineficiencias del ciclo. La necesidad de eliminar estos compuestos del agua residual se debe a la pérdida de calidad de las masas de agua cuando se produce una acumulación de nutrientes dando lugar a procesos de eutrofización.

La eutrofización es un proceso biológico por el cual, debido a una cantidad excesiva de nutrientes como el amonio y fosfato en una corriente de agua, tiene un lugar un excesivo crecimiento de algas, cianobacterias y otras plantas marinas que cubren la superficie del agua. Esto reduce tanto el oxígeno disuelto en el agua como la entrada de luz, alterando totalmente el ecosistema, dando lugar a la descomposición de los seres vivos presentes en la masa de agua y a la producción de olores y sustancias tóxicas.

Las importantes pérdidas que tienen lugar en el ciclo del nitrógeno hacen imperativo la reducción de las mismas y el desarrollo de procesos que permitan hacer un uso óptimo de los recursos. En los países de nuestro entorno, estas pérdidas están relacionadas con el proceso de obtención de los fertilizantes, el uso incontrolado de los mismos, lo cual provoca su aparición en la escorrentía, la producción de alimentos o el desperdicio de estos. Por ejemplo, únicamente el 17% del amonio producido mediante el proceso Haber-Bosch es consumido por los humanos a través de los cultivos, el resto termina en la atmósfera y las aguas (Beckinghausen et al., 2020). Se estima, según Verstraete et al., (2016), que este flujo de pérdidas representa entre el 25 y el 50% de los alimentos producidos en los países desarrollados.

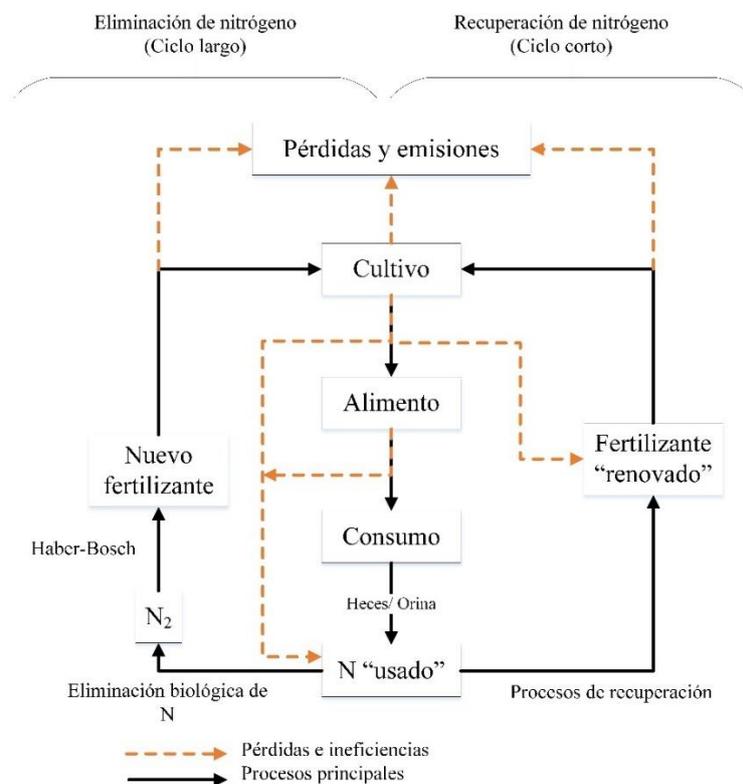


Figura 1.6. Esquema del flujo antropogénico del nitrógeno (modificado de Verstraete et al., 2016).

A la hora de cerrar el proceso, se plantean en la Figura 1.6 dos ciclos. El primero de ellos, el ciclo largo, se basa en la eliminación biológica de nitrógeno en las EDAR, mediante los procesos de nitrificación-desnitrificación. Como se comentó anteriormente, en estos procesos el nitrógeno es transformado en N_2 que se emite a la atmósfera. Según Crawford

& Sandino, (2010) este proceso representa alrededor del 54% del consumo energético de un proceso de fangos activados. A partir de este nitrógeno gas que se encuentra en la atmósfera, se obtienen fertilizantes nitrogenados mediante el proceso de Haber-Bosch, también electro-intensivo. Por el contrario, el ciclo corto se basa en la aplicación de tecnologías de recuperación de nitrógeno en la propia EDAR, tales como *stripping*, contactores de membrana o la precipitación de estruvita. La posibilidad de extraer el nitrógeno del agua residual y convertirlo en fertilizantes en un único paso, hace que los consumos energéticos globales se reduzcan notablemente.

A pesar de que el potencial uso que tiene el agua residual como fuente de recursos es reconocido desde hace décadas, los procesos de recuperación están habitualmente centrados en la recuperación de fósforo en forma de estruvita o hidroxapatita, debido a que es un recurso no renovable e insustituible. No obstante, la preocupación con respecto al nitrógeno, la cual ha surgido más recientemente, no se debe tanto a la escasez de este elemento en la naturaleza, sino a los costes asociados tanto a su eliminación de las aguas residuales como, principalmente, a la producción de fertilizantes nitrogenados mediante el proceso de Haber-Bosch (HB).

1.3.2 Proceso Haber-Bosch (HB)

El proceso HB fue desarrollado en 1909 y es el proceso utilizado actualmente para la síntesis del amonio partir del N_2 atmosférico y el hidrógeno (Solon et al., 2019), representando más del 96% de la producción de amoniaco (Smith et al., 2020). En la Figura 1.7 se muestra un esquema del proceso. Un gas natural con un contenido variable en metano e hidrógeno y el aire atmosférico, con un 79% en N_2 , entran en contacto con el catalizador a $500^\circ C$ para generar la mezcla de N_2 , H_2 y CO_2 . Posteriormente, es esta mezcla la que se introduce en el reactor, donde a 450° y 300 bares, se produce la generación de amoniaco, en forma de gas, el cual es enfriado obteniéndose así una disolución pura de amoniaco líquido. Al ser una reacción natural muy lenta, el proceso se acelera con un catalizador de hierro y es promovido por óxidos de aluminio y potasio, permitiendo así que el equilibrio se alcance con mayor rapidez. El aluminio, aunque no tiene influencia en la velocidad de la reacción, actúa como promotor estructural, evitando la sinterización de las partículas de hierro. El potasio, por contra, aumenta la tasa de formación del amoniaco en más de dos órdenes de magnitud debido a que facilita la

desorción del amoníaco de la superficie del catalizador (Cherkasov et al., 2015). Por último, los catalizadores de hierro, requieren de altas temperaturas y alta presión a fin de aumentar la velocidad de la reacción.

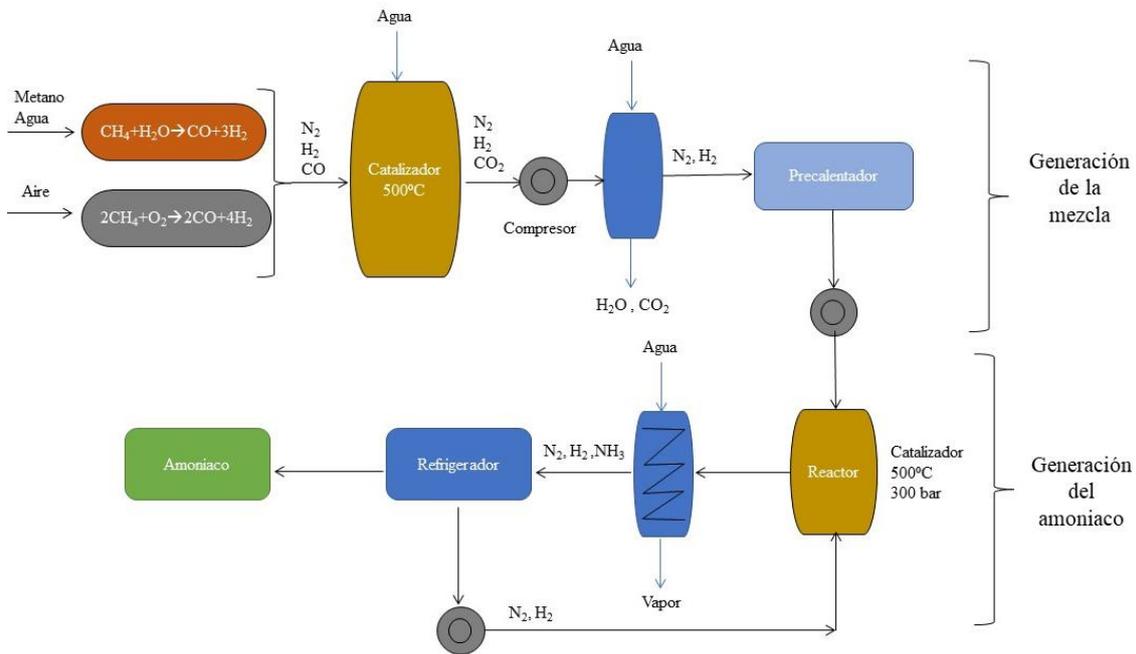


Figura 1.7. Esquema del proceso Haber-Bosch

El proceso HB es un proceso electro-intensivo y con un impacto importante desde el punto de vista ambiental. Su consumo se estima en $6,4 \times 10^{12} \text{ MJ} \cdot \text{año}^{-1}$, lo cual es equivalente a 90.000.000 coches en lo que a consumo eléctrico se refiere o 80.000.000 personas en términos de calentamiento global (Razon, 2014). De acuerdo con Beckinghausen et al., (2020), para producir una tonelada de fertilizante amoniacal, se necesitan 949 m^3 de gas natural, emitiendo así 1,6 toneladas de dióxido de carbono. Desde el punto de vista económico, cabe destacar también que el coste de producción sufre una importante fluctuación debido a su dependencia del gas natural, dado que es la fuente de hidrógeno del proceso. El gas natural representa entre el 70% y el 90% del coste de producción del amoníaco (Huang, 2007). Smith et al., (2020) destacan que este proceso fue concebido y desarrollado en un contexto de uso intensivo de combustibles fósiles, lo que hace que sean la principal fuente de energía de este. Esta fuerte dependencia reduce considerablemente su capacidad de optimización y adaptación a un mundo más limitado en la presencia de estas fuentes de energía. Además, aunque la síntesis del amoníaco es

una de las reacciones más estudiadas, los catalizadores de hierro que se utilizan son esencialmente los mismos que hace un siglo (Boudart, 1981; Cherkasov et al., 2015). Estos hechos ponen de manifiesto la necesidad de evaluar nuevas tecnologías alternativas a este proceso. Aunque se está trabajando en procesos industriales para reemplazar al proceso HB como el sugerido por Soloveichik, (2019), basado en procesos electroquímicos, estos necesitan aún años de desarrollo. En este contexto, la recuperación de nitrógeno a partir del agua residual parece una alternativa factible debido a la cantidad de nitrógeno presente, el conocimiento de la tecnología y el impacto positivo en emisiones de efecto invernadero. Diferentes tecnologías se han venido desarrollando en los últimos años para aplicar sobre corrientes ricas en nitrógeno, siendo algunas de ellas susceptibles de ser usadas en una EDAR.

1.3.3 Corrientes potenciales para la recuperación de nitrógeno

Como se ha mencionado anteriormente, la concentración de nitrógeno de la corriente a tratar es determinante a la hora de evaluar la tecnología o las tecnologías a aplicar a la hora de recuperar el nitrógeno de esta. Normalmente, una elevada concentración de la corriente reduce los costes asociados al tratamiento de esta. Aunque existen en la actualidad diferentes tratamientos para concentrar el nitrógeno, algunos de los cuales se explicarán más adelante, como el intercambio iónico o la electrodiálisis, lo ideal es ahorrarse este paso siempre que sea posible, y trabajar con corrientes con una elevada concentración de nitrógeno amoniacal de forma natural. Las principales corrientes que cumplen con estas características serían la orina, residuos como el estiércol o el sobrenadante de la digestión anaerobia. A continuación, se muestran las características más importantes de estas corrientes:

- Orina: La orina es la principal fuente de nitrógeno amoniacal de las EDAR. Aproximadamente representa el 75% de la carga de nitrógeno total y menos del 1% de volumen (Larsen and Gujer, 1996). La concentración de nitrógeno puede alcanzar los 10-12 g·l⁻¹ mientras que la de fósforo es de 0,1-0,5 g·l⁻¹ (Patel et al., 2020). A pesar de que es una corriente muy interesante desde el punto de vista de la recuperación de nutrientes, tiene el hándicap de que esta corriente suele venir diluida en las aguas residuales. Por ello, en diversos estudios se realiza una separación selectiva de esta corriente. A partir de ella se pueden obtener la

recuperación conjunta de nitrógeno y fósforo en forma de cristalización de estruvita (Aguado et al., 2019), la recuperación de nitrógeno únicamente en forma de sulfato de amonio (Zamora et al., 2017) o la producción de hidrógeno (Kuntke et al., 2014).

- **Estiércol:** El estiércol es el principal residuo de las industrias ganaderas. Esta corriente presenta muchas similitudes en cuanto a concentración de nitrógeno y fósforo con la orina. Las concentraciones de nitrógeno de esta corriente en la bibliografía son elevadas y con gran variabilidad variando desde $0,65 \text{ g N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$ (Hernández and Rodríguez, 2013) a $5,3 \text{ g N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$ (Astals et al., 2011). Debido a su elevado contenido en materia orgánica biodegradable, y a la necesidad de estabilizarlo, el estiércol suele tratarse mediante procesos anaerobios. El inconveniente está en que el nitrógeno presente en forma de proteína y urea es convertido en amoniaco, dando lugar a procesos de inhibición de la digestión anaerobia (Bayrakdar et al., 2017). Es por ello, que la aplicación de tecnologías para la recuperación de nitrógeno sobre esta corriente no está ya solo enfocada en el hecho de recuperar el amonio presente, sino en el de reducir la inhibición de la digestión anaerobia y obtener una mayor producción de biogás.
- **Sobrenadante de digestión anaerobia:** esta corriente presenta una concentración de nitrógeno amoniacal entre $0,5-1,2 \text{ g N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$, lo que la hace una gran candidata como fuente de nitrógeno a recuperar. La principal ventaja de esta corriente, aparte de su concentración, es su disponibilidad, dado que en las depuradoras de grandes poblaciones hay un importante caudal de la misma. Esta disponibilidad hace que esta sea la corriente con mayor potencial de usarse a gran escala, debido a que no es necesario hacer cambios en los tratamientos o en la separación de fracciones del agua residual. Además, al ser una corriente biológicamente estabilizada, fruto de la digestión anaerobia, presenta unas condiciones más favorables que las corrientes anteriormente mencionadas. Por el contrario, el inconveniente más destacado es la posible presencia de sólidos, los cuales han de retirarse previamente a la aplicación de la mayoría de las tecnologías.

- Otras aguas industriales: A pesar de que no están muy presentes en la literatura, cualquier otra corriente procedente de alguna actividad industrial con una elevada concentración de nitrógeno amoniacal sería susceptible de ser usada como fuente de nitrógeno. Un ejemplo son las aguas residuales procedentes de industrias de curtido de pieles, las cuales presentan una concentración de nitrógeno amoniacal de entre 200 y 500 mg $\text{NH}_4^+\text{-N}\cdot\text{l}^{-1}$ (Carrera et al., 2003).

En la Tabla 1.1 se muestra una comparativa de las principales características de las corrientes anteriormente descritas.

Tabla 1.1. Principales características de las corrientes ricas en nitrógeno amoniacal.

| | Orina * | Estiércol** | Sobrenadante de la digestión anaerobia*** |
|--|----------------|--------------------|--|
| DQO ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) | 4,1 | 6,8 | 1,3 |
| $\text{NH}_4\text{-N}$ ($\text{g N}\cdot\text{l}^{-1}$) | 4,2 | 1,8 | 0,8 |
| $\text{PO}_4\text{-P}$ ($\text{g P}\cdot\text{l}^{-1}$) | 0,2 | 0,2 | 0,03 |
| pH ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) | 9 | 7,5 | 8,1 |

*Basado en los datos de (Kuntke et al., 2012; Zamora et al., 2017); **Basados en datos de (García-González and Vanotti, 2015); Basados en datos de (Noriega-Hevia et al., 2020)

1.3.4 Tecnologías para la recuperación de nitrógeno a partir del agua residual.

En los últimos años diferentes tecnologías de tratamiento se han venido desarrollando, dando lugar a diversas alternativas para recuperar el nitrógeno en función de la fuente a tratar, sus condiciones o del producto que se pretenda obtener. Una de las principales conclusiones alcanzadas es que la eficiencia de todos estos procesos decrece a bajas concentraciones de amonio, por lo que, en ausencia de corrientes con una elevada concentración de nitrógeno amoniacal como las expuestas anteriormente, se recomienda seguir los siguientes pasos (Kehrein et al., 2020):

1. La acumulación de nutrientes mediante métodos químicos, biológicos o físicos.

2. La suelta de estos nutrientes mediante métodos químicos, biológicos o físicos.
3. La extracción y recuperación de estos en forma de fertilizante concentrado a partir de procesos físicos, químicos o biológicos.

En el caso de que la corriente a tratar presente una elevada concentración, únicamente sería necesario el tercer paso. En la Figura 1.8 se encuadran las principales tecnologías aplicadas, las cuales se desarrollan en las siguientes secciones.

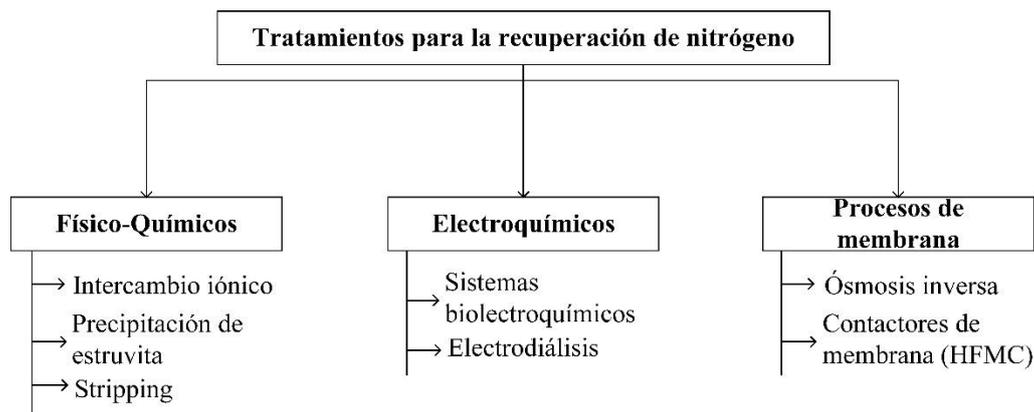


Figura 1.8. Clasificación de los distintos tratamientos para la recuperación de nitrógeno.

1.3.4.1 Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso fisicoquímico que se ha venido utilizando en las últimas décadas para la recuperación de nitrógeno, así como de otros iones. Se trata de un proceso de adsorción en el cual una zeolita o resina, empaquetada en una columna, es capaz de intercambiar iones con la corriente con la que entra en contacto. Estos intercambiadores, habitualmente tratados química y/o térmicamente, tienen una estructura micro y mesoporosa que proporciona una gran capacidad de intercambio en poca superficie, así como una alta eficiencia y una rápida cinética (Lubensky et al., 2019). La Figura 1.9 muestra un esquema del proceso de intercambio iónico. Este empieza con la puesta en contacto de los intercambiadores con la corriente a tratar. Los cationes de amonio son retenidos por la resina o zeolita. Para que estos cationes sean retenidos, los cationes originalmente presentes en la resina se liberan. Esta capacidad de intercambio es limitada, por lo que, cuando la proporción de cationes adsorbidos sea elevada ya no

quedarán cationes que intercambiar y, por tanto, la resina estará saturada. Cuando esta estructura porosa se satura, debe de ser regenerada, con una disolución del ion original, (normalmente sodio, regenerado con sosa o NaCl), obteniendo por un lado una corriente rica en nitrógeno a un pH básico y por otro la columna disponible para realizar el ciclo de nuevo.

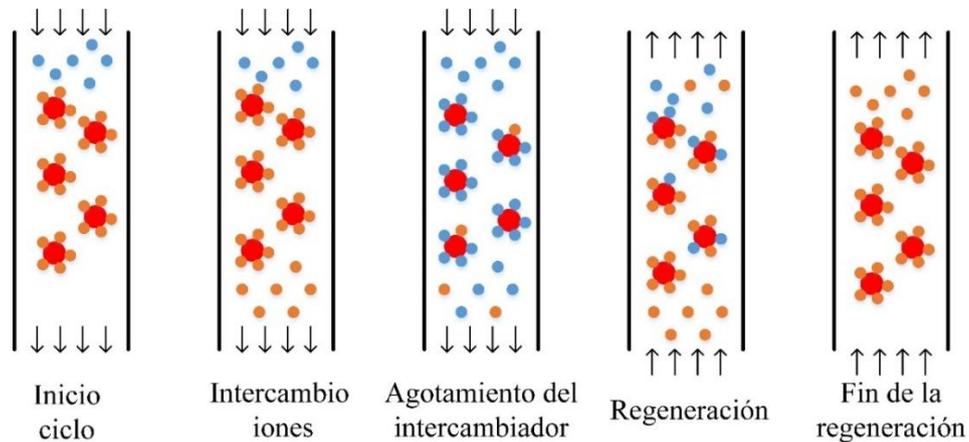


Figura 1.9. Esquema del proceso de intercambio iónico

Las principales ventajas de esta tecnología es que presenta buenas eficiencias con un reducido consumo de energía y con un funcionamiento relativamente sencillo. Sin embargo, la posibilidad de ser una opción potencialmente de bajo coste para la recuperación de nitrógeno va a depender del uso de reactivos para la regeneración y mantenimiento de las columnas de intercambio (Vaneckhaute et al., 2017). Esta tecnología ha sido aplicada en diferentes corrientes como en aguas residuales tratadas o sobrenadantes de digestión anaerobia, pero su efectividad ha venido determinada por la velocidad de saturación de las columnas de intercambio, lo cual está íntimamente relacionado con la afinidad entre los iones a capturar y el intercambiador. Por lo tanto, en algunos casos, algunos pretratamientos como la filtración, pueden ser necesarios para reducir sólidos y posibles cationes competidores del amonio, y así, incrementar su eficiencia.

Hay muchos tipos de materiales que pueden ser utilizados como intercambiadores iónicos para la recuperación de nitrógeno. Por ejemplo, las zeolitas naturales como puede ser la clinoptilolita $(\text{Na, K, Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al, Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$, han sido extensamente estudiadas

y aplicadas debido a su gran selectividad por el amonio y su bajo coste. Esta zeolita enriquecida con el amonio intercambiado es considerada como un fertilizante de liberación lenta debido a su alta porosidad y que la velocidad de suelta de ese amonio es más lenta que la capacidad de adsorción (Vaneckhaute et al., 2017). Huang et al., (2018) analizan en su trabajo diferentes zeolitas y adsorbentes atendiendo a su capacidad para adsorber el amonio, concluyendo que las zeolitas naturales tienen una capacidad de adsorción de 8-49 mg N-NH₄·g⁻¹ a diferentes rangos de concentración y una eficiencia de entre 60-97%. Las resinas catiónicas por el contrario, presentan una mayor adsorción que las zeolitas naturales, pero su selectividad es menor (Farkaš et al., 2005). Esto se debe a que, durante el intercambio, otros cationes, especialmente cationes divalentes, compiten con el amonio (prioridad adsorción: Ca²⁺ >Mg²⁺ >K⁺ >NH₄⁺ >Na⁺). Aunque algunos autores como Wang et al., (2017) sugieren la posibilidad de aplicar una membrana capacitativa de deionización como un pretratamiento para eliminar iones que compiten con el amonio, esta aplicación es escasa actualmente. La capacidad de adsorción de estas resinas se mueve en un rango de 28-74 mg N-NH₄·g⁻¹ (Huang et al., 2018).

Aunque algunos autores han trabajado con la aplicación directa de zeolitas como fertilizante, este proceso es aplicado mayoritariamente con el objetivo de extraer el amonio de una corriente diluida y conseguir una concentrada. En esta línea, Lubensky et al., (2019) combinan la aplicación de un intercambio iónico usando clinolitolita con un proceso de *stripping* obteniendo sulfato de amonio como producto final; Sancho et al., (2017) aplican unas zeolitas naturales enriquecidas con sodio y, posteriormente, unos contactores de membrana de fibra hueca para obtener el amonio en forma de fertilizante nitrogenado; Huang et al., (2020) proponen el intercambio iónico a escala industrial para separar el nitrógeno y el fósforo de forma individual y, en un paso posterior, la recuperación de fósforo como hidroxiapatita y contactores de membrana para la recuperación del nitrógeno. En la Tabla 1.2 se muestran las características de algunos de los trabajos publicados recientemente de la aplicación de intercambiadores iónicos para la extracción de amonio. Los diferentes trabajos publicados muestran algunos de los principales intercambiadores aplicados, así como la gran variabilidad de corrientes y concentraciones de amonio susceptibles de ser tratadas con el objetivo de recuperar el nitrógeno amoniacal.

Tabla 1.2. Comparativa de diferentes trabajos que utilizan el intercambio iónico para la recuperación de amonio.

| Intercambiador | Corriente tratada | Concentración (ppm N-NH₄) | Adsorción máxima (mg N·g⁻¹) | % Eficiencia | Escala | Referencia |
|---------------------------------|-------------------------------|---|---|-------------------------|---------------|-------------------------|
| Clipnoptilolita | Sobrenadante de digestión | 1.000 | 3,5 | 60 | Laboratorio | (Lubensky et al., 2019) |
| Clipnoptilolita-Na | Agua tratada | 50 | 29 | 95 | Laboratorio | (Sancho et al., 2017) |
| Titanato de sodio amorfo | Agua residual | 20 | 45 | 80 | Laboratorio | (Zhang et al., 2019) |
| Clipnoptilolita-Al | Efluente secundario sintético | 25 | 30 | 95 | Laboratorio | (Guaya et al., 2015) |
| Cenizas tratadas | Sintético | 1.000 | 16 | 73 | Laboratorio | (Zhang et al., 2011) |
| Mesolita | Sobrenadante de digestión | 600 | 27-36 | 95 | Piloto | (Thornton et al., 2007) |

1.3.4.2 Cristalización de estruvita

La importante presencia de fósforo en las aguas residuales unido a la escasez de la roca fosfática, la cual es la principal fuente de este recurso, y que ha sido tradicionalmente dependiente de intereses geopolíticos y fluctuaciones de mercado (Guedes et al., 2014), hace que la recuperación de este recurso sea de especial interés. A pesar de que el fósforo puede ser recuperado como hidroxiapatita (Wan et al., 2017), fosfato cálcico (Law & Pagilla, 2019) o estruvita (Martí et al., 2017), es este último el proceso más interesante por su capacidad de recuperar nitrógeno y fósforo de manera conjunta. La estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MAP) es considerada como un fertilizante de liberación lenta que se caracteriza por su baja solubilidad y su elevado contenido en fósforo (un 13% en masa). No obstante, la capacidad de recuperación de nitrógeno con esta tecnología viene determinada por la ratio molar de la estruvita. Por cada gramo de nitrógeno, son necesarios 2,2 gramos de fósforo. Esta relación, unida a la mayor concentración de amonio que de fósforo en las diferentes corrientes de la EDAR, hace que el porcentaje de recuperación del fósforo que se consigue con esta tecnología sobre la corriente a tratar (60-80%), sea mayor que el del nitrógeno puesto que el primero es el limitante para la cristalización de estruvita. A pesar de esto, el efluente del proceso de cristalización de estruvita sigue presentando elevadas concentraciones de amonio y pH cercano a 9, lo que la hace interesante para aplicar otras tecnologías centradas en la recuperación de nitrógeno como el *stripping* o los contactores de membrana (Morales et al., 2013).

La recuperación de fósforo ya está presente en el campo de las aguas residuales desde hace algunos años y su implantación a escala industrial es más frecuente que las tecnologías de recuperación de nitrógeno exclusivamente. En la Tabla 1.3 se muestran algunos de los principales trabajos donde se aplica la cristalización de estruvita. Las corrientes de aplicación son diversas (sobrenadante de digestión, orina, aguas negras...) y los porcentajes de recuperación de estruvita elevados. Por ejemplo Bouzas et al., (2019) modificaron la línea de fangos de una EDAR, elutriando el fango mixto del espesador, a fin de incrementar la cristalización de estruvita y reducir la precipitación incontrolada que suele tener lugar en el digestor anaerobio. Sumando la producción de estruvita a partir de dicha corriente de elutriación con el escurrido de la centrífuga y el sobrenadante del espesador, se obtuvieron 103 kg estruvita al día, lo que supone un 19% del fósforo total que entraba a la EDAR. En la misma línea Roldán et al., (2020) estudian en este trabajo

el análisis de ciclo de vida de una alternativa para maximizar la recuperación de fósforo en forma de estruvita en una EDAR usando corrientes previas a la digestión anaerobia. Zhou et al., (2019) analizaron la recuperación de fósforo como estruvita utilizando un reactor AirPrex[®]. Este reactor se sitúa después de la digestión anaerobia ejerciendo como cristizador. Su principal característica es que es un reactor aireado con un flujo central permitiendo crear un circuito de convección dentro del reactor determinando, mediante la potencia de ese flujo, el tamaño de los cristales a obtener dado que, cuando alcanzan cierto tamaño, estos se van depositando en el fondo, facilitando así su recogida. A escala industrial cabe mencionar la cristalización de estruvita realizada en la EDAR Sur de Madrid (Lizarralde et al., 2019). En este trabajo se muestra un modelo matemático para analizar las diferentes configuraciones de la planta y condiciones operacionales que permitan la gestión óptima del fósforo en la EDAR. Este modelo fue calibrado y validado a partir de los datos de la experimentación de un año en esta EDAR.

Tabla 1.3. Comparativa de diferentes trabajos que utilizan la precipitación de estruvita como tecnología de recuperación de nitrógeno.

| Corriente tratada | % Eficiencia* | Escala | Referencia |
|---|----------------------|---------------|------------------------|
| Sobrenadante de digestión anaerobia | 90 | Piloto | (Britton et al., 2015) |
| Sobrenadante del decantador primario y sobrenadante de digestión | 86 | Industrial | (Bouzas et al., 2019) |
| Sobrenadante de digestión anaerobia | 87 | Industrial | (Zhou et al., 2019) |
| Orina | 87 | Piloto | (Aguado et al., 2019) |
| Orina | 55 | Piloto | (Wei et al., 2018) |
| Aguas negras | 90 | Laboratorio | (Goel & Kansal, 2020) |
| Aguas negras | 90 | Laboratorio | (Sun et al., 2020) |

*Los porcentajes de eficiencia son relativos al fósforo respecto a la corriente tratada.

1.3.4.3 Stripping

El *stripping* es el proceso más conocido y estudiado para recuperar nitrógeno, habitualmente en forma de disolución de sulfato de amonio. Una corriente con una alta concentración de amonio a un pH elevado (9-11) y/o a elevada temperatura, es introducida en una columna donde se pone en contacto con aire a contracorriente. La necesidad de trabajar a altos pH y temperatura se debe a desplazar el equilibrio amonio-amoniaco hasta este último, de forma que el amoniaco pueda ser extraído con el aire. Son, por lo tanto, dos factores cruciales a la hora de alcanzar la máxima eficiencia del proceso. Este aire captura el amoniaco y lo introduce en un segundo paso en un *scrubber*. Esta unidad es una columna en la cual se pone en contacto este aire cargado en amoniaco con gotas de ácido, normalmente ácido sulfúrico. El amoniaco se absorbe en la corriente líquida y el bajo pH del ácido provoca el desplazamiento del equilibrio de amoniaco a amonio creando una disolución de sulfato amónico con un pH neutro. El pH final de esta disolución se debe a que, a medida que se va capturando el amoniaco por el ácido, el pH de este va subiendo hasta que alcanza un valor cercano a la neutralidad donde ya no es capaz de capturar más amoniaco. La Figura 1.10 muestra un esquema del proceso explicado anteriormente, señalando en azul el perfil de concentración de amoniaco gas en ambas columnas.

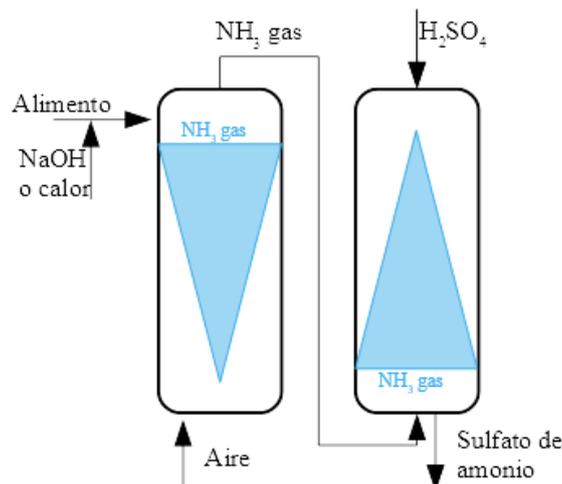


Figura 1.10. Esquema del proceso de stripping.

La tecnología de *stripping*, además de ser ampliamente aplicada, también a escala industrial, presenta unas eficiencias de recuperación muy elevadas, por encima del 85%

en la mayoría de las situaciones. Por el contrario, presenta también algunas desventajas como son el elevado consumo de reactivos, principalmente por la necesidad de subir el pH de la corriente de alimento; la elevada demanda energética, asociada al calor y a la introducción del aire mediante soplantes; y las necesidades de espacio para la instalación de ambas columnas.

La comunidad científica, de forma paralela, ha venido trabajando en la mitigación de los inconvenientes de la tecnología anteriormente presentados. Este es el caso de Yuan et al., (2016) quienes focalizan su trabajo en incrementar la transferencia de masa entre el aire y la corriente líquida rica en nitrógeno con el fin de reducir las necesidades de espacio. Por ello, proponen la implementación de un lecho rotativo sustituyendo la columna tradicional reduciendo en 14 veces el tamaño de este. Respecto al consumo de reactivos, trabajos como el de Boehler et al., (2015) presentan algunas alternativas. En este trabajo, llevado a cabo a escala industrial, se añade un pretratamiento para extraer CO₂ antes del proceso de *stripping* para subir el pH reduciendo el consumo de reactivos, habitualmente sosa. Este pretratamiento puede reducir el consumo de sosa en un 40-50%.

La tecnología de *stripping* ha sido aplicada a diferentes escalas obteniendo elevados resultados de recuperación con corrientes de diversa índole. En la Tabla 1.4 se muestran y comparan algunos de los trabajos más representativos. A modo de ejemplo, Huang et al., (2016) recuperaron nitrógeno a partir de estiércol de porcino previamente digerido anaerómicamente, con eficiencias superiores al 90%. Wei et al., (2018) presentan una configuración para el tratamiento de la orina con el fin de recuperar tanto nitrógeno como fósforo. En un primer paso se recuperaba el fósforo y, la corriente de salida del proceso de precipitación de estruvita era tratada mediante el proceso de *stripping*, obteniendo eficiencias de recuperación del 85%. Al contrario de estos dos trabajos, cuyo principal objetivo era la recuperación de nitrógeno, esta tecnología también se ha aplicado con otros fines. Así, Serna-Maza et al., (2014) aplican el *stripping* para extraer el amoníaco de un proceso de digestión anaerobia para reducir la inhibición por amoníaco de las arqueas metanogénicas, en particular las encargadas de realizar la metanogénesis acetoclástica; o Lei et al., (2007) quienes aplican esta tecnología para purificar el biogás.

Tabla 1.4. Comparativa de diferentes trabajos que utilizan el proceso de stripping para la recuperación de nitrógeno.

| Corriente | Concentración (ppm N-NH ₄) | % Recuperación | pH | T (°C) | Escala | Referencia |
|---------------------------------|--|----------------|------|--------|-------------|-----------------------------------|
| Digestor anaerobio | 227 | 48 | 10 | 70 | Piloto | (Serna-Maza et al., 2014) |
| Digestor anaerobio | 1.510 | 95,3 | 9 | 35-70 | Laboratorio | (Xiaohui Lei et al., 2007) |
| Sobrenadante digestor anaerobio | 2.200 | 88,3 | 10,5 | 50 | Piloto | (Guštin and Marinšek-Logar, 2011) |
| Artificial | 1.000 | 81 | 11 | 40 | Laboratorio | (Yuan et al., 2016) |
| Orina | 8.000 | 90 | 9,3 | 60 | Industrial | (Boehler et al., 2015) |
| Estiércol | 1.200 | 32 | 8,9 | 35 | Piloto | (Alitalo et al., 2012) |
| Lixiviado vertedero | 1.584 | 92 | 9 | 25 | Piloto | (dos Santos et al., 2020) |

1.3.4.4 Sistemas (bio)electroquímicos

Los sistemas (bio)electroquímicos (BES) han aparecido recientemente como una alternativa para la recuperación de nitrógeno. Estas tecnologías se basan en un flujo de electrones como fuerza impulsora que provoca el transporte de los iones cargados positivamente a través de una membrana de intercambio catiónico (MIC). Como muestra el esquema presentado en la Figura 1.11, esta membrana separa dos celdas: ánodo y cátodo. En el ánodo tiene lugar la reacción de oxidación, la cual es la fuente de electrones, mientras que el cátodo, donde tiene lugar la reacción de reducción, es el sumidero de esos electrones (Kuntke et al., 2018). El ion amonio es capaz de atravesar la membrana hacia el cátodo donde el elevado pH produce la conversión de amonio a amoniaco gas, el cual puede ser extraído a través de un proceso de *stripping*. Destaca el hecho de obtener un elevado pH en el cátodo sin la necesidad de añadir una base, reduciendo así el consumo de reactivos en comparación con otras tecnologías. Las principales diferencias entre los procesos bioelectroquímicos y electroquímicos residen en la presencia de catalizadores de la reacción y en los compuestos oxidados. En los sistemas bioelectroquímicos, los microorganismos son capaces de catalizar la oxidación de compuestos orgánicos en electrones, protones y bicarbonato, mientras que, en los sistemas electroquímicos, se produce la oxidación de componentes inorgánicos sin la acción de los microorganismos.

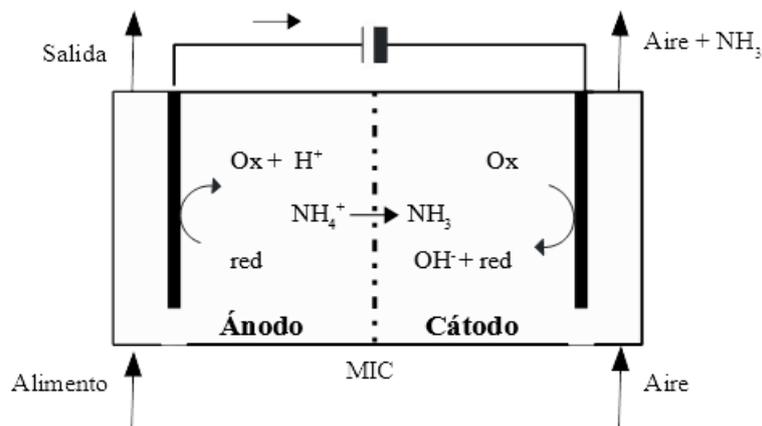


Figura 1.11. Esquema de sistema bio(electroquímico).

Los BES pueden dividirse en dos grandes grupos: celda de combustible microbiana (MFC según sus siglas en inglés) y celdas de electrolisis microbiana (MEC). Las MFC son capaces de producir energía a través de la reducción del oxígeno en agua e hidroxilos los

cuales provocan el transporte de electrones a través del circuito eléctrico. A fin de mantener la electroneutralidad, se induce un transporte de iones a través de la membrana de intercambio catiónico, como puede ser el amonio. Por el contrario, en las MEC, el agua se reduce en hidrógeno e hidroxilos. Esto proporciona a las MEC una ventaja respecto a las MFC y es la producción de hidrógeno, la cual puede servir tanto para favorecer el *stripping* del amoniaco sin la necesidad de añadir aire, como proporcionar un valor añadido debido a la producción de este gas (Kuntke et al., 2014). El hidrógeno es considerado una fuente de energía limpia lo que le da un valor económico importante, mayor que la electricidad. Cabe destacar que la óptima aplicación de ambas celdas viene determinada por la biodegradabilidad del sustrato, la relación DQO/N (Kuntke et al., 2018) y la concentración de amonio, dado que este puede provocar procesos de inhibición en las bacterias del ánodo ($>4 \text{ g N-NH}_4 \cdot \text{l}^{-1}$) (Zhang and Angelidaki, 2015).

Estas tecnologías han sido aplicadas a escala de laboratorio por diferentes autores en los últimos años. Algunos de los trabajos publicados se comparan en la Tabla 1.5. Todos ellos están focalizados en la recuperación de nitrógeno, no obstante, se han desarrollado algunas modificaciones de estos procesos en los últimos años para permitir la recuperación conjunta de nitrógeno y fósforo. Un ejemplo es el caso de Wan et al., (2017), quienes diseñaron un esquema de tratamiento con un proceso de ósmosis inversa y una MEC para recuperar fósforo y nitrógeno de forma simultánea.

Aunque estas tecnologías son muy prometedoras y han crecido enormemente en los últimos años, se enfrentan a diferentes cuellos de botella a la hora de su aplicación a gran escala y de forma extendida. En primer lugar, su coste, especialmente por los metales necesarios para la catálisis, así como la membrana; y, en segundo, la necesidad de más desarrollo y conocimiento para poder aplicarlos a una escala industrial dado que la mayoría de las investigaciones actuales se limitan a escala de laboratorio. Fuera del laboratorio, su funcionamiento es inestable debido a fugas, la poca energía producida, fluctuaciones del influente y la formación de productos no deseados (Kehrein et al., 2020). Por último, al igual que en todos los procesos donde una membrana está involucrada, el ensuciamiento de esta fruto de la formación de sólidos sobre su superficie afecta a la selectividad de la misma y, por lo tanto, al buen funcionamiento del sistema.

Tabla 1.5. Comparativa de diferentes trabajos que utilizan procesos electroquímicos para la recuperación de nitrógeno.

| Efluente | Concentración (ppm N-NH₄) | Tecnología | % Recuperación | Consumo (kWh·kgN⁻¹) | Escala | Referencia |
|--|---|-------------------|---------------------------|---|---------------|--------------------------|
| Sobrenadante de digestión anaerobia | 2.120 | ES | 40 | 13,1 | Laboratorio | (Desloover et al., 2012) |
| Lixiviado vertedero | 4.540 | MEC | 54 | 8,5 | Laboratorio | (Qin et al., 2016) |
| Agua residual | 5-40 | MFC | 85-15 | - | Laboratorio | (Ye et al., 2019) |
| Orina | 4.800 | ES | 76 | 12,7 | Laboratorio | (Luther et al., 2015) |
| Orina | 4.000 | MEC | 31 | 13 | Piloto | (Zamora et al., 2017) |
| Orina | 4.050 | MFC | 57 | -0,96 | Laboratorio | (Kuntke et al., 2012) |
| Orina | 700 | MEC | 33 | 2 | Laboratorio | (Kuntke et al., 2014) |

1.3.4.5 Electrodiálisis

La electrodiálisis (ED) es un sistema electroquímico ampliamente aplicado en el campo del agua potable y que ha comenzado a ser aplicado en el campo de la recuperación de nutrientes en los últimos años. Las principales diferencias entre las BES y la ED es que esta última oxida compuestos inorgánicos en vez de orgánicos y que este proceso no está catalizado por la acción de las bacterias. En la ED se aplica una corriente eléctrica que genera un gradiente de potencial usado para concentrar o diluir los iones presentes en la solución a tratar (Thompson Brewster et al., 2016). Normalmente el proceso de ED consta de membranas de cationes y aniones dispuestas de forma alterna y separadas, con electrodos en ambos extremos a fin de crear el campo eléctrico, el cual provoca la migración de los iones a través de las membranas (Vineyard et al., 2020). Su esquema es similar al que se muestra en la Figura 1.11 en ausencia de los microorganismos en ánodo y cátodo. Aunque esta tecnología tiene una aplicación limitada a gran escala para la recuperación de nutrientes (Vaneckhaute et al., 2017), sí que ha sido aplicada satisfactoriamente a escala piloto sobre diferentes corrientes como el sobrenadante de la digestión anaerobia (Ward et al., 2018) o estiércol de cerdo (Shi et al., 2018). Varios ejemplos de aplicaciones de esta tecnología se comparan en la Tabla 1.6.

El principal inconveniente de esta tecnología, al igual que los sistemas bioelectroquímicos, es el *fouling* de la membrana debido a la formación y precipitación de sólidos, el cual reduce tanto la selectividad como la capacidad de iones de atravesar la membrana. Para tratar de reducir este efecto varias alternativas han sido desarrolladas, siendo la más importante la electrodiálisis reversible. El cambio en la polaridad de los electrodos provoca la ruptura de los agregados depositados en la membrana, proporcionando así un sistema de limpieza de esta. Aplicando este sistema, Shi et al., (2019) obtuvieron eficiencias de recuperación de nitrógeno superiores al 80% tratando estiércol de cerdo. Otra modificación que está cobrando importancia es la aplicación de membranas bipolares acompañando a la electrodiálisis. La unión de la membrana bipolar posibilita la separación del agua en OH^- y H^+ , bajo un campo eléctrico, favoreciendo así la separación de aniones y cationes en diferentes compartimentos, creando así un compartimento con disoluciones de ácido y otro con disoluciones de bases, a partir de las sales iniciales (Shi et al., 2018). El elevado pH de la cámara de bases favorece la recuperación de nitrógeno mediante un proceso de *stripping*.

Tabla 1.6. Comparativa de diferentes trabajos que utilizan procesos electrodiálisis para la recuperación de nitrógeno.

| Corriente | Concentración (ppm N-NH ₄) | Tecnología | % Eficiencia | Escala | Consumo (kWh·kg N ⁻¹) | Referencia |
|----------------------------------|---|-----------------------|-----------------|-------------|--------------------------------------|---------------------------|
| Sobrenadante digestión anaerobia | 7.100 | ED | 76 | Piloto | 4,9 | (Ward et al., 2018) |
| Estiércol | 5.400 | Membrana bipolar + ED | 78 | Laboratorio | 19 | (Shi et al., 2018) |
| Estiércol | 2.600 | ED reversible | 84 | Laboratorio | 50 | (Shi et al., 2019) |
| Estiércol | 3.200 | ED+ <i>Stripping</i> | 95 | Laboratorio | 18,05 | (Ippersiel et al., 2012) |
| Agua residual sintética | 1.160 | Membrana bipolar + ED | 85-91 | Laboratorio | 5,3 | (van Linden et al., 2020) |
| Orina | 4.000 | ED+ <i>Stripping</i> | 93 | Laboratorio | 8,5 | (Tarpeh et al., 2018) |

1.3.4.6 Ósmosis directa

Otra tecnología que se ha venido aplicando recientemente para la recuperación de nutrientes, es la ósmosis directa. La principal característica de estos procesos, y la que la hace diferencial con otras tecnologías, es su transferencia de masa. La fuerza impulsora en este caso es la presión osmótica, la cual favorece el paso de agua a través de una membrana semipermeable desde una solución diluida a la solución de extracción, más concentrada (Figura 1.12). Este paso de flujo hacia la corriente de extracción tiene lugar en ausencia de una presión hidráulica, lo cual reduce los consumos energéticos comparado con otras tecnologías (Xie et al., 2016). El objetivo es el de extraer el agua de la corriente a tratar, incrementando la concentración de, en este caso, amonio, mediante la diferencia de presión osmótica entre ambas corrientes.

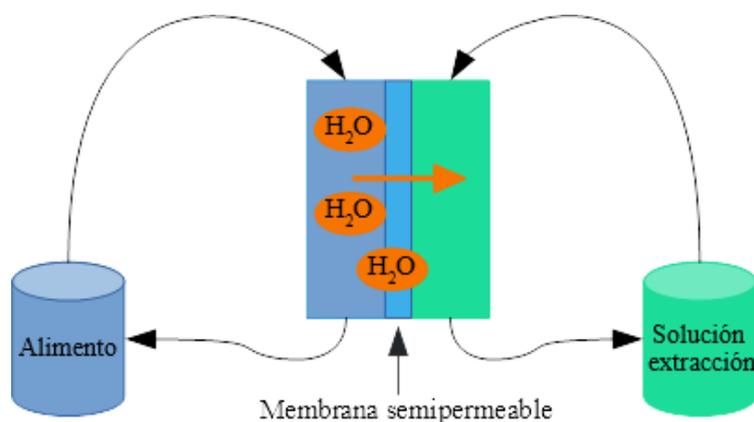


Figura 1.12. Esquema del proceso de ósmosis directa.

Además del bajo coste energético, debido a que la fuerza impulsora es la presión osmótica, la ósmosis directa se caracteriza por la producción de un producto de elevada calidad y su bajo potencial de ensuciamiento (Robles et al., 2020). Por el contrario, su principal inconveniente es la difusión incontrolada de iones desde la corriente extractante, normalmente agua de mar o una disolución con una elevada concentración de iones, reduciendo así la efectividad del proceso. A pesar de esto, se han obtenido buenas eficiencias, como se muestra en la Tabla 1.7. Por ejemplo, Nguyen et al., (2013) consiguieron concentrar la corriente a tratar entre 3,5 y 7,2 veces manteniendo el 96% de amonio y un 98% fósforo trabajando con sobrenadante del digestor anaerobio; o Zhang et al., (2014) quienes concentraron la corriente a tratar entre 2,5 y 6 veces, manteniendo

entre 50-80% del amonio y 90% del fosfato utilizando orina como corriente alimento. No obstante, esta tecnología se basa en la concentración del ion objetivo, en este caso el amonio y, por ello, otras tecnologías para la recuperación de este compuesto son normalmente necesarias para obtener un producto comercial.

Tabla 1.7. Comparativa de diferentes aplicaciones de procesos de ósmosis directa para la recuperación de nitrógeno.

| Corriente | Concentración (ppm N-NH₄) | % Eficiencia | Escala | Referencia |
|------------------------|---|---------------------|---------------|-------------------------|
| Fango aerobio | 3.000-8.000 | 96 | Laboratorio | (Nguyen et al., 2013) |
| Orina | 11.900 | 50-80 | Laboratorio | (Zhang et al., 2014) |
| Orina | 7.900 | 96 | Laboratorio | (Volpin et al., 2019) |
| Agua residual | 15,8 | 67 | Laboratorio | (Xue et al., 2015) |
| Sobrenadante DA | 1.300 | 82-92 | Laboratorio | (Holloway et al., 2007) |
| Agua residual | 31 | 66 | Laboratorio | (Singh et al., 2019) |

Uno de los factores determinantes de la aplicación de esta tecnología es la corriente de extracción. En primer lugar, su idoneidad, la cual viene determinada por su capacidad de extracción. Esta está asociada a la concentración de iones de la misma, por lo que se suele aplicar agua de mar como corriente de extracción. En esta línea, diferentes trabajos han propuesto algunas modificaciones para incrementar la vida útil de esta corriente. En algunas ocasiones se complementa con la aplicación de una ósmosis inversa (Hancock et al., 2013). En un primer paso, se produce el paso de agua a la corriente de extracción, siendo este proceso una ósmosis directa tradicional, obteniéndose una corriente más concentrada en nitrógeno. En un segundo paso, esta corriente de extracción es tratada con un proceso de ósmosis inversa, produciendo agua con una baja concentración de sales y a su vez, reconcentrándola. Esta corriente, sería ahora susceptible de ser reutilizada para procesos de ósmosis directa. No obstante, el proceso de ósmosis inversa suele tener un

coste importante, muy superior a la ósmosis directa. Otros autores han trabajado en la inclusión de una ósmosis directa en un biorreactor anaerobio de membrana con el objetivo de potenciar la recuperación de nutrientes a la vez que se reduce el *fouling*, el cual es uno de los principales problemas de los biorreactores de membrana convencionales (Awad et al., 2019; Li et al., 2017). No obstante, esta aplicación está poco extendida en la actualidad.

1.3.4.7 Contactores de membrana de fibra hueca (HFMC)

Descripción de la tecnología

Los contactores de membrana de fibra hueca (Hollow Fiber Membrane Contactors (HFMC) en inglés) son la tecnología aplicada y estudiada en esta tesis y está considerada como una de las más prometedoras en el campo de recuperación de nitrógeno. Estos contactores están hechos de membranas de fibra hueca, hidrofóbicas, permeables a los gases y de diferentes materiales como polipropileno (PP) politetrafluoroetileno (PTFE) o fluoruro de polivinilideno (PVDF), en función de su aplicación. El funcionamiento de estas membranas consiste en poner en contacto una corriente rica en nitrógeno, a un pH elevado, con una corriente ácida. La Figura 1.13 muestra un esquema del paso del amoníaco a través de la fibra. El pH elevado de la corriente de alimento desplaza el equilibrio amonio-amoniaco hacia esta última especie. Esto favorece el paso de amoniaco en forma de gas desde la solución alimento hasta la solución ácida a través de los poros de la membrana por difusión, siendo la diferencia de concentración de este compuesto a ambos lados de la membrana, la fuerza impulsora del proceso. En la corriente ácida, normalmente de ácido sulfúrico (H_2SO_4), este amoniaco gas se reabsorbe en la solución en forma de amonio debido a la elevada concentración de protones presentes en el ácido. Por el paso de amoniaco a amonio en la disolución ácida, la concentración de protones va disminuyendo, obteniendo finalmente una disolución de sulfato de amonio (AmS) a pH neutro. Cuando el pH es próximo a la neutralidad, el paso de amoniaco a través de la membrana se ralentiza porque la diferencia de concentraciones de amoniaco a ambos lados de la membrana se reduce considerablemente. Aunque el ácido sulfúrico es el más utilizado, también existen experimentos realizados con otros ácidos como el nítrico o el fosfórico (Vecino et al., 2019), obteniendo soluciones de nitrato y fosfato amónicos, con

similares eficiencias. La posibilidad de aplicar diferentes ácidos con iguales eficiencias de recuperación ofrece una gran aplicabilidad y versatilidad a la tecnología.

Cuando el amoníaco gas cruza la membrana, el equilibrio amonio-amoniaco de la corriente a tratar se modifica: el amonio presente en la corriente alimento se transforma en amoniaco, liberando protones y disminuyendo así el pH de la corriente. Esto provoca una disminución en la concentración de amoniaco que puede llegar a detener el proceso de transferencia de materia. Por este motivo, es necesario controlar el pH de la corriente alimento durante el tratamiento a fin de mantener la concentración de amoniaco en la misma. En consecuencia, es necesario mantener el pH por encima de 8,6, lo que se realiza mediante reactivos como la sosa (Noriega-Hevia et al., 2020) o aireación (Boehler et al., 2015), garantizando así que el equilibrio amonio-amoniaco esté desplazado hacia este último. A pesar de que la sosa es más cara, la aireación plantea la problemática de un incremento de las pérdidas de amoniaco por *stripping*.

La transferencia de masa del amoniaco a través de la membrana viene determinada por tres resistencias en serie: la del alimento, la propia de la membrana y la de la corriente de extracción. Estas resistencias son: (i) la transferencia desde la solución de alimento a través de la capa límite hasta la superficie de la membrana; (ii) la difusión del amoniaco gaseoso a través de los poros; y (iii) la reacción del amoniaco con la corriente ácida y su difusión a través de esta. Por ello, el coeficiente de transferencia de masa global viene determinado por:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_{al}} + \frac{1}{K_m} + \frac{1}{K_{ac}} \quad E 1.12$$

Donde K es el coeficiente global de transferencia masa, K_{al} es el coeficiente de transferencia de masa asociado a la corriente de alimento, K_m el coeficiente de transferencia de masa referido a la membrana y K_{ac} el coeficiente de transferencia masa relativo al ácido. No obstante, este último suele despreciarse ya que se considera que la concentración de protones libres es tan elevada que la reacción entre ambas corrientes se produce de forma instantánea.

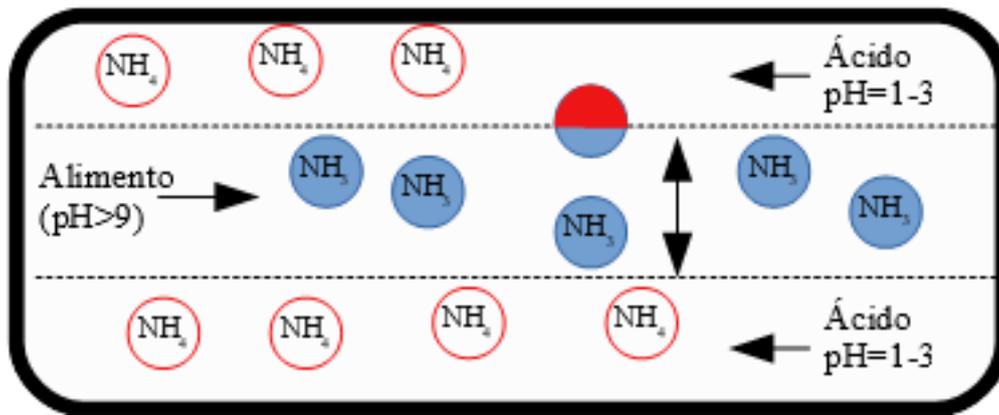


Figura 1.13. Esquema del paso del amoníaco a través de la fibra.

A la hora de aplicar este tipo de contactores de membrana hay diversos aspectos a evaluar para seleccionar las posibles configuraciones y materiales. Como se ha mencionado anteriormente, existen membranas de diferentes tipos de materiales que pueden ser más o menos interesantes en función de la corriente a tratar. Las principales características de los materiales utilizados en las membranas son las que se exponen en la Tabla 1.8 en función de su ángulo de contacto y estabilidad térmica y química. Se entiende por ángulo de contacto aquel formado por la gota líquida sobre la superficie de la membrana. Normalmente las membranas de PP y PTFE son las más aplicadas. Ambas presentan unos ángulos de contacto grandes, lo que reduce el riesgo de transporte de alguna de las dos corrientes al otro lado de la membrana (procesos de *wetting*), y una buena estabilidad química, característica fundamental si vamos a poner en contacto corrientes a pH extremos como es el caso. No obstante, las membranas de PP y PTFE están limitadas por su estructura simétrica, la cual está restringida por porosidad y el rango del tamaño de los poros (Tan et al., 2006). Las membranas de PVDF, por el contrario, han sido menos aplicadas, pero han mostrado eficiencias similares. La ventaja de estas membranas, en comparación con las anteriores, radica en la posibilidad de obtener una estructura asimétrica lo que reduce la resistencia de paso y, como consecuencia, incrementa la transferencia de masa (Li et al., 2000). No obstante, su ángulo de contacto puede presentar mayores problemas para mantener su hidrofobicidad a largo plazo.

Tabla 1.8. Características de los diferentes tipos de membrana en función de su material.

| Material | Ángulo de contacto | Estabilidad térmica | Estabilidad química |
|-------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| PP | 100-118 | Moderada | Buena |
| PVDF | 92-100 | Buena | Moderada |
| PTFE | 113-133,5 | Excelente | Excelente |

Operación

Los contactores de membrana están compuestos por unas fibras huecas que suelen ir dentro de un módulo. En la Figura 1.14 se muestra un esquema del flujo en el interior del módulo. El fluido 1 es introducido por el interior de las fibras, mientras que el fluido 2 entra en la carcasa y se distribuye homogéneamente por la misma gracias a unos deflectores situados en el tubo de distribución. En este caso, las dos corrientes se introducen a contracorriente para favorecer así la transferencia de materia.

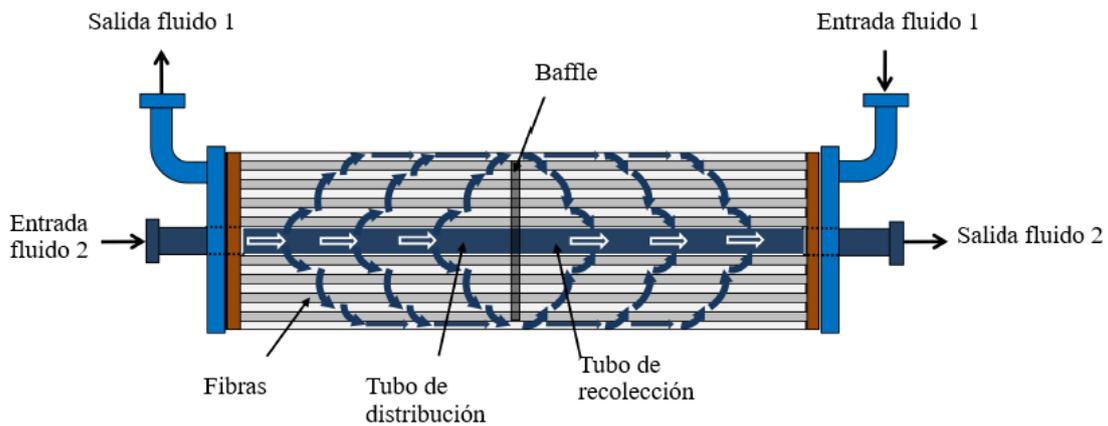


Figura 1.14. Esquema del flujo en el interior del módulo modificado de Estay et al., (2018).

Ambas corrientes se pueden poner en contacto en el módulo mediante dos configuraciones distintas:

- Configuración A: La corriente a tratar circula por el interior de las fibras y el ácido por la carcasa del módulo.
- Configuración B: El ácido circula por el interior de las fibras y la corriente a tratar por la carcasa del módulo.

La primera opción favorece una mayor transferencia de masa y una mayor velocidad de recuperación. No obstante, desde un punto de vista operacional, es más interesante y recomendable la segunda opción, en la que el ácido circula por el interior de las fibras y la corriente a tratar por la carcasa. El espacio disponible en la carcasa es mayor que en el interior de las fibras, lo que permite reducir el riesgo de posibles atascos en las fibras o procesos de ensuciamiento de la membrana (Darestani et al., 2017). Aunque la corriente alimento se somete a un pretratamiento para la eliminación de los sólidos suspendidos, es posible que queden algunas partículas o se forme algún precipitado debido al elevado pH de la corriente.

Con relación a los diferentes parámetros operacionales, los más importantes y estudiados son el pH de la corriente rica en nitrógeno, la velocidad o caudal de alimentación y la temperatura de la corriente. El pH de la corriente a tratar es considerado como el factor determinante del proceso, tal y como describen Ashrafizadeh & Khorasani, (2010) o Amaral et al., (2016) en sus trabajos. Tal y como se mencionó anteriormente, para que el proceso tenga lugar, el pH ha de estar por encima de 8,6 para que el equilibrio amonio-amoniaco esté desplazado hacia esta última especie. Efecto similar es el provocado por la temperatura. Una mayor temperatura favorece el desplazamiento del equilibrio hacia el amoniaco, favoreciendo la transferencia a través de la membrana. El efecto de estos parámetros se evaluará en el apartado de resultados y discusión comparando los resultados obtenidos en este trabajo con la bibliografía.

La velocidad de alimentación o el caudal de alimentación, tiene una influencia menor que el pH, pero también importante sobre el proceso de recuperación. El efecto de este parámetro viene íntimamente relacionado con la resistencia K_{al} . Una mayor velocidad de alimentación incrementa la turbulencia, reduciendo así la capa límite del alimento y, como consecuencia, la resistencia K_{al} , favoreciendo la transferencia de amoniaco. No obstante, a la hora de evaluar este aspecto, hay que tener en cuenta las presiones en ambos

lados de la membrana. Mayores caudales provocan una mayor presión en el módulo, lo cual puede provocar daños en la membrana como pueden ser la ruptura o deformación de las fibras. Por ello, es necesario que el aumento del caudal de alimentación vaya acompañado de un incremento en el caudal de ácido. Las casas comerciales recomiendan una relación mínima de aproximadamente un tercio entre el caudal de alimentación y el caudal de ácido. Todos estos parámetros operacionales serán estudiados, cuantificados y discutidos en el apartado de resultados de esta tesis.

Ventajas e inconvenientes

Esta tecnología de contactores de membrana de fibra hueca presenta importantes ventajas como son: el poco espacio necesario para su implantación, su facilidad de escalado, ser selectiva con el amonio, su bajo consumo energético y la capacidad para recuperar amonio a bajas concentraciones (Darestani et al., 2017). El encapsulado de estas membranas en módulos favorece el escalado de la misma por su modularidad y por la escasa necesidad de espacio, ya que ofrece una gran superficie de intercambio en poco volumen. Esta reducción de volumen se estima de entre 1,4 y 15 veces con respecto a las columnas de intercambio habituales (Xu et al., 2019). Además, el hecho de que no exista contacto directo entre las dos fases, flexibiliza la operación, mitigando problemas como el *foaming* o las emulsiones (Rongwong & Goh, 2020).

Cabe destacar también la elevada selectividad para el amonio, no solo a la hora de maximizar la eficiencia de recuperación, sino en la calidad del producto obtenido. La imposibilidad de paso de otras sustancias, como pueden ser los metales pesados o microcontaminantes orgánicos, hace que la calidad del producto obtenido sea elevada (Licon Bernal et al., 2016). Aunque es cierto que la tecnología de contactores de membrana es aplicable para corrientes diluidas de nitrógeno, el coste de los reactivos necesarios para subir el pH puede resultar muy elevado. Por ello, con el fin de concentrar el amonio de forma previa a la entrada de la corriente al contactor de membrana Zhang et al., 2017 proponen el uso de un electrodo capacitativo de deionización mientras que Sancho et al., 2017 proponen la aplicación de zeolitas.

Respecto a los inconvenientes de los contactores de membrana, el posible *fouling* de la membrana o procesos de *wetting*, los cuales influyen negativamente en la eficiencia de

recuperación, y el coste asociado al uso de reactivos para incrementar el pH, son los más importantes. Tanto el *fouling* como el *wetting* están íntimamente relacionados puesto que el segundo puede ser consecuencia del primero. El *wetting* es un fenómeno que ha sido descrito por varios autores tanto en contactores de membrana como en membranas de destilación. En una membrana hidrofóbica ideal, los poros de la membrana están ocupados únicamente por el vapor que pasa de la solución alimento a la de extracción. No obstante, a largo plazo o bajo ciertas condiciones operacionales, las cuales se describirán más adelante, estos poros pueden estar total o parcialmente ocupados por una de las dos corrientes líquidas. Si se da este caso, el proceso de *wetting* estará teniendo lugar. El efecto de este proceso se aprecia tanto en la reducción del flujo como en la calidad de la corriente de extracción. En la Figura 1.15 se pueden observar esquemas de las diferentes situaciones. A medida que la alimentación va entrando en contacto con los poros, puede producirse un humedecimiento parcial de los mismos. En este caso, el proceso puede continuar si la mayoría de los poros están secos. No obstante, bajo ciertas condiciones, este humedecimiento de los poros puede ir a más, dando lugar a un *wetting* parcial el cual puede dar lugar a dos consecuencias:

- Hacer disminuir el flujo de permeado debido a la reducción de superficie de membrana activa para, posteriormente, incrementarse ese flujo fruto del paso parcial de la corriente de alimentación hacia la de extracción, disminuyendo así la calidad de la segunda.
- Causar un incremento de flujo de forma puntual (línea discontinua), en el caso de que el transporte de vapor sea superado por el del líquido, seguido de una rápida disminución por el bloqueo constante de los poros por las posibles incrustaciones que se pueden producir (Rezaei et al., 2018). Este proceso, de forma paralela, reduce la calidad del permeado.

En una situación de *wetting* total, la membrana dejaría de actuar como barrera y, por lo tanto, el alimento entraría en contacto con la corriente de extracción pasando a través de la membrana e imposibilitando la recuperación.

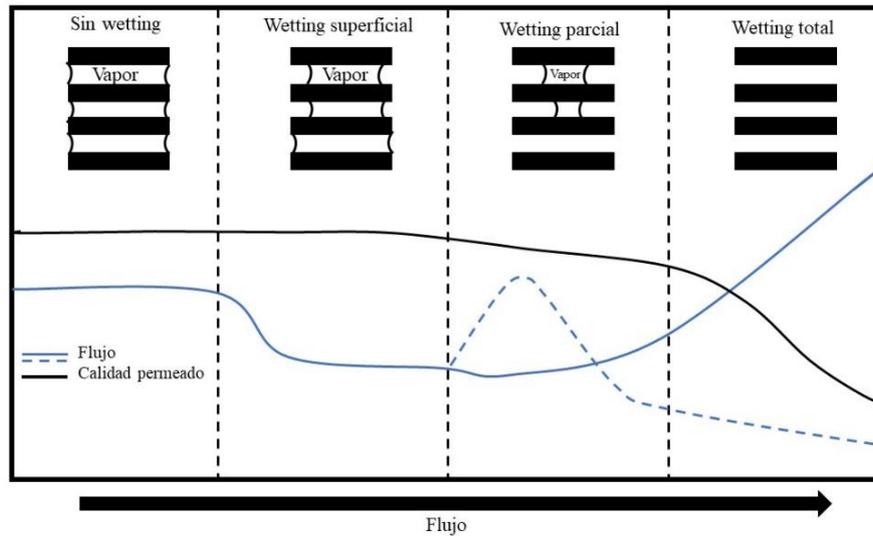


Figura 1.15. Efecto de los distintos tipos de wetting sobre el flujo (modificado de Rezaei et al., 2018).

El *wetting* engloba una gran cantidad de interacciones físicas y químicas sobre la membrana (Rezaei et al., 2018). Los principales motivos por los que puede surgir son: la tensión superficial y viscosidad de los fluidos, el *fouling*, la temperatura, la presión o las características de la membrana.

- Tensión superficial: es uno de los factores más importantes. Cuando menor es la tensión superficial, mayor es el potencial de *wetting*. Hay que tener en cuenta que, durante el proceso, se producen cambios en ambas corrientes que pueden variar este parámetro e incrementar el riesgo de *wetting*.
- Viscosidad: la viscosidad de las corrientes también presenta influencia sobre el potencial de *wetting*. Una menor viscosidad hace que las soluciones puedan penetrar más fácilmente a través de los poros de la membrana (Mosadegh-Sedghi et al., 2014).
- Temperatura: el efecto de la temperatura sobre el *wetting* viene íntimamente relacionado con la tensión superficial y la viscosidad. Una mayor temperatura reduce la tensión superficial y la viscosidad, incrementando su riesgo.

- *Fouling*: este es el principal inconveniente de todo tipo de membranas, la deposición de materiales sobre la superficie de la membrana o en el interior de los poros. Relacionado con el *wetting*, tiene un efecto directo sobre la hidrofobicidad de la membrana, aumentando así el riesgo potencial de este proceso. Además, también reduce la tensión superficial y colmata los poros de la membrana. Todo esto, además de dañar la membrana, reduce el flujo a través de la misma, así como la calidad del producto de la extracción. Este *fouling* puede ser debido tanto a la deposición de organismos vivos, *biofouling*, como de compuestos químicos orgánicos (aceites) o inorgánicos (carbonato de calcio, sulfato de calcio...)(Rezaei et al., 2018). Este proceso puede ser reversible o irreversible. En la aplicación de este tipo de membranas para la recuperación de nitrógeno, el *fouling* más habitual es el inorgánico debido a que el elevado pH de la corriente de alimento puede provocar la deposición de precipitados como carbonatos en la superficie de la membrana. No obstante, este es un *fouling* reversible, debido a que son partículas muy solubles en agua a pH neutro, por lo que es sencillo diluirlas y eliminarlas de la superficie de la membrana. La forma de prevenir y de eliminar el *fouling* es mediante limpiezas químicas periódicas de la membrana.
- Presión: la diferencia de presión a ambos lados de la membrana tiene una relación directa con el *wetting*. Caudales elevados incrementan la presión y, con ello, la posibilidad de estos procesos dado que aumentan la diferencia de presión a través de la membrana (Rezaei et al., 2018). No obstante, los incrementos de caudal tienen a su vez un impacto positivo ya que reducen la capa límite (menor K_{al}) e incrementan el flujo a través de la membrana. Es por ello que el caudal es un parámetro operacional a evaluar buscando incrementar al máximo el flujo sin que el incremento de la presión dé lugar a la aparición del *wetting*.
- Características de la membrana: la tendencia al *wetting* viene también determinada por las características de la membrana, incluyendo tanto propiedades químicas de la superficie de la membrana como su hidrofobicidad, como estructurales, en cuanto a porosidad y tamaño de poro. La hidrofobicidad de la superficie puede predecirse a través del ángulo de contacto formado por la gota líquida sobre la superficie y la superficie de la membrana. Un ángulo mayor o

igual a 90° es considerado como valor mínimo para evitar la aparición de este proceso. Por debajo de ese valor, se considera que el potencial es elevado. Respecto a la porosidad y el tamaño de poro, diferentes autores afirman que grandes poros y elevadas porosidades hacen más fácil la presencia de líquido en el interior de los poros. No obstante, los tres parámetros han de ser evaluados en su conjunto (Mosadegh-Sedghi et al., 2014).

Contra los procesos de *wetting* y *fouling* las principales medidas a tomar a fin de recuperar la membrana se basan en la limpieza química de la misma, similar a las membranas de ultra y microfiltración. Según las principales casas comerciales de contactores de membrana, estas membranas se han de regenerar poniéndolas en contacto de forma alterna con disoluciones básicas y ácidas. Las corrientes básicas son disoluciones de NaOH o KOH a pH 11 y las ácidas disoluciones de ácido cítrico o nítrico a pH 1. Este procedimiento es importante llevarlo a cabo periódicamente tanto para el mantenimiento de la membrana como para hacer frente a problemas puntuales de *fouling* más intenso. No obstante, en el caso más extremo de que la membrana haya perdido su hidrofobicidad y se haya dado el paso de corrientes líquidas a través de los poros, es necesario otro tipo de tratamiento específico. Este consiste en poner en contacto la membrana con una disolución de etanol o propanol como paso previo a la limpieza química, intercalando además procesos de secado para evitar que cualquier tipo de residuo quede dentro de la estructura porosa. Este tratamiento nos permitiría recuperar la membrana en el caso de que esta sufra un *fouling* severo, así como un proceso de *wetting* total.

Aplicaciones

La aplicación de los HFMC para la recuperación de recursos se centra en la transferencia de gases, como puede ser el amoníaco (Lauterböck et al., 2014) o el dióxido de carbono para obtener biometano (Hidalgo et al., 2019), donde las especies recuperadas son transferidas en forma de gas, estando los poros de la membrana vacíos.

En el campo de la recuperación de nitrógeno, esta tecnología ha sido aplicada para diferentes corrientes y en diferentes condiciones. Las dos configuraciones existentes para la aplicación de estas membranas son: configuración externa, es decir, un módulo alimentado con una corriente concentrada, y configuración interna, donde la membrana

está sumergida en el interior de un reactor anaerobio, actuando este como carcasa. A pesar de que la primera es la más común y la más sencilla de aplicar, existen trabajos donde la membrana se encuentra sumergida en el reactor anaerobio. Su presencia en este tipo de reactores tiene como objetivo extraer el posible amoníaco disuelto durante la digestión, el cual inhibe la actividad de las arqueas metanogénicas acetoclásticas (Dube et al., 2016) y así mejorar el funcionamiento del proceso y maximizar la producción de biogás. En la Tabla 1.9 se muestra la comparativa de diferentes trabajos con distintas corrientes caracterizándose por sus elevados porcentajes de recuperación y trabajar con corrientes relativamente concentradas en nitrógeno amoniacal. Estos son algunos de los ejemplos más representativos en función de la corriente a tratar y su escala:

- Estiércol de pollo: Bayrakdar et al., (2017) aplican a escala de laboratorio una membrana hidrofóbica de PP sumergida en el digestor anaerobio donde se digiere el estiércol, para estabilizarlo y obtener energía en forma de biogás. El estiércol presenta un elevado contenido en nitrógeno, en este caso por encima de los 4.000 g N·l⁻¹. Esta alta concentración, puede provocar inhibición por amoníaco en el proceso de digestión. La aplicación de esta membrana supuso una producción de biogás 1,55 veces mayor con el mismo volumen de digestor, trabajando a pH 7,8, además de la recuperación del amonio en forma de sulfato de amonio.
- Estiércol de cerdo: en la misma línea, Garcia-González & Vanotti, (2015), se encontraron con el mismo proceso de inhibición por amoníaco en la digestión anaerobia del estiércol de cerdo, con una concentración de 3 g N·l⁻¹. Estos autores utilizaron una membrana permeable a los gases, también a escala de laboratorio, pero en este caso de politetrafluoroetileno, obteniendo eficiencias de recuperación del 95% trabajando a pH 9.
- Lixiviados: Amaral et al., (2016), aplicaron un contactor de membranas de PP para recuperar el nitrógeno de los lixiviados de un vertedero, cuya concentración inicial era de 0,8 g N·l⁻¹ a escala de laboratorio. Aplicando diferentes condiciones de pH obtuvieron un 99% de eficiencia de eliminación (relación entre la cantidad de amonio extraída de la corriente a tratar al inicio y al fin del proceso) y un 79,1% de eficiencia de recuperación (relación entre cantidad de amonio en la disolución ácida al final y la cantidad inicial en la corriente a tratar) a pH 10.

- Sobrenadante de digestión anaerobia: Wäeger-Baumann & Fuchs, (2012) trabajaron con las membranas sumergidas en el digestato, trabajando a diferentes temperaturas (20-40°C) y pH (8,6-10) sobre la corriente, la cual presentaba concentraciones de nitrógeno amoniacal entre 3 y 3,5 g N·l⁻¹, a escala de laboratorio. Los rendimientos obtenidos en las diferentes condiciones variaron entre el 80 y el 98,5% de eficiencia de recuperación.
- Orina: Nagy et al., (2019), aplicaron membranas de politetrafluoroetileno sumergidas a escala de laboratorio a unas condiciones de a temperaturas de entre 20 y 40°C y pH entre 10 y 12. La concentración inicial de la corriente de orina a tratar era de 7,6 g N·l⁻¹ obteniendo eficiencias de recuperación del 85%.

Aunque la mayoría de los trabajos se centran a escala de laboratorio o piloto, como los que se citan previamente, ya se está empezando a implementar a escala industrial. Algunos ejemplos recientes son:

- Boehler et al., (2015) diseñaron una planta de contactores de membrana trabajando con sobrenadante de la digestión anaerobia con una concentración de amonio de hasta 3,4 g N·l⁻¹ a pH de entre 9,3 y 10,2 . El caudal a tratar era de 28,8 m³·día⁻¹ obteniendo eficiencias de recuperación del 95-99%, las cuales son similares a las obtenidas a escala laboratorio/piloto por otros autores.
- Richter et al., (2019) aplicaron esta tecnología en la depuradora de Münster (Alemania) sobre el sobrenadante de la digestión, el cual presenta unas concentraciones de amonio de aproximadamente 0,8 g N-NH₄ ·l⁻¹. En esta planta se trabaja con unos caudales de 360 m³·día⁻¹, obteniendo eficiencias del 96 %, similares a las obtenidas a escala de laboratorio.

Estos dos últimos estudios reflejan la viabilidad técnica de la aplicación de estas membranas para la recuperación de nitrógeno, manteniendo en ambas situaciones las eficiencias de recuperación mostrada a escalas más pequeñas. No obstante, los estudios sobre la viabilidad económica de la aplicación de la tecnología a estas escalas son aún escasos.

Tabla 1.9. Comparativa de la aplicación de contactores de membrana para la recuperación de nitrógeno.

| Corriente | Concentración (ppm) | Recuperación | Condiciones operacionales | Escala | Referencia |
|------------------------------|----------------------------|---------------------|----------------------------------|---------------|-------------------------------------|
| Estiércol | 4000 | - | 7,8/36°C | Laboratorio | (Bayrakdar et al., 2017) |
| Estiércol | 3000 | 95 | 9/25 °C | Laboratorio | (Garcia-González and Vanotti, 2015) |
| Estiercol | 2000 | 79 | 9/25 °C | Laboratorio | (Dube et al., 2016) |
| Lixiviados | 800 | 80-98 | 10/25 °C | Laboratorio | (Amaral et al., 2016) |
| Sobrenadante digestor | 3.000-3.500 | 85 | 10-12/20-40 °C | Laboratorio | (Wäeger-Baumann & Fuchs, 2012) |
| Orina | 7.600 | 95-99 | 10-12/20-40 °C | Laboratorio | (Nagy et al., 2019) |
| Efluente zeolitas | 400-1.400 | 96 | 12/22 °C | Laboratorio | (Licon Bernal et al., 2016) |
| Sintético | 3.000-6.000 | 98 | 9/25 °C | Laboratorio | (Daguerre-Martini et al., 2018) |
| Sintético | 800 | 53-98 | 10/20 °C | Laboratorio | (Ashrafizadeh & Khorasani, 2010) |
| Sobrenadante digestor | 3.400 | 99 | 9,3-10,2/50 °C | Industrial | (Boehler et al., 2015) |
| Sobrenadante digestor | 800 | 98 | 10,3/25 °C | Industrial | (Richter et al., 2019) |

Modelación

Paralelamente a la aplicación de esta tecnología, la comunidad científica ha venido trabajando en el desarrollo de modelos de diferente complejidad, capaces de predecir el comportamiento de los contactores de membrana. Estos modelos varían en función de su complejidad y los aspectos que tienen en cuenta a la hora de definir y estimar el coeficiente de transferencia de masa. Algunos trabajos se centran en determinar este valor en función de la variación de la concentración en el tanque de alimentación, sin tener en cuenta los procesos intrínsecos de la membrana. Este es el caso de los trabajos de Ashrafizadeh & Khorasani, (2010) y Wickramasinghe et al., (1993).

Ashrafizadeh & Khorasani, (2010) utilizan la fórmula (E 1.13) más extendida para estimar la transferencia de masa. Esta depende del volumen a tratar (V), del área de membrana (A), del tiempo (t), de la concentración inicial (C_0) y de la concentración a un tiempo t (C_t).

$$K = -\frac{V}{A \cdot t} \ln \frac{C_0}{C_t} \quad E 1.13$$

Ashrafizadeh & Khorasani, (2010) modelan el proceso y estudian el efecto de distintos parámetros sobre la transferencia de masa mediante 35 ensayos llevados a cabo con una disolución de hidróxido de amonio a escala de laboratorio. Los parámetros estudiados fueron las concentraciones de ácido y nitrógeno en las corrientes, el pH, la velocidad de circulación de las corrientes y la presencia de otros iones, concluyendo, como en los casos anteriores, que el pH es el factor determinante en el coeficiente de transferencia de masa.

El modelo propuesto por Wickramasinghe et al., (1993), el cual fue uno de los primeros modelos desarrollados en este campo, propone una ecuación similar. La ecuación principal (E 1.14) utilizada en este caso es algo diferente a la E 1.13, ya que sustituye el primer término de la misma, siendo Q el caudal volumétrico.

$$-\frac{V}{A \cdot t} = -\frac{Q}{A} \quad E 1.14$$

En este artículo, se modela la transferencia del oxígeno disuelto en el agua a través de la membrana atendiendo al pH, los caudales y a diferentes configuraciones de membranas a escala de laboratorio. Los autores afirman que el coeficiente de transferencia de masa depende tanto de la membrana en sí misma como de la capa límite creada alrededor de ella, siendo la de la membrana la que mayor influencia tiene.

Existen también otros trabajos en los que, además de calcular la evolución de la concentración en el tanque mediante fórmulas similares a las expuestas en los trabajos anteriores, se tienen en cuenta también los aspectos que afectan a este coeficiente de transferencia de masa en el interior del módulo. Un ejemplo de ello es el trabajo presentado por Tan et al., (2006), quienes concluyeron que el pH es el factor que más influencia tiene en el proceso junto con la velocidad de la corriente a tratar, trabajando con la siguiente ecuación (E 1.15):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{Q}{n\pi R_{in}^2} \cdot \frac{\partial c}{\partial z} - \frac{2}{R_{in}} Kc \quad E 1.15$$

Donde c es la concentración de amonio en la corriente a tratar, t es el tiempo, Q es el caudal volumétrico, n el número de fibras, R_{in} el radio interno de la fibra y z el espesor de la fibra.

Estos autores tienen en cuenta el gradiente de concentración en el interior de la fibra y como dicho gradiente afecta al paso de amonio a través de sus paredes. El primer término hace referencia al interior de la fibra y el segundo a las paredes de la misma. La inclusión del gradiente de concentración en z les permitió a los autores afirmar que el incremento de la velocidad incrementa la turbulencia y hace disminuir la capa límite, aumentando así la transferencia de masa.

Existen también otros modelos más complejos como los propuestos por Agrahari et al., (2011), Nosratinia et al., (2014) y Coker et al., (1998). Agrahari et al., (2011) incluyen también la difusión axial y radial dentro de las fibras pero añaden otros términos como la difusión de Knudsen a través de los poros y la adsorción y desorción de las moléculas desde y en las paredes de los poros durante su transporte a través de la membrana. Para validar el modelo llevaron a cabo 19 tipos de experimentos distintos utilizando una

disolución de cloruro de amonio como corriente a tratar. En la misma línea, Nosratinia et al., (2014) presentan un modelo con muchas similitudes al anterior. No obstante, una de sus principales diferencias es que en este caso la difusión a través del poro está gobernada por la difusión de la ley de Fick, en vez de la Knudsen como en el caso de Agrahari et al., (2011). Esto se debe a que, en el primer modelo se entiende que los poros son muy pequeños en comparación con la trayectoria de la molécula en difusión, es decir, que las colisiones ocurrirán más frecuentemente entre las moléculas y la pared del poro que entre las moléculas entre sí. En cambio en el trabajo de Nosratinia et al., (2014) se entiende que los poros son de un tamaño mayor y que las colisiones con la pared del poro no serán dominantes.

Como herramientas para la modelación y simulación del proceso, es interesante el trabajo recogido por Nagy et al., (2019). En este trabajo se utiliza el software ChemCAD 7.1.4 para modelar el proceso de recuperación de nitrógeno a partir de orina. Este software incluye un apartado llamado “Membrane UnitOP” el cual usa un modelo polimérico para la separación de gases con membranas de fibra hueca a partir de unas condiciones iniciales tales como: número de fibras, diámetro interno y externo de la fibra, longitud... Este modelo se basa en el modelo descrito por Coker et al., (1998) que recoge la difusión axial y longitudinal del amonio a lo largo de las fibras. Para llevarlo a cabo se modelaron 14 experimentos distintos realizados con agua residual a escala de laboratorio.

Cristalización.

Los contactores de membrana han sido estudiados no solo como soporte para la recuperación de nitrógeno en forma de disolución, sino también para, de forma simultánea, favorecer el proceso de cristalización de sulfato amónico. La cristalización, uno de los procesos más aplicados en la industria química, consiste en la mezcla de dos corrientes líquidas para crear un ambiente de sobresaturación donde se induce la nucleación, el crecimiento de las partículas y, normalmente, la aglomeración de estas. Factores hidrodinámicos son los que determinan el contacto inicial mientras que es la mezcla de ambos fluidos la que determina la calidad de los cristales, debido a su influencia sobre la distribución de ese ambiente sobresaturado en el reactor (Charcosset et al., 2010). En este ámbito, la membrana no es considerada como una barrera para el transporte selectivo de un componente, sino como un soporte físico capaz de dar lugar a

un ambiente de sobresaturación, donde los cristales puedan nuclear y crecer proporcionando las siguientes ventajas (Drioli et al., 2012):

- Se da una sobresaturación uniforme debido a la distribución de los poros a lo largo de la membrana.
- Se produce una mezcla radial importante dentro de la fibra, lo que favorece el crecimiento de los cristales.
- La posibilidad de control de las condiciones de sobresaturación debido a la transferencia de masa a través de la membrana.
- La capacidad para inducir una nucleación heterogénea.
- La capacidad de controlar las características de los sólidos.
- Menor consumo energético, comparado con los procesos de evaporación para la obtención de cristales.
- Su capacidad de crear un gran número de núcleos/cristales por unidad de volumen, obteniendo ratios de nucleación similares o incluso superiores en los obtenidos en los cristalizadores tradicionales.
- La facilidad para escalar el proceso debido a la modularidad de los contactores.

Por el contrario, como todos los procesos de membrana, los procesos de *wetting* y la obstrucción las fibras y los poros hace necesario una limpieza intensa de las membranas, evitando así la reducción en el rendimiento y eficiencia del proceso (Charcosset et al., 2010).

La aplicación de esta tecnología se ha basado en los últimos años en la recuperación de nitrógeno en forma de bicarbonato de amonio. Autores como McLeod et al., (2015) o Bavarella et al., (2020) han aplicado esta tecnología con el fin de recuperar el amonio y a su vez mejorar la calidad del biogás producido en la digestión anaerobia, obteniendo así biometano. Para ello, utilizan los contactores de membrana para extraer el CO₂ de la corriente gaseosa, la cual, al atravesar los poros de la membrana y entrar en contacto con

una corriente rica en nitrógeno, crea ese ambiente sobresaturado para la nucleación. La sustitución de las tradicionales columnas de adsorción por estas membranas permite una importante reducción de espacio. Para la recuperación de nitrógeno como sulfato de amonio, su aplicación es muy reciente. El trabajo más representativo es del de Davey et al., (2020) quienes trabajaron en condiciones de supersaturación estudiando el efecto de la acumulación de sulfato sobre la resistencia a la transferencia de masa, concluyendo que, siempre que haya un exceso de ácido presente, la transferencia de masa no se ve influenciada y la cristalización puede tener lugar. Además, estudiaron el efecto de la aplicación de un antidisolvente a fin de reducir la solubilidad del sulfato de amonio. Con ello consiguieron incrementar el rendimiento del proceso en un 57%. No obstante, a pesar de lo prometedor de estos resultados, este trabajo se realizó con un alimento sintético, una superficie de membrana de $9,33 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ y una velocidad de alimento de $0,04 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, por lo que su escalado y aplicación con corrientes reales requiere un estudio más profundo.

1.3.5 Comparativa de las diferentes tecnologías para la recuperación de nitrógeno

En esta sección se presenta una tabla resumen (Tabla 1.10) comparativa de las tecnologías explicadas en las secciones anteriores. Aunque todas ellas presentan elevadas eficiencias de recuperación por encima del 80%, excepto la cristalización de estruvita, el nivel de desarrollo de la tecnología, así como sus características y aplicaciones difieren. Esta menor eficiencia de recuperación de la cristalización de estruvita se debe a que este proceso está limitado por la concentración de fósforo presente en la corriente. No obstante, la cristalización de estruvita presenta la ventaja de la recuperación simultánea de nitrógeno y fósforo, así como la posibilidad de aprovechar la corriente del rechazo del proceso, la cual presenta elevadas concentraciones de nitrógeno amoniacal, aplicándole otra tecnología de las aquí presentadas. Tanto el intercambio iónico como los sistemas bioelectroquímicos, la electrodiálisis y la ósmosis directa, son tecnologías capaces de extraer el amonio de una corriente diluida dando lugar a una nueva corriente concentrada. Esta corriente podría ser utilizada como fuente de fertilizantes nitrogenados, pero no es un producto final para su aplicación directa. Para serlo, necesitarían la aplicación posterior de un proceso de *stripping* o HFMC. No obstante, su aplicación como paso de

extracción y concentración del nitrógeno dentro del proceso global de recuperación, puede ser determinante en según qué corrientes, dado que el coste de tratamiento es menor cuanto mayor es la concentración del componente a recuperar.

Tabla 1.10. Comparativa de las diferentes tecnologías para la recuperación de nitrógeno.

| Tecnología | Ventajas | Desventajas | Eficiencia | Escala |
|---------------------------|--|---|-------------------|---------------|
| HFMC | Bajo consumo energético Reducido espacio Alta eficiencia | Consumo de reactivos <i>Fouling</i> <i>Wetting</i> | >95% | Industrial |
| Intercambio iónico | Bajo coste Baja energía Alta eficiencia | Consumo reactivos Necesidad de otra tecnología para recuperar | 60-95% | Industrial |
| Estruvita | Recuperación fósforo Valor producto obtenido | Baja eficiencia para el N | 20-30% | Industrial |
| Stripping | Muy aplicado Alta eficiencia | Consumo energía y reactivos Necesidades espacio | 85-95% | Industrial |
| Bioelectroquímicos | Producción de hidrógeno y energía | Necesidad de otra tecnología para recuperar Escala <i>Fouling</i> | 30-80% | Laboratorio |
| Electrodialisis | Bajo consumo reactivos | Necesidad de otra tecnología para recuperar Escala <i>Fouling</i> | 70-90% | Laboratorio |
| Ósmosis directa | Bajo consumo energético | Necesidad de otra tecnología para recuperar. Escala. <i>Fouling</i> | 50-90% | Laboratorio |

A pesar de que todas estas tecnologías son viables y han sido estudiadas por diferentes grupos de investigación en los últimos años, este trabajo de tesis se centra en los contactores de membrana. El principal motivo por el que se ha elegido esta tecnología es su elevada capacidad de recuperación con unas necesidades de espacio asumibles y su relativamente sencillo funcionamiento. Además, hay algunos aspectos que han sido estudiados solo parcialmente en la literatura como es el caso de la modelación o del estudio económico de la misma. Dado el potencial de la tecnología para la recuperación de nitrógeno, se hace patente la necesidad de estudios que abarquen los diferentes ámbitos de esta: parámetros operacionales, análisis económico, modelación del proceso, sistema de control ... Con esta tesis se busca aportar información sobre estos aspectos de la tecnología HFMC para facilitar su futuro desarrollo e implantación a escala industrial.

Objectives

2 Objectives

Due to the necessity to develop and implement new technologies which involve the controlled use of resources and reduce waste, alternatives such as the application of Hollow Fibre Membrane Contactors for nutrient recovery have appeared. From the point of view of the circular economy, this technology offers an alternative for nutrient recovery from wastewater as a marketable fertilizer product with a lower energy and resource requirements than other alternatives for ammonia fertilizer production such as the Haber-Bosch process.

The main objective of this thesis was to carry out an overall study of the hollow fibre membrane contactor as a technology for nitrogen recovery in the field of wastewater, working with reject water. This overall approach provides comprehensive information on the technology and its application, including interesting tools for its implementation and scale-up, such as the modelling of the process, an economic analysis or a control system for continuous operations. For this, the following sub-objectives were developed:

- *To study the effect of the main operational parameters on the process performance.* pH, temperature, membrane surface, feed flow rate and initial ammonia concentration effects were evaluated to optimize the process in terms of nitrogen recovery rate and recovery efficiency.
- *To evaluate the product obtained at the end of the recovery process.* To achieve this objective, the nitrogen content of the subproduct was determined as well as the possibility of obtaining it as a solution or as crystals. For the last option, different tests were done to evaluate the possibility of carrying out membrane crystallization inside the contactor.
- *To model the nitrogen recovery process.* A mathematical model was developed capable of representing ammonia transfer through the membrane and the effects of the operational parameters. pH variation during the experiment was also evaluated and modelled, this being an important factor in evaluating the economic impact of the different operational conditions.

- *To analyse the economic aspects of the technology.* This point focused on the cost of implementing and operating the full-scale technology, including capital and operational costs and its environmental benefits.
- *To develop a process control system.* For continuous operation, which is necessary for its scale-up, an automatic control system was designed and implemented based on pH evolution.

Materials and Methods

3 *Materials and methods*

In this research different aspects of the HFMC technology were evaluated. Firstly, the main operational parameters were studied looking for the optimum conditions and the production of an AmS solution with the maximum ammonia concentration. To simulate the experiments carried out a model representing the evolution of Total Ammonia Nitrogen (TAN) and reagent consumed in maintaining pH during the experiment was developed. Reagent consumption is a key issue in the economic analyse of the technology and is needed to evaluate its potential for full-scale implementation. An automatic control system was also developed.

3.1 **Experimental set-up**

Different configurations of HFMC set-up were applied for the different experiments. The main differences between them were the scale in terms of membrane surface and the volume treated.

3.1.1 **General set-up**

Most of the experiments were carried out using the set-up shown in Figure 3.1 consisting of:

- Two 3M® X50 2,5×8 Liqui-Cel Extra-flow propylene hollow fibre membrane contactors with a membrane surface of 1,4 m² per module (total surface of 2,8 m²). Table 3.1 shows the characteristics of the membrane.
- Two peristaltic pumps with an adjustable flow rate.
- Two close tanks which a volume of 1,2 l for the feed solution and the acid solution, respectively.
- Two Consort® SP10 T sensors to measure pH and tank temperatures.
- A multiparametric analyser (Consort C832) to connect the sensors to a PC for data monitoring.
- 711 Liquino and 700 Dosino of Metrohm® to maintain feed tank pH during the experiment by the addition of sodium hydroxide.

- Pneumatic polyethylene pipe with a diameter of 8 mm linked by plastic/metal joints of the same diameter.

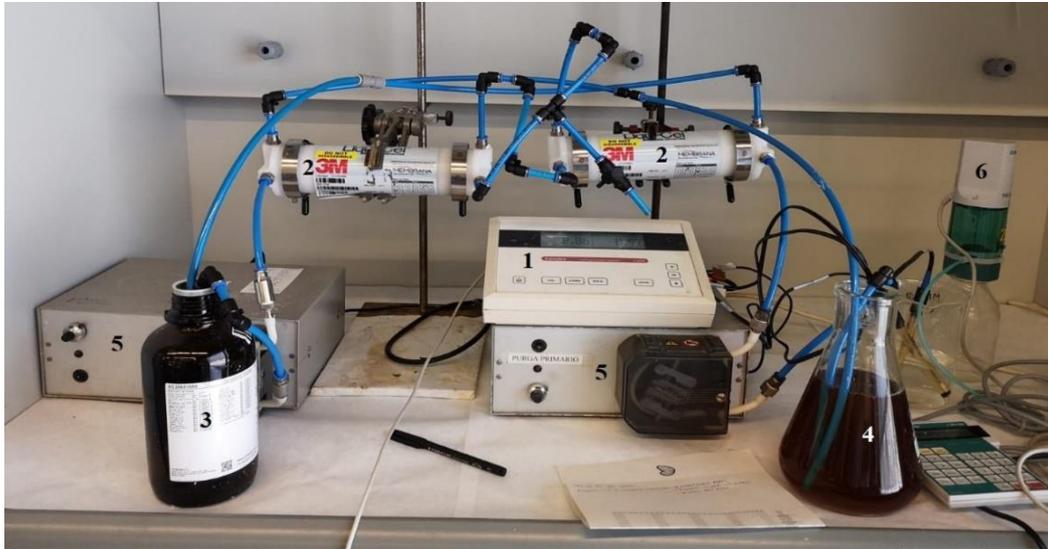


Figure 3.1. Experimental set-up being (1) the consort, (2) the membrane modules, (3) the acid solution, (4) the feed solution, (5) the peristaltic pumps, and (6) the Liquino and Dosino.

Following Darestani et al., (2017), in this work the feed solution was pumped through the shell side instead of the lumen side due to less potential fouling on the shell side due to its larger space available than inside the fibre. The sulphuric acid solution was pumped through the lumen side counter-currently. Both streams were recycled to their respective tanks. Temperature and pH data were measured and recorded each 20 seconds and stored in the computer. A pH control system was developed and implemented. When the pH value was below the set point, a 2 ml of NaOH (1M) was added using the ineterconnected Liquino and Dosino (Metrohm®). The Liquino, which was linked to the computer, received the order to add a certain amount of NaOH. The Liquino then activated the Dosino, which adds NaOH every 20 seconds until pH was above the set point.

3.1.2 Crystallization set-up

A different set-up was used for the preliminary HFMC test to analyse the ammonia sulphate crystallization. The scheme was similar to the general set-up (Figure 3.2) except for different membrane and sensors for the crystallization tests. The characteristics of the crystallization set-up are summarized as follows:

- The custom-made membrane module was made from sealing 6 individual membrane fibres with epoxy resin (Araldite, RS Components, UK) in ½” Nylon tubing (Swagelok, UK) between two ½” tee pieces (John Guest, RS Components, UK). Table 3.1 shows the characteristics of the membrane.
- A 2,1 l feed tank with 2L solution of 4 g $\text{NH}_4\cdot\text{l}^{-1}$ (made from 23,72 g NH_4Cl (99%)).
- A 0,5 l acid tank with 0,36 l of a solution of 5wt % H_2SO_4 (99%) (0,25 l) and 187,4 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (99%).
- Two peristaltic pumps (Watson Marlow 520s) delivered the feed solution and draw solution counter-currently.

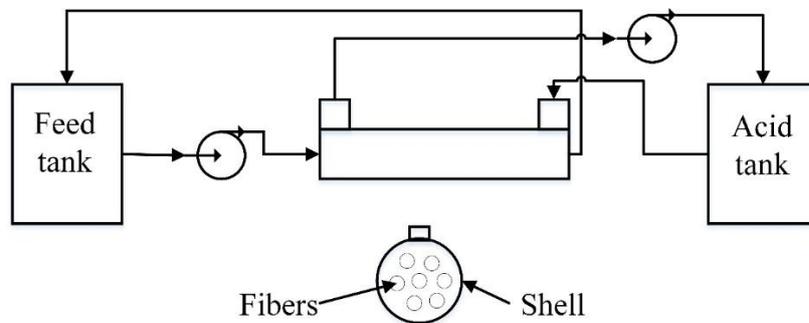


Figure 3.2. Crystallization set-up

Although both membranes were similar as regards materials, there was an important difference in terms of internal diameter and thickness. The bigger internal diameter and thickness of the crystallization membranes is an advantage for its application as a crystallization platform. These characteristics favour nitrogen recovery with a lower

membrane clogging potential due to the bigger internal space, which allow the growth of crystals without obstructing the fibres.

Table 3.1. Membrane characteristics

| Parameter | HFMC | Crystallization membrane |
|--------------------------------|---------------|---------------------------------|
| Manufacturer | Liqui-Cel | Membrana |
| Membrane type | PP | PP 300/1200 |
| Surface (m²) | 1,4 | 0,00373 |
| Number of fibers | 10.200 | 6 |
| Length (m) | 0,16 | 0,165 |
| Material | Polypropylene | Polypropylene |
| Thickness (µm) | 40 | 300 |
| Packing density | 45% | 34,6% |
| Diameter ID (µm) | 220 | 1200 |

3.1.3 Continuous operation set-up

The continuous operation set-up was designed to evaluate the proposed control system. The membrane and the pumps, as well as the Liquino and Dosino pH control system, were like the general set-up (see Section 3.1.1). The main differences between this and the general set-up were the instrumentation and the volume of the storage tanks. The scheme is shown in Figure 3.3, the main units of the set-up being:

- A reservoir tank of 10 liters where the feed solution pretreated at the fixed pH is stored.
- A peristaltic pump to fill the feed tank.

- A feed tank of 2,1 liters equipped with a pH/Temperature sensor (SP10 T from Consort[®]) where the pH is adjusted during the experimentation by 711 Liquino and 700 Dosino of Metrohm[®].
- A waste tank where the feed solution treated is stored. An electrovalve regulated the passage of this stream.
- Two peristaltic pumps with an adjustable flow rate to transport the feed and the acid solution across the membrane modules.
- Two X50 2,5×8 Liqui-Cel Extra-flow propylene hollow fibre membrane contactors made by 3M[®] with a membrane surface of 1,4 m² per module (total surface of 2,8 m²).
- An acid tank with a volume of 2,1 litres equipped with a pH/Temperature sensor (SP10 T from Consort[®]).
- A multiparametric analyser (Consort C832) connected the sensors to a PC where the data was monitored.

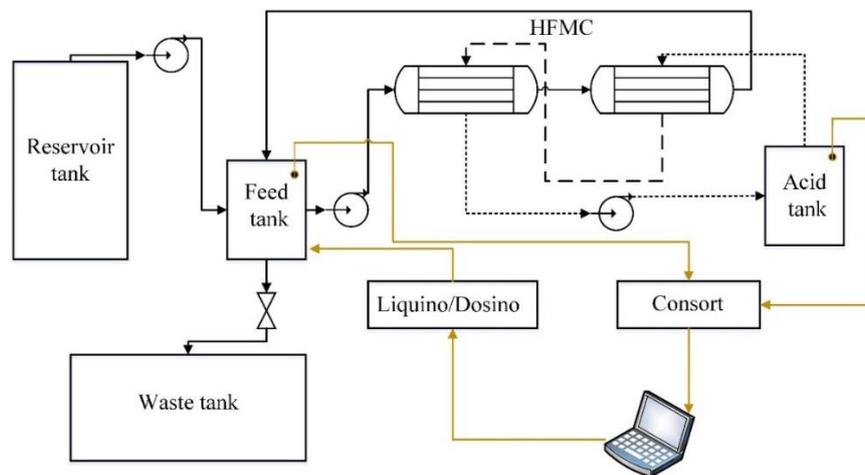


Figure 3.3. Continuous operation set-up.

Data storage and the Liquino and Dosino system was the same as that described in Section 3.1.1. Feed tank filling and emptying was regulated by the proposed control system (see Section 4.4).

3.2 Analytical methods

To characterize the streams evaluated in this thesis, the following parameters were measured according to Standard Methods (American Public Health Association, 1995): Total Solids (TS (2.540B)), Total COD (COD_T (5.220B)), Ammonium ($\text{NH}_4^+\text{-N}$ (4.500 $\text{NH}_3\text{-D}$)), Phosphate (PO_4^{3-}P (4.500P-E)). Ammonium and phosphate were analyzed automatically by a SMARTCHEN[®] 450 photometer from AMS Alliance. Alkalinity and volatile fatty acids concentration were measured by titration according to the method proposed by Moosbrugger et al., (1993).

Ammonia concentration evolution was periodically analyzed by taking a 3 mL sample from the feed tank to measure the ammonium concentration. The sample was diluted to a certain volume and analyzed in the automatic photometer. The experimental results in this work were the arithmetic mean of at least two replicate measurements with an uncertainty of 3%, so that all values that deviated more than 3% from the replicate average were discarded.

Different analytical methods were used for the crystallization test; ammonia concentration was analyzed by a photometric method (Spectroquant[®] cell test 114559, Merck, UK) in a UV/vis spectrometer (Spectroquant[®] UV/VIS Spectrophotometer, Pharo 300, Merck, UK). At the end of each experiment, the draw solution was filtered through a 0.45 μm filter to separate the crystals from the solution. The sample was air dried and then weighed. The crystals were inspected by microscope (Leica DM5500B Microsystems, Milton Keynes, UK) and analysed on ImageJ software (Natural Institute of Health) to determine the crystal size distribution.

3.3 Nitrogen rich streams

Three different nitrogen-rich streams were used: reject water from a mesophilic anaerobic digester (RW1), reject water from a thermophilic anaerobic co-digester fed with AnMBR sludge, microalgae and primary sludge (RW2), and a synthetic solution (SS). The main characteristics of these streams are detailed in the following sections.

3.3.1 Reject water from a mesophilic anaerobic digester (RW1)

RW1 was reject water from the mesophilic anaerobic digester of the full-scale Conca del Carraixet WWTP, in Valencia, Spain (Figure 3.4), with a flow rate of $40.000 \text{ m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$. This plant has an activated sludge (AS) process in the mainline to remove organic matter and nitrogen by nitrification-denitrification. Phosphorous is removed by ferric chloride chemical precipitation. Primary and waste sludge are thickened separately and digested in an anaerobic reactor in mesophilic conditions to stabilise the sludge and recover energy. The digested sludge is dewatered by separating the reject water, which is recirculated to the biological reactor, and the solid fraction. This reject water, which was the feed solution RW1 for this thesis, is the most suitable WWTP stream to recover nitrogen because of its high concentration of nitrogen in the form of ammonia and its low solid content. The complete characterization of this stream is shown in Table 3.2. As can be seen, the main difference between the streams is the ammonia concentration, which provided an opportunity to evaluate the effect of the ammonia concentration on recovery efficiency and the recovery rate.



Figure 3.4. Conca del Carraixet WWTP

3.3.2 Reject water from a thermophilic anaerobic co-digester fed with AnMBR sludge microalgae and primary sludge (RW2)

RW2 is reject water from the Conca del Carraixet WRRF pilot plant, which has three main units: an AnMBR, a membrane photobioreactor (MPBR) and an AD process based on AnMBR technology (AnMBR_{AD}). The pilot AnMBR (Figure 3.5), which has a reactor

volume of 0,9 m³ and an ultrafiltration membrane surface of 60 m², is fed with the effluent of the WWTP primary clarifier to remove soluble organic matter anaerobically, obtaining biogas and the mineralization of the nitrogen and phosphorous organic content. The solids are physically retained and the high quality-permeate, which is free of suspended solids and pathogens (Moñino et al., 2017), is then treated in the MPBR (Figure 3.6).



Figure 3.5. AnMBR pilot plant.

In this unit, microalgae are cultivated in four photobiorreactors with a total volume of 2,2 m³ (González-Camejo et al., 2018). Biomass growth is driven by biological assimilation of the inorganic nutrients present in the AnMBR permeate, the harvesting of solar energy and carbon dioxide biofixation. The ultrafiltration of the MPBR system produces reclaimed water free of solids and pathogens.



Figure 3.6. MPBR pilot plant.

The sewage sludge and the harvested microalgae fed the AnMBR_{AD} (Figure 3.7), which had a reactor volume of 1 m³, to convert the organic matter to biogas. As a result of this treatment biosolids and a nutrient-rich stream are produced (Serna-García et al., 2021) due to the release of intracellular nutrients during digestion. This nutrient-rich stream presents potentially recoverable nutrients and no solids or pathogens, due to being passed through an ultrafiltration membrane. This is the RW2 stream, which feeds the HFMC for nitrogen recovery. The complete characterization of this stream is shown in Table 3.2.



Figure 3.7. AnMBR_{AD} pilot plant.

3.3.3 Nitrogen rich streams comparative

The characterization of the aforementioned streams is shown in Table 3.2. As can be seen, the main difference between the streams is the ammonia concentration, which gave us the opportunity to evaluate the effect of the ammonia concentration on recovery efficiency and recovery rate.

When the experiments were carried out with a reject water (RW1 and RW2), the high pH precipitates some solids that should be removed from the solution to avoid membrane clogging. For this, a pre-treatment is needed to remove these solids. The alkalinity determines the NaOH requirements to increase and maintain pH and is directly related to reagent costs.

Table 3.2. Nitrogen-rich solutions characterization

| | RW1 | RW2 | Synthetic |
|---|------------|------------|-----------|
| COD (g·m⁻³) | 1.320 ± 15 | 1.169 ± 64 | - |
| TSS (g·m⁻³) | 5.606 ± 50 | - | - |
| N-NH₄ (g N·m⁻³) | 820 ± 180 | 330 ± 20 | Variable |
| P-PO₄ (g P·m⁻³) | 30,5 ± 1,5 | 17,7 ± 1,4 | |
| pH | 8,1 | 7,5 | Variable |
| Alkalinity (g CaCO₃·m⁻³) | 2.733 ± 31 | 1.906 ± 67 | |

3.4 Pre-treatment

A pre-treatment is needed to adjust the pH of the feed solution and to remove the solids formed. Firstly, the pH is raised by adding sodium hydroxide until the set-point fixed for that test is achieved. If the feed solution is reject water, some solids will appear, mainly carbonates. The high pH favours the precipitation of carbonates such as magnesium carbonate or calcium carbonate as well as the phosphates. As these solids can cause fouling and membrane clogging they should be removed in two steps before feeding the membrane contactor:

- Solids are settled for 8-10 minutes to remove the largest (Figure 3.8).
- The supernatant is passed through a 0.45µm filter.

This pre-treatment has other effects apart from solids removal. The COD associated with these suspended solids is removed, as well as most of the phosphorous present in the reject water. As can be seen in Table 3.3, there is a reduction of approximately 95% in P. However, the main disadvantage of this pre-treatment is the nitrogen loss due to free ammonia stripping. When adding sodium hydroxide, the stirring for the complete mixture causes the loss of some free ammonia by stripping, which is equivalent to a 10% of the TAN present in the reject water. Thus, this step should be carried out very carefully in

order to minimize these losses by applying the minimum stirring or stirring in a closed tank. The changes in pH and alkalinity depend on the pH operating conditions.

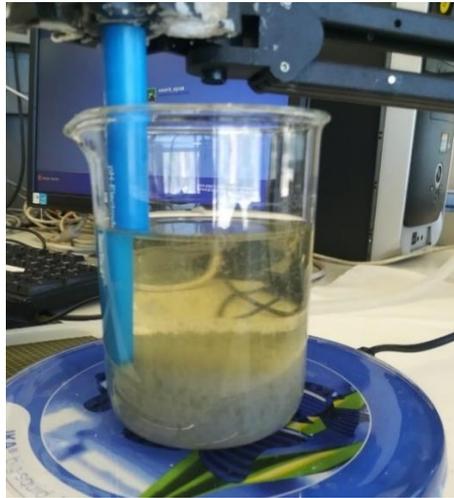


Figure 3.8. Reject water clarifying.

Table 3.3. Effect of the pre-treatment over the stream.

| | RW1 | | RW2 | |
|---|------------|-----------|------------|-----------|
| | Before | After | Before | After |
| TSS (g·m⁻³) | 5.606 ± 50 | < L.D | < L.D | < L.D |
| N-NH₄ (g N·m⁻³) | 820 ± 180 | 713 ± 168 | 508 ± 20 | 453 ± 15 |
| P-PO₄ (g P·m⁻³) | 30,5 ± 1,5 | 1,3 ± 0,8 | 17,7 ± 1,4 | 0,9 ± 0,3 |
| pH | 8,1 | * | 7,5 | * |
| Alkalinity (g CaCO₃·m⁻³) | 2.733 ± 31 | * | 1.906 ± 67 | * |

3.5 Experimental description

All the experiments carried out in this research could be merged into three groups: operational parameters, membrane crystallization and continuous operation. The description of these experiments is described in the following sections:

3.5.1 Operational parameters

The operational parameters studied were pH, temperature, membrane surface, ammonia concentration, feed flow rate and acid concentration. These experiments were carried out using the general set-up shown in Figure 3.1. In all the tests, except the ones in which the effect of acid concentration was evaluated, the concentration of the acid solution was $4,9 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{l}^{-1}$ (0.05M). The parameters studied were classified in six sets of experiments:

1. pH. Values between 9-11 were studied to evaluate the effect of this parameter on the process efficiency. pH lower than 9 were discarded because the percentage of free ammonia is negligible at this pH. At pH values higher than 11 all the ammonia nitrogen is in the form of free ammonia. The test conditions of the six experiments are shown in Table 3.4. As can be seen in this table the effect of pH is evaluated at different conditions: exp 1-3 carried out with $1,4 \text{ m}^2$ and low feed flow rate, and exp 4-6 carried out with $2,8 \text{ m}^2$ and high feed flow rate.

Table 3.4. Operational parameters tests: pH.

| Stream | Nº | pH | T(°C) | Membrane surface (m ²) | Feed Flow rate x10 ⁵ (m ³ ·s ⁻¹) |
|--------|----|----|-------|------------------------------------|--|
| RW1 | 1 | 9 | 25 | 1,4 | 0,67 |
| | 2 | 10 | 25 | 1,4 | 0,67 |
| | 3 | 11 | 25 | 1,4 | 0,67 |
| | 4 | 9 | 25 | 2,8 | 2,50 |
| | 5 | 10 | 25 | 2,8 | 2,50 |
| | 6 | 11 | 25 | 2,8 | 2,50 |

2. Membrane surface. Values of $1,4 \text{ m}^2$ and $2,8 \text{ m}^2$ (1 or 2 units of $2,5 \times 8$ Liqui-Cel modules) were studied. The two units of the HFMC were in series. Test conditions of the four experiments carried out are shown in Table 3.5. As can be seen in this table the effect of this parameter is evaluated at different conditions:

exp 7-8 carried out at a pH of 10 and high feed flow rate, and exp 9-10 carried out at a pH of 11 and low feed flow rate.

Table 3.5. Operational parameters tests: membrane surface.

| Stream | Nº | pH | T(°C) | Membrane surface (m ²) | Feed Flow rate x10 ⁵ (m ³ ·s ⁻¹) |
|------------|----|----|-------|------------------------------------|--|
| RW1 | 7 | 10 | 25 | 1,4 | 1,00 |
| | 8 | 10 | 25 | 2,8 | 1,00 |
| | 9 | 11 | 25 | 1,4 | 0,33 |
| | 10 | 11 | 25 | 2,8 | 0,33 |

3. Feed flow rates. Values from $0,33 \times 10^{-5}$ to $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ were evaluated. The conditions of the nine experiments carried out are shown in Table 3.6.

Table 3.6. Operational parameters tests: feed flow rate.

| Stream | Nº | pH | T(°C) | Membrane surface (m ²) | Feed Flow rate x10 ⁵ (m ³ ·s ⁻¹) |
|------------|----|----|-------|------------------------------------|--|
| RW1 | 11 | 10 | 25 | 2,8 | 0,33 |
| | 12 | 10 | 25 | 2,8 | 0,67 |
| | 13 | 10 | 25 | 2,8 | 1,00 |
| | 14 | 10 | 25 | 2,8 | 1,67 |
| | 15 | 10 | 25 | 2,8 | 2,50 |
| | 16 | 10 | 25 | 2,8 | 3,34 |
| | 17 | 10 | 25 | 2,8 | 4,17 |
| | 18 | 10 | 25 | 2,8 | 5,00 |
| | 19 | 10 | 25 | 2,8 | 5,83 |

4. Temperature. Values from 25 to 35 °C, which is the range of temperatures of reject water of a mesophilic anaerobic digester, considering some heat losses during sludge centrifugation, were chosen to evaluate its influence on the nitrogen recovery process. Test conditions of the six experiments are shown in Table 3.7. As can be seen in this table the effect of temperature is evaluated at different conditions: exp 20-22 carried out with 2,8 m² and high feed flow rate, and exp 23-25 carried out with 1,4 m² and low feed flow rate.

Table 3.7. Operational parameters tests: temperature.

| Stream | Nº | pH | T(°C) | Membrane surface (m²) | Feed Flow rate x10⁵ (m³·s⁻¹) |
|---------------|-----------|-----------|--------------|---|--|
| RW1 | 20 | 10 | 25 | 2,8 | 4,17 |
| | 21 | 10 | 30 | 2,8 | 4,17 |
| | 22 | 10 | 35 | 2,8 | 4,17 |
| | 23 | 9 | 25 | 1,4 | 1,00 |
| | 24 | 9 | 30 | 1,4 | 1,00 |
| | 25 | 9 | 35 | 1,4 | 1,00 |

These four sets of experiments were also used to calibrate the proposed model and to show its capacity to represent the effect of pH, membrane surface, feed flow rate and temperature on the ammonia recovery rate.

5. Different streams. Streams RW1 and RW2 were evaluated to study the influence of different feed compositions on HFMC performance. The test conditions of the four experiments carried out are shown in Table 3.8. As can be seen in this table the effect of pH is evaluated at different conditions: exp 26-27 carried at a pH of 9 and low feed flow rate, and exp 28-29 carried out at a pH of 11 and high feed flow rate.

Table 3.8. Operational parameters test: reject water.

| Stream | N° | pH | T(°C) | Membrane surface (m ²) | Feed Flow rate x10 ⁵ (m ³ ·s ⁻¹) |
|------------|-----------|----|-------|------------------------------------|--|
| RW1 | 26 | 9 | 25 | 1,4 | 0,67 |
| RW2 | 27 | 9 | 25 | 1,4 | 0,67 |
| RW1 | 28 | 11 | 25 | 1,4 | 1,00 |
| RW2 | 29 | 11 | 25 | 1,4 | 1,00 |

6. Acid concentrations. Values from 7 g·l⁻¹ to 368 g·l⁻¹ were evaluated looking for maximum ammonia sulphate concentration and providing information on wetting phenomena at high sulphuric acid concentrations. For this, different acid concentrations were studied at different volumes (0,25 l and 1 l) and with or without a high concentration of ammonia sulphate in the acid tank. The aim of studying the presence of ammonia sulphate in the feed tank was to study the effect of this high concentration on the characteristics of the stream in terms of superficial tension, viscosity, etc. In these tests, the feed was a synthetic solution with an ammonia concentration of 800 g·m⁻³ and a feed flow rate of 1,66x10⁻⁵ m³·s⁻¹. Test conditions of the fourteen experiments carried out are shown in Table 3.9 and Table 3.10.

Table 3.9. Operational parameters tests: acid concentration (1 of 2).

| Stream | N° | pH | T(°C) | Membrane surface (m ²) | V(l) | AmS (g) | Acid x10 ³ g·m ⁻³ |
|--|-----------|----|-------|------------------------------------|------|---------|---|
| | 30 | 11 | 25 | 1,4 | 1 | 0 | 7,4 |
| Synthetic (800 g·m⁻³ N-NH₄) | 31 | 11 | 25 | 1,4 | 1 | 0 | 36,8 |
| | 32 | 11 | 25 | 1,4 | 1 | 0 | 73,6 |
| | 33 | 11 | 25 | 1,4 | 1 | 0 | 147,2 |

Table 3.10. Operational parameters tests: acid concentration (2 of 2).

| Stream | N° | pH | T(°C) | Membrane surface (m ²) | V(l) | AmS (g) | Acid x10 ³ g·m ⁻³ |
|--|----|----|-------|------------------------------------|------|---------|---|
| Synthetic (800 g·m ⁻³ N-NH ₄) | 34 | 11 | 25 | 1,4 | 0,25 | 0 | 7,4 |
| | 35 | 11 | 25 | 1,4 | 0,25 | 0 | 14,7 |
| | 36 | 11 | 25 | 1,4 | 0,25 | 0 | 36,8 |
| | 37 | 11 | 25 | 1,4 | 0,25 | 0 | 73,6 |
| | 38 | 11 | 25 | 1,4 | 0,25 | 0 | 147,2 |
| | 39 | 11 | 25 | 1,4 | 0,25 | 187 | 7,4 |
| | 40 | 11 | 25 | 1,4 | 0,25 | 187 | 14,7 |
| | 41 | 11 | 25 | 1,4 | 0,25 | 187 | 50,3 |
| | 42 | 11 | 25 | 1,4 | 0,25 | 187 | 73,6 |
| | 43 | 11 | 25 | 1,4 | 0,25 | 187 | 147,2 |

At the end of each experiment an ammonia nitrogen mass balance was carried out to determine the possible losses as well as to calculate the ammonia nitrogen recovery efficiency. As the concentration monitored was feed solution ammonia content, the mass balance aimed to know if removal efficiency was similar to recovery efficiency.

3.5.2 Crystallization

Crystallization tests were carried out with the set-up explained in Section 3.1.2 with the objective of evaluating the capacity of HFMC to be a platform for crystal generation and growth. This group of tests focused on producing crystals and studying the effect of this crystallization on membrane fouling. The feed flow rates applied were 32 ml·min⁻¹ and 402 ml·min⁻¹ for feed solution and draw solution, respectively. Based on these flow rates, the velocities were 67,7 cm·min⁻¹ for the feed solution and 5.929,2 cm·min⁻¹ for the draw solution. The feed solution was fed to the shell side and the acid solution to the lumen.

The pH of the synthetic feed solution was fixed at 11 at the beginning of the experiment using sodium hydroxide (99%). pH evolution of the feed solution was not registered during the experimentation, they are only measured at the end of the experiment, when the driving force of ammonia transfer disappeared. The end of the experiment was determined by the acid solution pH. During the process, the acid solution pH rises due to the ammonia captured up to a value around 7. At this pH, as there is no more acid available the process stops.

The HFMC performance as a crystallization platform was monitored attending to three main aspects: mass transfer coefficient, supersaturation of the acid solution and the size of the crystals obtained. Mass transfer coefficient was calculated by E.3.4 to study the influence of membrane fouling in a short and a long-term experiment. The supersaturated AmS concentration was calculated from the evolution of the ammonia concentration in the acid solution. Crystal size distribution was studied by microscope.

Therefore, three different groups of tests were carried out:

- The first group consisted of a set of three experiments without membrane cleaning between experiments (N.L.1, N.L.2 and N.L.3). Two replicates were carried out with different membrane contactors.
- In the second group there was a water cleaning process between each test. A set of three experiments were carried out to evaluate this (nomenclature: L.1, L.2 and L.3). Two replicates were carried out with different membrane contactors.
- The third was a long-term test in which more acid was added to the draw solution when pH increased instead of replacing the draw solution. Linked to the acid addition, a new feed solution was prepared to work at similar concentrations in all the experiment.

3.5.3 Continuous operation and control system

In this group of tests, the objective was to devise and calibrate the control system developed for this technology. Attending to the recovery process with HFMC, we found that a cyclical process was the best solution. Firstly, a reservoir tank is filled with 10 litres

of synthetic feed solution at an ammonia concentration of approximately $900 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ and a specific pH. Then, the cycle starts having each cycle the following steps (Figure 3.9):

1. A pump sends the two litres of feed solution from the reservoir to the feed tank.
2. At this point, the ammonia recovery process starts. During the operation, the concentration of free ammonia decreases.
3. Once the free ammonia concentration is low, the process stops. Then the electrovalve is opened and the treated feed solution falls into the waste tank.
4. The empty feed tank is refilled.

These four steps are repeated until the reservoir tank is empty. Then, this tank is refilled with the feed solution and the pH adjusted. After that, the cycle starts again.

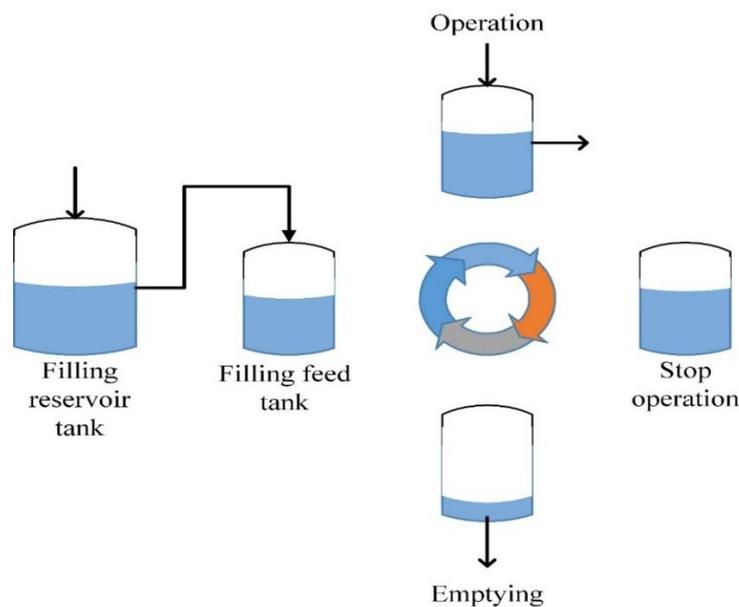


Figure 3.9. Continuous operation steps.

Continuous operation in cycles offers the possibility of recirculate the feed solution and, therefore, increase contact time between the feed solution and the membrane. The end of each cycle is determined by the free ammonia concentration in the feed solution. This concentration is estimated from the pH evolution, calculating the pH slope per minute. The pH slope provides an estimation of when the process should stop. A threshold pH slope value is fixed in each experiment to stop the process. Different slope thresholds

were fixed to stop the process at an estimated concentration. Based on previous pH evolution tests, these thresholds were chosen: -0,06; -0,03; -0,015 pH units·min⁻¹. Each set point had at least 5 replicates and all the tests were carried out with a feed flow rate of 2,5 x10⁻⁵ m³·s⁻¹, a pH of 10 and a temperature of 25°C.

3.6 Economic and environmental analysis

The implementation and operational costs of this technology was another aspect studied in this thesis and included a complete analysis to evaluate both the costs and benefits. The latter were classified into two groups: economic, in terms of savings and the sales of subproducts obtained, and environmental, related to reduced greenhouse emissions in terms of global warming potential (GWP). Figure 3.10 shows a scheme of the method used.

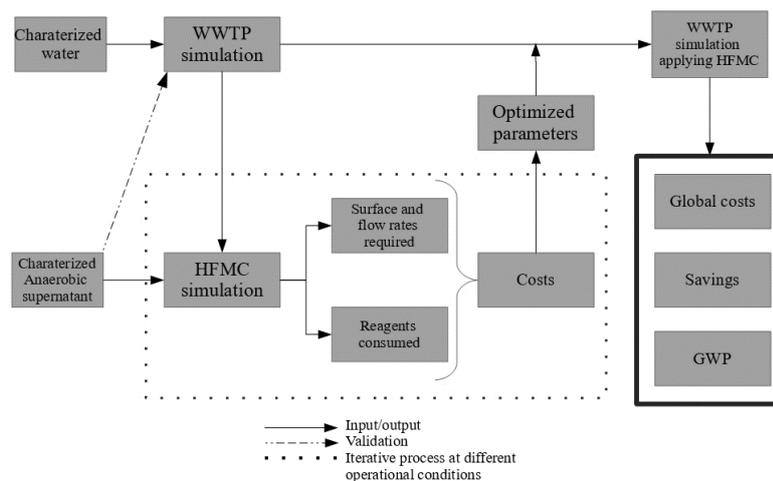


Figure 3.10. Scheme of the methodology followed to evaluate the economic aspects of HFMC.

Firstly, the influent wastewater from the Carraixet WWTP (see description in section 3.3.1) was characterized (Table 3.11). This information was combined with information of the WWTP units and dimensions to simulate the whole plant on DESASS software (Ferrer et al., 2008) using the Biological Nutrient Removal Model N° 2S (BNRM2S) (Durán et al., 2020) which considers the most important physical, chemical and biological

processes and simulates the whole plant performance plus the interactions of the different streams (Barat et al., 2013). The simulation results, which provided reliable and complete information were validated by comparing them with experimental data (RW1).

Table 3.11. WWTP influent characterization.

| | Average ± S.D |
|--|----------------------|
| Flow rates (m³·d⁻¹) | 40.000 |
| COD (g COD·m⁻³) | 510 ± 80 |
| N-NH₄ (g N·m⁻³) | 42,8 ± 3,4 |
| P-PO₄ (g P·m⁻³) | 5,5 ± 0,3 |
| N_T (g N·m⁻³) | 52,8 ± 4,8 |
| P_T (g P·m⁻³) | 10,2 ± 2,1 |
| TSS (g·m⁻³) | 342 ± 65 |
| Alkalinity (mg CaCO₃·m⁻³) | 453 ± 29 |

The RW1 characterization and its flow rate were used to represent the HFMC performance in the full-scale WWTP. The HFMC was simulated by the mathematical model developed in this thesis (see Section 4.3). The HFMC plant set-up shown in Figure 3.11 is similar to the one applied for continuous operation. Reject water pH was first set and solids were removed in a settler and the remaining liquid was pumped to the feed tank. The feed solution and acid solution were pumped through the different HFMC units. pH and temperature were monitored in all the tanks and the feed solution pH was adjusted by the addition of a base.

HFMC simulations were carried out with different operational parameters such as pH, membrane surface or feed flow rates looking for the optimum conditions in terms of costs and benefits. The pH values varied between 9 and 11 and feed flow rates between 0,02 to 0,117 m³·s⁻¹. Both parameters determine the membrane surface requirements. Once the

optimum conditions had been established, the WWTP was simulated again considering the application of HFMC to the reject water to assess the influence of the reduced nitrogen load on the plant, mainly on aeration.

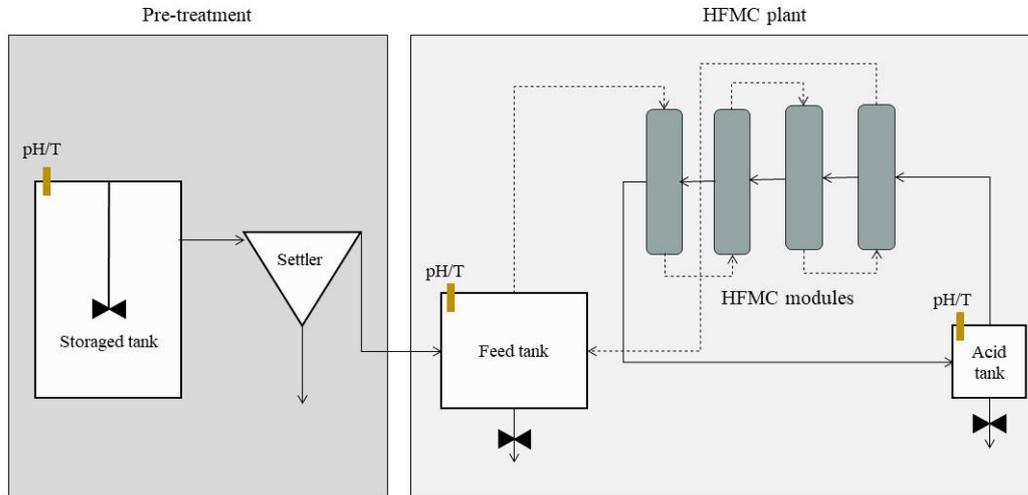


Figure 3.11. HFMC designed plant.

This economic study considered the most important costs of the implementation of this technology including membrane modules, the settler and pumps as capital costs (CAPEX); and reagent consumption (sodium hydroxide, citric acid and sulphuric acid) and pumping energy as operational costs (OPEX). Table 3.12 shows the unit cost of each item considered.

The following general assumptions were made to calculate the costs:

- Lifespan of 10 years for pumps and membrane, following Dube et al., (2016) and 20 years for the settler.
- Cleaning protocol carried out with a sodium hydroxide solution of 6 wt% and citric acid solution of 10 wt% once a month.
- Nitrogen recovery efficiency was established at 90 %.
- 20 working hours per day to cope with reject water peak flow rates and maintenance.

- Membrane surface requirements were increased by 15 % to cope with reject water peak flow rates.
- The ammonia sulphate solution was assumed to have 4% nitrogen (Richter et al., 2019).

Table 3.12. Unitary prices of the economic analysis items.

| Items | Units | Value | References |
|--|----------------------|--------------|--|
| NaOH | €·kg ⁻¹ | 0,1225 | National Parks of Lake Superior Fundation, 2010 |
| H₂SO₄ | €·l ⁻¹ | 0,1281 | Argus Media Group, 2018 |
| C₆H₈O₇ | €·kg ⁻¹ | 0,56 | LMC Interntational Ltd, 2019 |
| Energy | €·kWh ⁻¹ | 0,09 | “kWh price 2020 in Spain: tariffs and companies,” 2020 |
| Membrane surface | €·m ⁻² | 49 | Based on manufacturer’s data |
| Ammonia Sulphate | €·kg N ⁻¹ | 0,77 | Based on manufacturer’s data |

Pumps, settler and membrane modules were considered as CAPEX, the latter being the most important. OPEX considered sodium hydroxide, sulphuric acid, citric acid and energy for pumping. Sodium hydroxide, which depends on the selected pH is the most meaningful cost. Settler OPEX and control and automatization costs were considered negligible and were not included.

Regarding savings, the reduced nitrogen load in the mainstream in turn reduced aeration. As reject water is usually recycled to the mainstream, the amount of nitrogen sent to the mainstream in HFMC is dramatically reduced. As the usual treatment is activated sludge, this has a direct impact on the oxygen needed to oxidise the ammonia. Furthermore, the production of marketable AmS also has a positive footprint. The AmS obtained was compared with similar fertilizers on the market in terms of nitrogen concentration and price.

Finally, the influence of the applying HFMC on the GWP of the WWTP was also included in this study. The main impacts of nitrogen recovery are the reduced nitrogen load in the mainline and the production of AmS. The reduced nitrogen in the aerobic reactor has a direct impact on the N₂O emissions during the nitrification process. N₂O has a remarkable GWP of 298 ton CO₂-eq·ton N₂O⁻¹(IPCC, 2001). The savings on aeration reduced the estimated GWP due to the smaller energy demand. The average Spanish CO₂ emissions from generating electricity is 0,43 kg CO₂·kWh⁻¹ (Ministerio Transición Ecológica, 2018). The main environmental impact of the recovered AmS is the associated GWP compared with the same production by HB.

3.7 Calculations

The calculations involved in this thesis focused on evaluating HFMC performance in nitrogen recovery. The main calculations were: TAN mass balance, nitrogen recovery efficiency and nitrogen recovery rate.

Total Ammonia Nitrogen mass balance

$$\begin{aligned} V_{feed,0} \times C_{TAN,feed,0} + V_{acid,0} \times C_{TAN,acid,0} \\ = V_{feed,t} \times C_{TAN,feed,t} + V_{acid,t} \times C_{TAN,acid,t} \end{aligned} \quad E 3.1$$

V_{feed} being the volume of the feed tank (m³), $C_{TAN,feed}$, the total ammonia nitrogen concentration in the feed (g·m⁻³), V_{acid} , the volume of the acid tank (m³), and $C_{TAN,acid}$ the TAN concentration in the acid tank(g·m⁻³) at a certain time t or at t=0. This balance is calculated to detect any nitrogen losses during the experiment, mainly by stripping, and applied at the end of each experiment.

Nitrogen removal rate

Nitrogen removal rate evaluates the velocity of removal in terms of how much TAN is extracted from the feed solution in a certain period of time.

$$N \text{ removal rate} = \frac{C_{TAN,feed,0} - C_{TAN,feed,t}}{t} \quad E 3.2$$

Nitrogen recovery rate

This equation evaluates the velocity of recovery in terms of how much TAN is captured by the acid solution in a certain period of time

$$N \text{ recovery rate} = \frac{C_{TAN,acid,t} - C_{TAN,acid,0}}{t} \quad E 3.3$$

Nitrogen recovery efficiency

This equation evaluates nitrogen recovery efficiency by calculating the percentage of nitrogen removed from the feed solution that ends in the acid solution.

$$\begin{aligned} \%N \text{ recovery efficiency} \\ = \frac{V_{acid,t} \times C_{TAN,acid,t}}{V_{feed,0} \times C_{TAN,feed,0} - V_{feed,t} \times C_{TAN,feed,t}} \times 100 \quad E 3.4 \end{aligned}$$

Mass transfer across the membrane

This equation was used to evaluate mass transfer during the crystallization tests.

$$K = -\frac{V}{A \cdot t} \ln \frac{C_{TAN,feed,0}}{C_{TAN,feed,t}} \quad E 3.5$$

K being the mass transfer coefficient ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), V the volume (m^3) and A the membrane surface.

Nitrogen content of solution

This equation is used to evaluate the quality of the ammonia sulphate solution in the acid tank

$$\%N \text{ richness} = \frac{C_{TAN,acid}}{V_{acid} \times \rho} \quad E 3.6$$

$C_{TAN,acid}$ being the TAN concentration in the acid tank ($g \cdot m^{-3}$), V_{acid} the volume of the acid tank (m^3) and ρ the water density ($g \cdot m^{-3}$).

Resultados y discusión

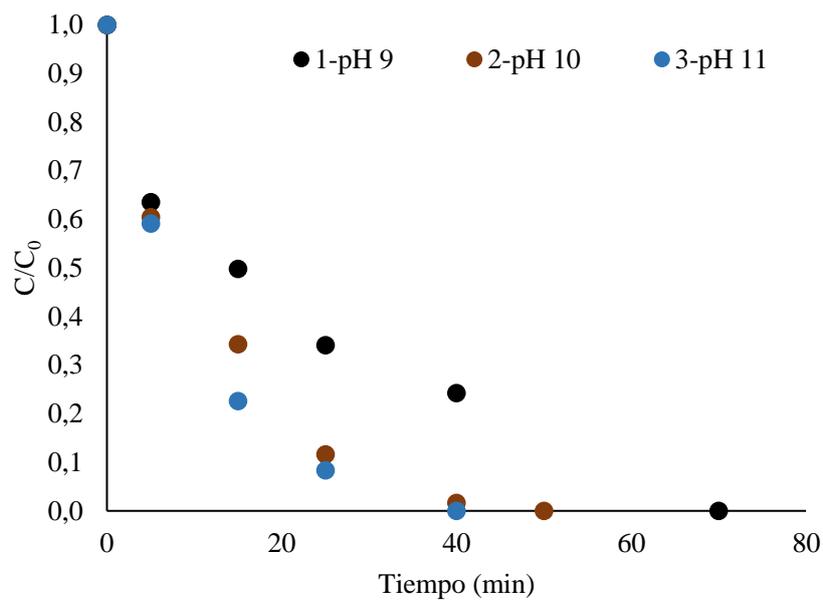
4 Resultados y discusión

4.1 Efecto de los parámetros operacionales sobre el proceso de recuperación de nitrógeno

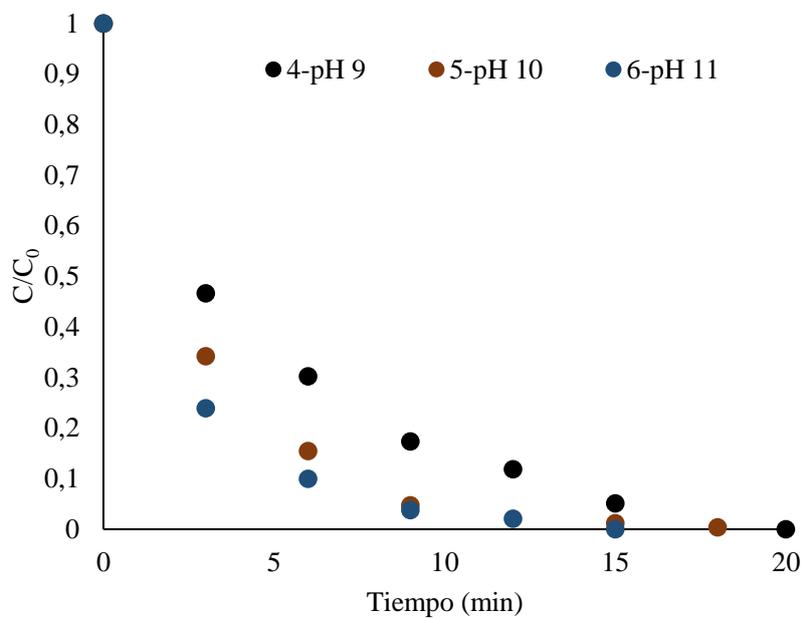
El proceso de recuperación de nitrógeno utilizando contactores de membrana depende de una serie de parámetros operacionales, los cuales van a ser evaluados en esta sección. Entre ellos se incluyen: el pH de la corriente a tratar, el caudal de alimentación de la misma, la superficie de membrana del contactor, la temperatura de la corriente a tratar, las características de dicha corriente y las características de la disolución ácida que actúa como corriente de extracción.

4.1.1 Efecto del pH de la corriente de alimento en el proceso de recuperación de nitrógeno

El primer aspecto a evaluar fue el efecto del pH sobre el proceso de recuperación de nitrógeno mediante HFMC. Esta condición operacional ha sido descrita por diferentes autores como la más importante a la hora de determinar el paso de amoníaco a través de la membrana (Ashrafizadeh & Khorasani, 2010; Bernal et al., 2016). Tal y como se describió en el apartado de materiales y métodos, en esta tesis se han realizado experimentos a diferentes valores de pH con el objetivo de evaluar la velocidad y el rendimiento del proceso en función de este parámetro. Los valores de pH elegidos fueron 9, 10 y 11 (ver condiciones de los experimentos en la sección 3.5.1). No se han estudiado valores menores de pH dado que, tal y como se comprobó experimentalmente (Noriega-Hevia et al., 2020), a un pH menor de 8,6 no tiene lugar la transferencia de amoníaco de un lado al otro de la membrana. En la Figura 4.1.A se muestran los resultados obtenidos respecto a la evolución de la concentración de nitrógeno en el tanque de alimentación en los experimentos 1,2 y 3 mientras que en la Figura 4.1.B se muestran los resultados de los experimentos 4, 5 y 6. En ambos casos todas las condiciones operacionales se mantienen constantes excepto el pH (ver Table 3.4)



A



B

Figura 4.1. Evolución de la concentración de nitrógeno frente al tiempo de los experimentos A) 1-3 B) 4-6.

En todos los ensayos que se muestran en estas figuras se alcanzó un porcentaje de eliminación del 99 %. Este resultado implica que para todos los valores de pH evaluados el rendimiento del proceso no está limitado por este parámetro. Realizando un balance de masa a partir de la cantidad de amonio presente en el ácido al final de cada ensayo, se

obtuvo una eficiencia de recuperación del 99%. Por lo tanto, se puede concluir que no se observan pérdidas de nitrógeno en el sistema durante el proceso de recuperación. Como se puede observar en la Figura 4.1.A, cuanto mayor es el pH, más elevada es la velocidad de recuperación de nitrógeno. A pH 9 se logra recuperar todo el nitrógeno amoniacal disponible en 70 minutos, mientras que a pH 10 ese objetivo se logra en 50 minutos o en 40 minutos a pH 11.

Respecto a la Figura 4.1.B, los resultados obtenidos para los diferentes pH evaluados son similares a los comentados anteriormente, es decir, el proceso de recuperación de amoniacal es más rápido cuanto mayor es el pH. No obstante, al ser las condiciones operacionales de este grupo de ensayos distintas respecto a los que se muestran en la Figura 4.1A, los tiempos necesarios para eliminar el nitrógeno amoniacal son menores. Cabe destacar que la variación observada en la velocidad de recuperación entre pH 9 y pH 11 no es lineal, es decir, la velocidad a pH 10 no es la mitad de ambas, sino que está mucho más próxima a la que se alcanza con un pH de 11.

El efecto del pH sobre el proceso viene determinado por cómo afecta el pH a la cantidad de amoniacal presente en la corriente de alimento. En la Figura 4.2 se muestra como varía el porcentaje de amoniacal en función del pH y la temperatura. Tomando como referencia la temperatura de 25°C, se puede observar como a pH 8 el porcentaje de amoniacal es aproximadamente un 5% del nitrógeno amoniacal total, mientras que a pH 9, dicho porcentaje asciende hasta un 35%, alcanzando el 50% a pH 9,2, el 90% a pH 10 y el 98% a pH 11. La disponibilidad de amoniacal provoca que la velocidad de paso de este gas sea mayor cuanto mayor es el pH, observándose una menor diferencia entre pH 10 y pH 11 que entre pH 9 y pH 10. Por el mismo motivo, el paso de amoniacal a través de la membrana no es constante en el tiempo. Por ejemplo, en el experimento 1 mostrado en la Figura 4.1.A, se observa cómo el 50% del nitrógeno amoniacal es recuperado en los primeros 15 minutos del experimento mientras que, para eliminar el otro 50%, son necesarios 45 minutos. Lo mismo sucede con el resto de los experimentos: se observa una mayor velocidad al principio del experimento y luego esta va disminuyendo conforme lo hace la concentración de amoniacal presente en la corriente alimento.

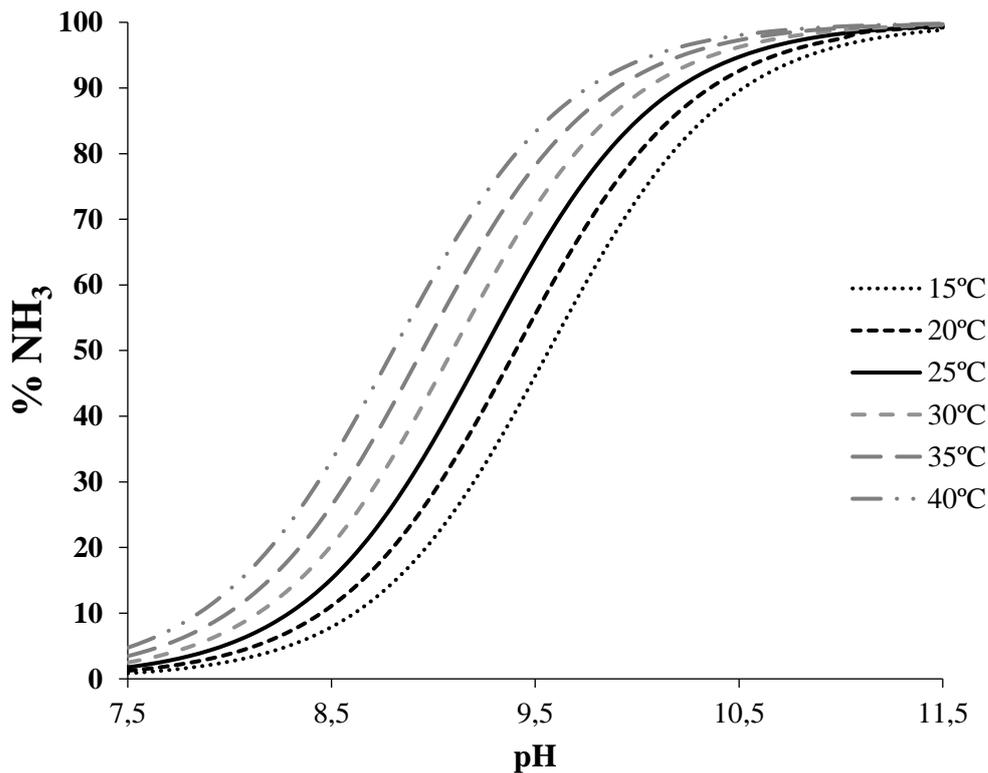


Figura 4.2. Variación del porcentaje de amoníaco en función del pH y la temperatura.

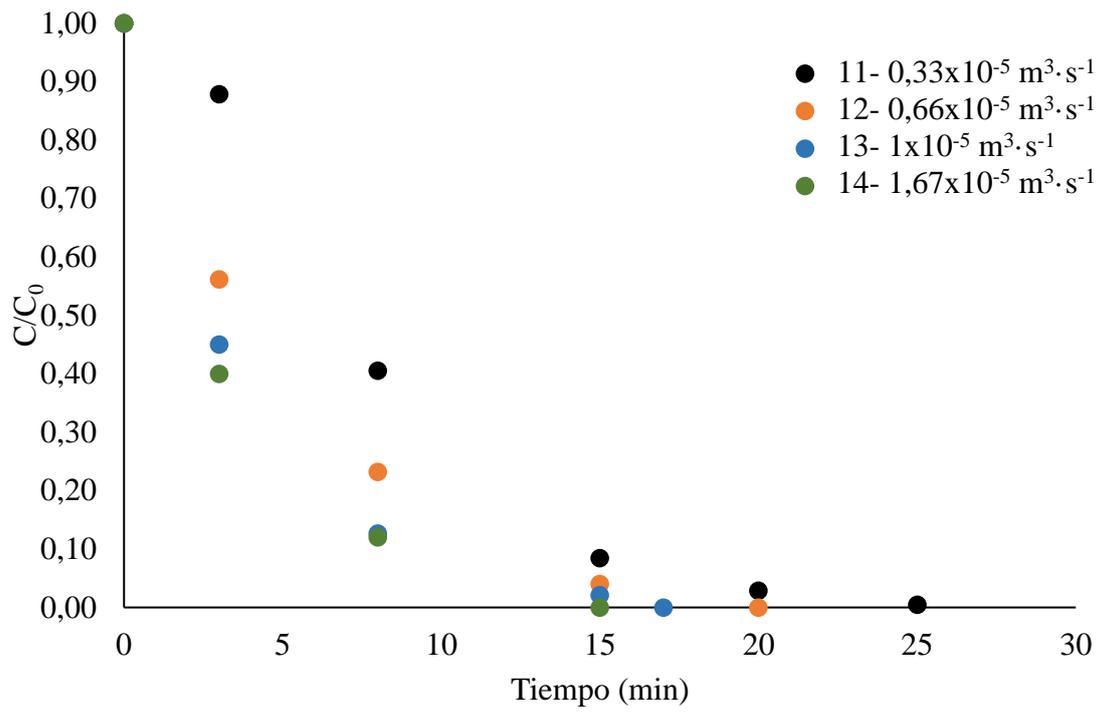
El paso del amoníaco a través de la membrana produce un cambio en el equilibrio amonio-amoniaco de la corriente a tratar. La menor concentración de amoníaco provoca un descenso de la concentración de amonio para mantener el equilibrio, lo que supone un descenso de la concentración de OH^- . Este descenso de los OH^- hace que a medida que el amoníaco va atravesando la membrana, el pH de la corriente a tratar descienda. Es por ello que es necesario adicionar una base para mantener el pH constante durante toda la experimentación a fin de mantener la relación de equilibrio durante todo el proceso, es decir, que el porcentaje de amoníaco sea constante. Por lo tanto, a la hora de seleccionar el pH de tratamiento de la corriente, es importante tener en cuenta el impacto que tiene este factor sobre los costes operacionales. Un mayor pH, incrementa el uso de reactivos y, por lo tanto, los costes operacionales. Para subir el pH de un litro de RW1 (la corriente utilizada como alimento en estos experimentos) hasta pH 9, 10 y 11 se necesitaron 1 g, 4,2 g y 6,6 g de NaOH (99%) respectivamente. En la sección 4.3, en la cual se muestra un análisis económico de la tecnología, se estudiará este aspecto en profundidad.

4.1.2 Efecto del caudal de alimentación

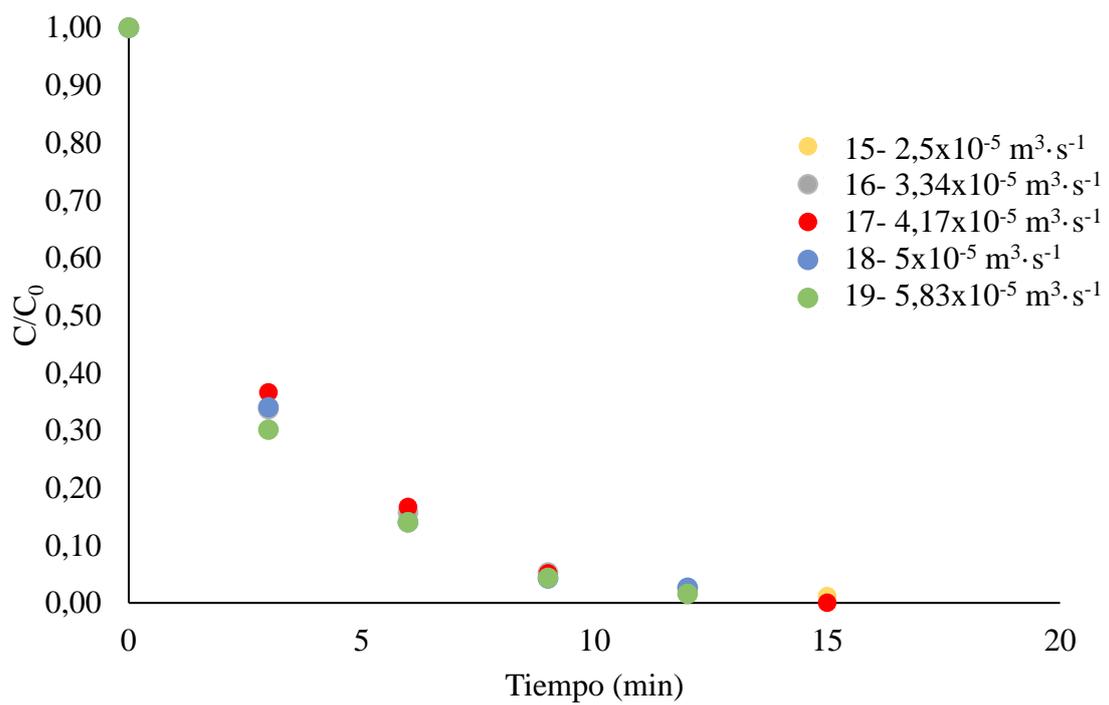
El caudal de alimentación es otro parámetro operacional a evaluar. Para ello se llevaron a cabo los experimentos 11 a 19, descritos en Table 3.6. Todos estos ensayos se realizaron en las mismas condiciones de pH, temperatura y superficie de membrana, cambiando únicamente el valor del caudal de alimentación desde $0,33 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ hasta $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Destacar que en todos ellos se obtuvieron porcentajes de recuperación del nitrógeno amoniacal del 99% como en el apartado anterior. Por ello, se puede afirmar que el caudal de alimentación no afecta a la eficiencia del proceso.

No obstante, el caudal sí tiene su efecto sobre la velocidad del proceso. En la Figura 4.3.A se muestra la evolución de la concentración nitrógeno amoniacal en los experimentos 11, 12, 13 y 14, mientras que en la Figura 4.3.B se muestran los resultados obtenidos en los experimentos 15, 16, 17, 18 y 19. En la Figura 4.3.A, se observa una mayor velocidad del proceso conforme aumenta el caudal de alimentación. Así, en el ensayo 11 son necesarios 25 minutos para recuperar totalmente el nitrógeno amoniacal mientras que, en el experimento 14 la recuperación completa se consigue a los 15 minutos. En los resultados mostrados en la Figura 4.3.B no se aprecia ese aumento de la velocidad con el caudal de la corriente alimento. En este caso la velocidad de recuperación de nitrógeno es aproximadamente la misma en todos los ensayos. Esto indica que a partir de cierto valor de caudal la velocidad del proceso deja de aumentar.

Con el objetivo de ver de forma más clara el efecto del caudal de alimento sobre la velocidad del proceso de recuperación, la Figura 4.4 muestra los tiempos necesarios para recuperar el 90% del nitrógeno amoniacal en función del caudal utilizado. Los resultados obtenidos muestran como a caudales bajos, el tiempo necesario es mayor, disminuyendo este al aumentar el caudal desde $0,33 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ hasta $2,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. A partir de este valor de $2,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, el tiempo necesario para alcanzar dicho porcentaje de eliminación se mantiene aproximadamente constante. Por tanto, este sería el caudal de alimentación óptimo. Con valores más elevados del caudal de alimento también se alcanzaría la máxima velocidad del proceso, pero el consumo energético sería superior.



A



B

Figura 4.3. Evolución de la concentración de nitrógeno amoniacal para los experimentos A) 11-14 B) 15-19.

El incremento de la velocidad de transferencia de masa asociado al caudal de alimentación viene determinado por la turbulencia de la corriente. Para cada tipo de membrana y fluido, en relación con el diámetro interno de la fibra y la viscosidad y densidad del fluido, un incremento del caudal de alimentación lleva consigo un incremento de la velocidad de este en el interior del módulo, el cual se traduce en un aumento de la turbulencia. Esta turbulencia creada en el interior del contactor determina el efecto de la capa límite alrededor de la superficie de la fibra, es decir, reduce la resistencia K_{al} asociada a la corriente de alimentación. Una mayor turbulencia, reduce el efecto de la capa límite, llegando a un valor asintótico a partir del cual, un mayor caudal no produce una mayor transferencia de masa. Los resultados obtenidos en este trabajo son similares a los obtenidos por Liu and Wang, (2016). Estos autores observaron el mismo efecto respecto a la turbulencia sobre la capa límite y, por tanto, sobre la transferencia de masa, medida en este caso como la transferencia de nitrógeno amoniacal de un lado a otro de la membrana.

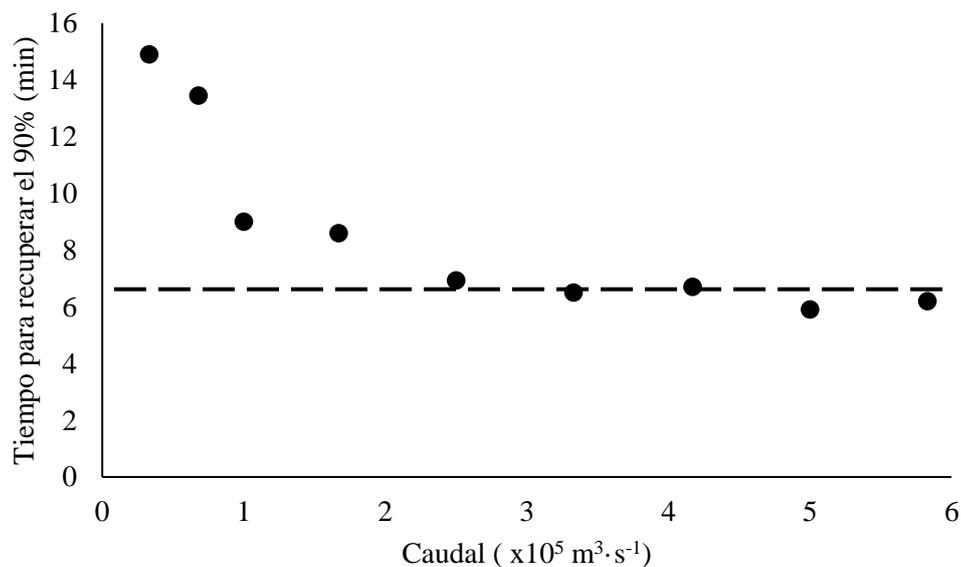


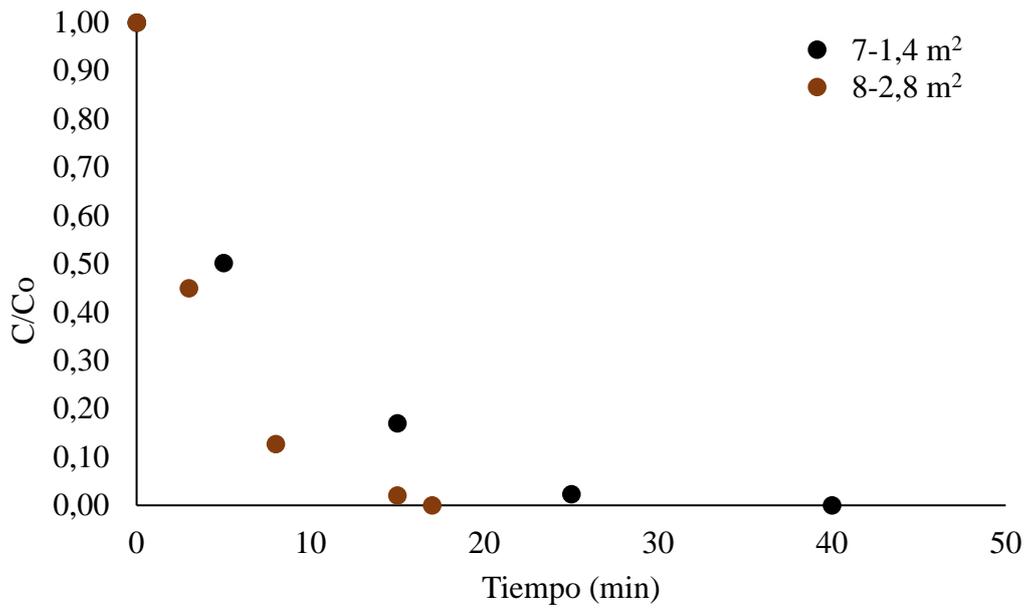
Figura 4.4. Tiempo necesario para recuperar el 90% del nitrógeno amoniacal en función del caudal de alimentación.

4.1.3 Efecto de la superficie de membrana

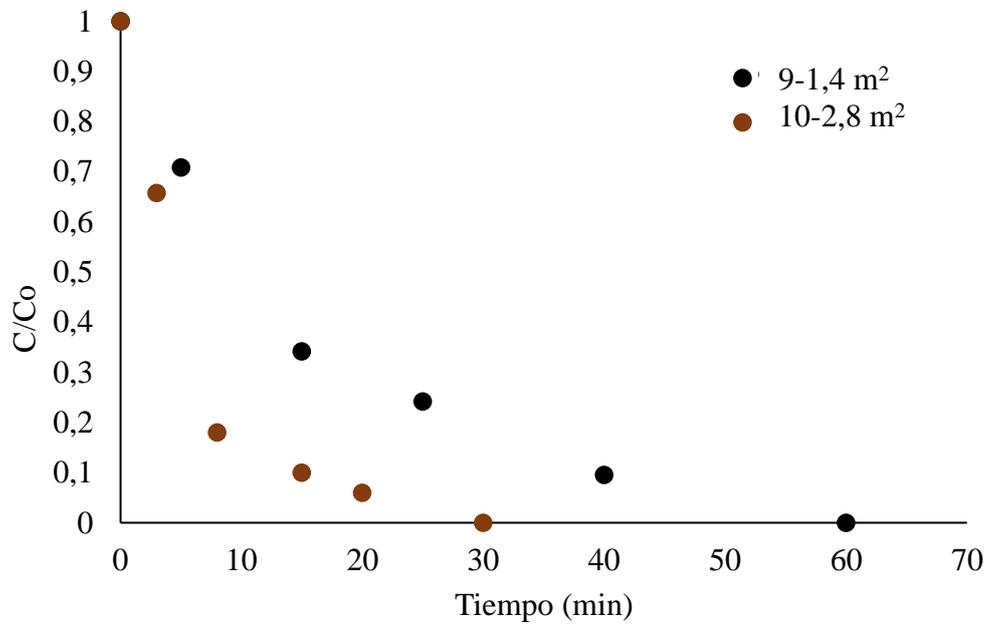
La superficie de membrana es otro parámetro a tener en cuenta a la hora de evaluar el proceso de recuperación. En esta tesis se ha trabajado con dos superficies distintas 1,4 y 2,8 m², fruto del acoplamiento de dos módulos en serie. Para representar este efecto se comparan los ensayos 7 y 8 cuyos resultados se muestran en la Figura 4.5.A y los ensayos 9 y 10 cuyos resultados se muestran en la Figura 4.5.B La única diferencia entre los experimentos comparados es la superficie de membrana (ver el resto de las condiciones en la Table 3.5).

Como se puede apreciar en ambas figuras, la velocidad del proceso es mayor en los experimentos realizados con 2 módulos en serie, siendo esta relación aproximadamente el doble. Por ejemplo, el ensayo número 7 se necesitó aproximadamente 40 minutos para eliminar totalmente el nitrógeno de la corriente alimento mientras que, en el ensayo 8, donde se aplican dos módulos en serie, se necesitaron 20 minutos. Esta relación de tiempos indica que la efectividad de ambas membranas por separado es la misma que en serie. Es decir, que toda la superficie de membrana está siendo capaz de permitir el paso de amoníaco a través de ella con velocidades de transferencia similares. Por todo ello se llega a la conclusión de que, en este caso y con las condiciones operacionales estudiadas, la utilización de dos membranas en serie sería la mejor configuración. Se duplica la velocidad de transferencia con el mismo número de bombas.

De igual manera que en los experimentos donde se evaluó el efecto el pH sobre el proceso, al final de los ensayos que se muestran en esta sección, se realizó un balance de masa a fin de obtener la eficiencia de recuperación y si había habido algún tipo de pérdida de nitrógeno durante el proceso. En este caso, al igual que en el caso anterior, realizando un balance de masa se obtuvo una eficiencia de recuperación del 99%, por lo que no se observaron pérdidas de nitrógeno durante la operación.



A



B

Figura 4.5. Evolución de la concentración de nitrógeno en función de la superficie de membrana en los ensayos A) 7-8 B) 9-10.

4.1.4 Efecto de la temperatura de la corriente de alimento sobre el proceso de recuperación

La temperatura de la corriente a tratar es otro de los parámetros operacionales cuyo efecto se ha evaluado en esta tesis. Para evaluar este parámetro se realizaron diferentes ensayos a 25°C, 30 °C y 35°C en las condiciones que se muestran en la Table 3.7(ensayos 20-25). El efecto de la temperatura se encuentra relacionado con el pH en tanto en cuanto ambos factores influyen sobre el equilibrio amonio-amoniaco, determinando así la disponibilidad de amoniaco potencialmente susceptible de atravesar la membrana. Tal y como se puede observar en la Figura 4.2, la temperatura tiene una influencia directa sobre el porcentaje del nitrógeno amoniacal que se encuentra como amoniaco. Esta relación es especialmente importante a valores bajos de pH. Por ejemplo, a pH 9 y una temperatura de 40 °C el porcentaje de amoniaco alcanza el 60%, mientras que a 15°C dicho porcentaje se reduce hasta el 21%.

Los resultados experimentales de los experimentos comentados anteriormente (ver Figura 4.6), corroboran esta hipótesis. Los resultados obtenidos muestran que, en el rango de temperaturas evaluado, a mayor temperatura, mayor es la velocidad de transferencia de amoniaco. No obstante, y esto guarda claras similitudes con la relación de amoniaco frente a pH y temperatura, la diferencia entre los diferentes ensayos es bastante menor que en los ensayos realizados a distintos pH. Esto se debe a que la influencia de la temperatura en el equilibrio amonio-amoniaco es bastante menor que la del pH (Figura 4.2). Mientras que en el ensayo 20 realizado a 25°C el amonio se consume en 15 minutos, en el ensayo 25 realizado a una temperatura superior (35°C), fueron necesarios 35 minutos para la recuperación completa del amonio porque el pH en este experimento era más bajo.

Por todo ello se puede concluir que, aunque un aumento de la temperatura tiene una influencia positiva en la velocidad del proceso, no debería considerarse como un factor principal y determinante a la hora de aplicar esta tecnología. El efecto de este parámetro es mucho menos significativo que el de otros factores estudiados previamente, como el pH o el caudal de alimentación. Además, también ha de tenerse en cuenta el impacto económico de incrementar la temperatura de la corriente a tratar.

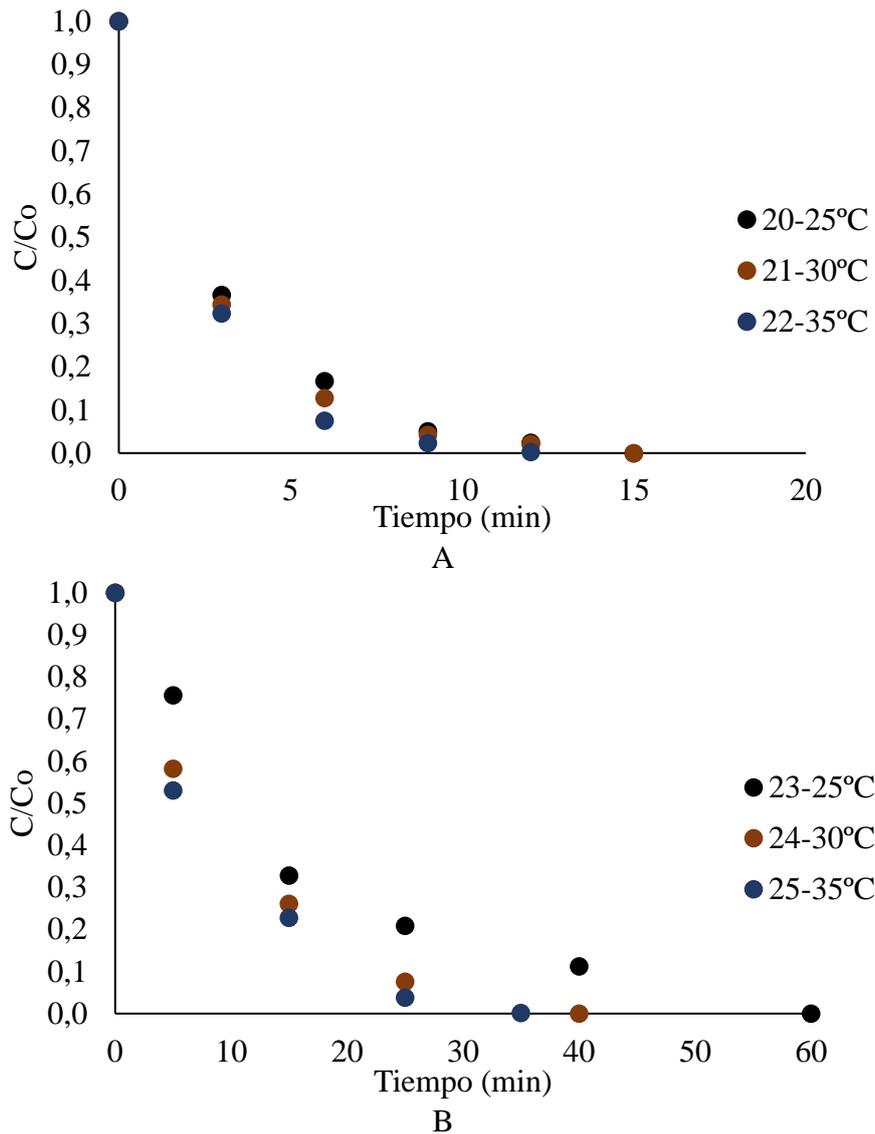


Figura 4.6. Evolución de la concentración de nitrógeno en función de la temperatura en los ensayos A)20-22 B)23-25.

4.1.5 Efecto de las características de la corriente de alimentación sobre el proceso de recuperación

El efecto de las características de la corriente a tratar es otro aspecto a tener en cuenta a la hora de evaluar una tecnología. Aplicar la tecnología a dos corrientes diferentes ha permitido evaluar el efecto de las características de la corriente a tratar y de la concentración inicial sobre la eficacia y la velocidad del proceso. A su vez, las

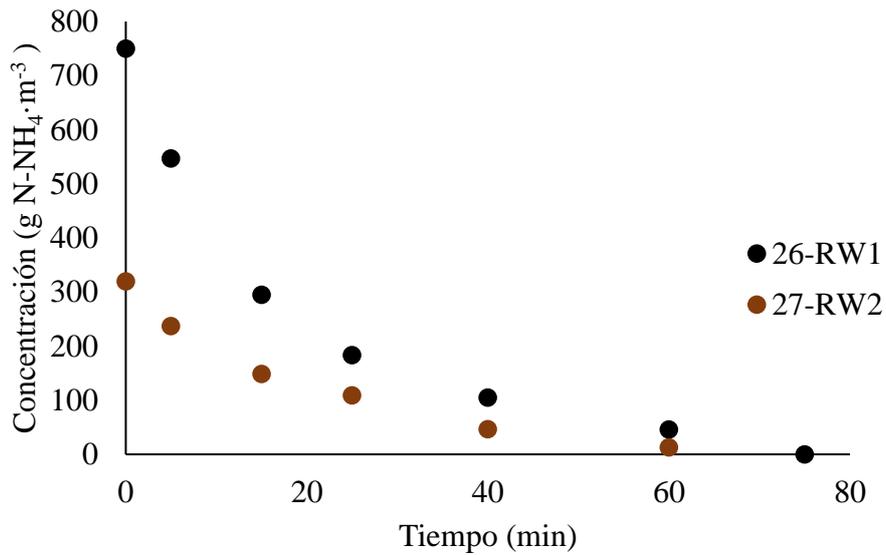
características de estas corrientes en términos de pH y alcalinidad determinarán la cantidad de reactivos necesario para incrementar el pH.

Para estudiar este aspecto se llevaron a cabo los ensayos 26-29 cuyas características se muestran en la Table 3.8. Las dos corrientes estudiadas son un sobrenadante de digestión anaerobia de una EDAR (RW1) alimentada con el fango primario y secundario de esta, y el sobrenadante de un co-digestor anaerobio (RW2) alimentado con el fango de un AnMBR, fango primario de depuradora y microalgas. Como se puede ver en la Figura 4.7, las concentraciones de nitrógeno amoniacal de ambas corrientes son significativamente diferentes. La corriente RW1 presenta unas concentraciones de nitrógeno amoniacal alrededor de 800 ppm N-NH₄ mientras que la RW2 tiene en torno a 300 ppm N-NH₄ de concentración. A pesar de estas diferencias en cuanto a la concentración inicial de amonio, no se encuentran diferencias significativas respecto a la eficiencia del proceso, obteniéndose en ambos casos eficiencias de recuperación y eliminación similares a las de apartados anteriores (próximas al 100%).

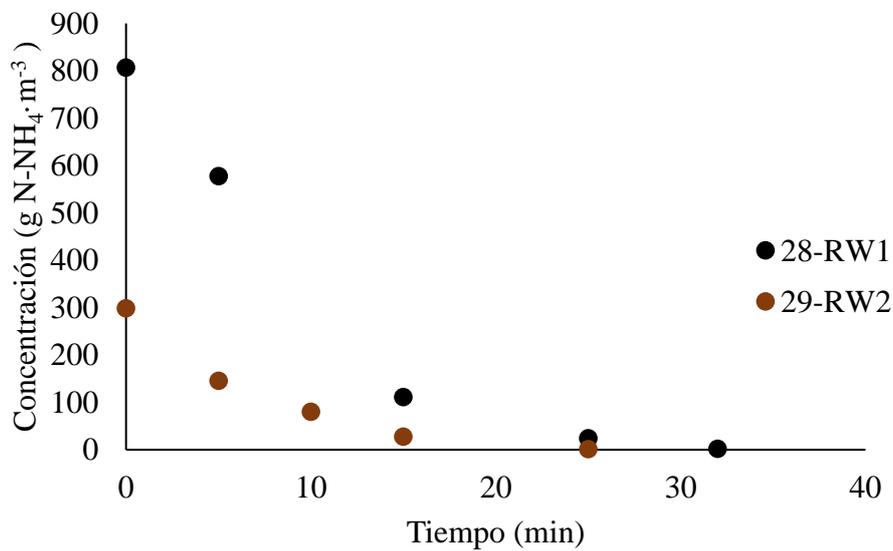
La Figura 4.7.A muestra la evolución de la concentración de nitrógeno amoniacal en los ensayos 26 y 27 mientras que la Figura 4.7.B muestra los resultados de los ensayos 28 y 29. En ambas figuras se puede observar que cuanto mayor es la concentración inicial de nitrógeno amoniacal, mayor es la velocidad de recuperación. Así, en el caso del ensayo 26, con la corriente RW1 se necesitaron 75 minutos para eliminar 750 g N-NH₄·m⁻³, lo que equivale a una velocidad de 10 g N-NH₄·m⁻³·s⁻¹ mientras que, en el caso del ensayo 27, con la corriente RW2, se eliminaron 320 g N-NH₄·m⁻³ en 60 minutos, lo que equivale a 5,1 g N-NH₄·m⁻³·s⁻¹

También cabe destacar que a pesar de las diferentes concentraciones iniciales se observa que el tiempo necesario para conseguir la recuperación de todo el nitrógeno amoniacal no varía en los diferentes ensayos siendo similar en los experimentos 26 y 27 y en los experimentos 28 y 29. La diferencia entre ellos se debe a las diferentes condiciones de operación, fundamentalmente al pH. Los experimentos 26 y 27 se realizaron a pH 9 y los otros a pH 11. Esta diferencia se debe a que la velocidad del proceso es directamente proporcional a la concentración de amoniacal y se observa muy claramente al representar para estos mismos experimentos la evolución frente al tiempo de la concentración de nitrógeno amoniacal respecto de la concentración inicial (C/C₀) (ver Figura 4.8). En esta

figura se observa cómo, aunque las velocidades del proceso sean distintas, se mantiene una proporcionalidad a lo largo de los ensayos, es decir, independientemente de la concentración inicial, para un determinado tiempo, el porcentaje de nitrógeno recuperado es el mismo.

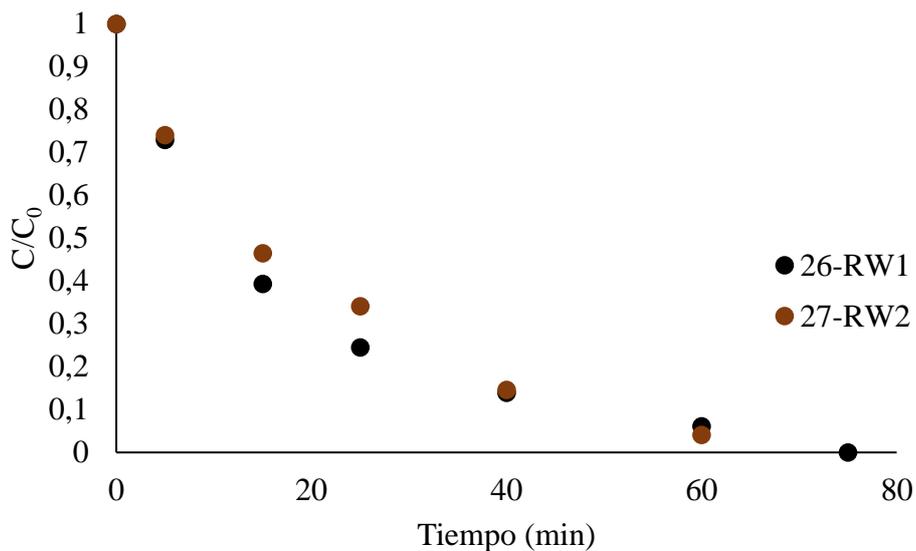


A

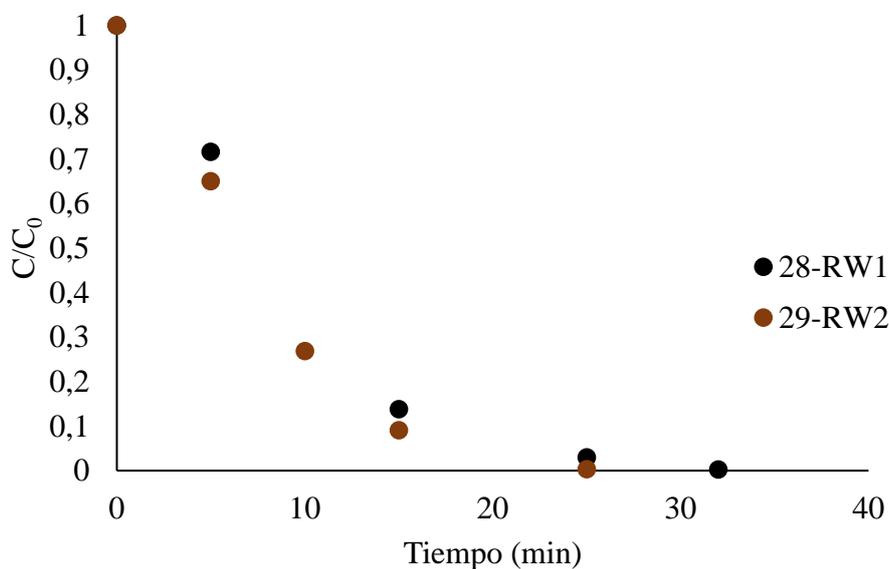


B

Figura 4.7. Evolución de la concentración de nitrógeno en función de la corriente a tratar en los ensayos A)26-27 B)28-29.



A



B

Figura 4.8. Evolución de la concentración de nitrógeno amoniacal respecto de la inicial frente al tiempo en los experimentos A)26-27 B)28-29.

Otra diferencia importante entre los experimentos realizados con ambas corrientes es la cantidad de reactivos, medida como gramos de NaOH, necesaria para incrementar y mantener el pH (Tabla 4.1). En esta tabla se observa que para todos los valores de pH la cantidad de sosa necesaria para subir el pH de la corriente RW1 es claramente superior a la necesaria para la corriente RW2. Estas diferencias se deben fundamentalmente a la diferente alcalinidad de ambas corrientes, teniendo la RW1 una alcalinidad de 2.733 g

$\text{CaCO}_3 \cdot \text{m}^{-3}$ y la RW2 $1.906 \text{ g CaCO}_3 \cdot \text{m}^{-3}$. No obstante, al evaluar los gramos de NaOH necesarios por cada gramo de nitrógeno, los resultados son diferentes. En este caso los resultados obtenidos para pH 10 y 11 son similares (diferencias menores del 10%) mientras que para pH 9 la corriente RW1 necesita un 37% menos de sosa. Esto hace que, para caso concreto, sea necesario un estudio económico tanto del coste de la sosa para subir el pH como del precio de venta del producto recuperado, con el objetivo de determinar qué corriente y qué pH son los que permiten obtener mayores beneficios, garantizando todos ellos unos porcentajes de recuperación muy elevados.

Tabla 4.1. Consumo de NaOH para cada corriente y pH.

| Corriente | Consumo de sosa ($\text{g NaOH} \cdot \text{l}^{-1}$) | | | $\text{g NaOH} \cdot \text{g N}^{-1}$ | | |
|------------|--|------|------|---------------------------------------|------|------|
| | pH | | | pH | | |
| | 9 | 10 | 11 | 9 | 10 | 11 |
| RW1 | 1,0 | 4,2 | 6,6 | 1,25 | 5,25 | 8,25 |
| RW2 | 0,6 | 1,48 | 2,64 | 2,0 | 4,9 | 8,8 |

4.1.6 Influencia de la concentración de ácido sulfúrico en el proceso de recuperación

Uno de los factores que determina la calidad del producto, así como su capacidad de introducirlo en el mercado, es la concentración de sulfato de amonio obtenida. Para ello, un aspecto fundamental es la concentración de la disolución ácida dado que, a mayor concentración de ácido, mayor cantidad de nitrógeno amoniacal es potencialmente capaz de capturar y, por lo tanto, más concentrada estará la disolución de sulfato de amonio. No obstante, elevadas concentraciones de ácido pueden provocar la aparición del problema de *wetting*. Como se ha mencionado anteriormente, el *wetting* es un proceso por el cual la membrana pierde, al menos parcialmente su hidrofobicidad, llenándose sus poros de la corriente de alimentación. La presencia de líquido en los poros puede provocar dos fenómenos: la reducción del flujo, puesto que a través de ese poro ya no es capaz de pasar el amoníaco gas; o el paso de la corriente de alimentación al otro lado de la

membrana, contaminando y diluyendo la corriente ácida. Como se describe en la introducción, los procesos de *wetting* pueden tener lugar por motivos muy diversos. Uno de los más comunes son las características de las corrientes, en términos de densidad, viscosidad, tensión superficial o diferencias de potencial entre ambas. En los ensayos mostrados hasta este apartado, los cuales se llevaron a cabo a concentraciones bajas de ácido sulfúrico, $4,9 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{l}^{-1}$, no se ha hallado evidencia de este proceso. No obstante, se realizaron los ensayos descritos en las Table 3.9 y Table 3.10 variando la concentración de ácido y con la presencia de una elevada concentración de sulfato de amonio en la disolución de ácido para ver si esta tenía algún efecto sobre el *wetting*.

En primer lugar, se varió la concentración de ácido sulfúrico de la disolución ácida desde una concentración de $7,36$ a $148 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{l}^{-1}$, tal y como se describe en las Table 3.9 y Table 3.10, siendo la concentración de un litro de ácido sulfúrico al 98% aproximadamente $1800 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{l}^{-1}$. Estos cambios en la concentración de ácido suponen también una variación en el pH inicial de la disolución ácida, pasando de $1,3$ a $0,5$. En la Figura 4.9 se muestra el incremento de volumen del tanque ácido en función de su concentración de ácido sulfúrico al final del proceso de recuperación. En esta figura se observa que, a mayor concentración de ácido sulfúrico, mayor es el incremento de volumen, siendo esta una relación lineal. A una concentración de unos $148 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{l}^{-1}$, se produce un incremento de 240 ml del volumen, fruto del *wetting*. No obstante, con concentraciones menores de $50 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{l}^{-1}$, este incremento no superó los 40 ml . Los volúmenes finales de todos y cada uno de estos ensayos corresponden al momento en el que la disolución ácida se satura, es decir, que el pH de la disolución alcanza valores entre $5,5$ - $6,5$. Además del efecto que esto produce sobre la hidrofobicidad de la membrana, el paso de líquido hacia la corriente ácida hace que la concentración de sulfato de amonio disminuya. Teniendo en cuenta que estequiométricamente una disolución de $50 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{l}^{-1}$ de ácido sulfúrico permitiría capturar 14 g de nitrógeno, estaríamos ante una riqueza en nitrógeno máxima del $1,4 \%$. No obstante, este valor de riqueza, basado en la estequiometría, se vería reducido por ese incremento de volumen fruto del *wetting*. Esta relación directa con la concentración de ácido indica que el mayor o menor grado de este proceso de *wetting* puede venir determinado por la diferencia de potencial a ambos lados de membrana. Esta diferencia puede provocar el paso de ciertas moléculas a fin de equilibrar ambos potenciales, en este caso, agua. No obstante, tanto la hidrofobicidad de

la membrana como sus características intrínsecas (material, ángulo de contacto...) actúan como resistencia a este proceso.

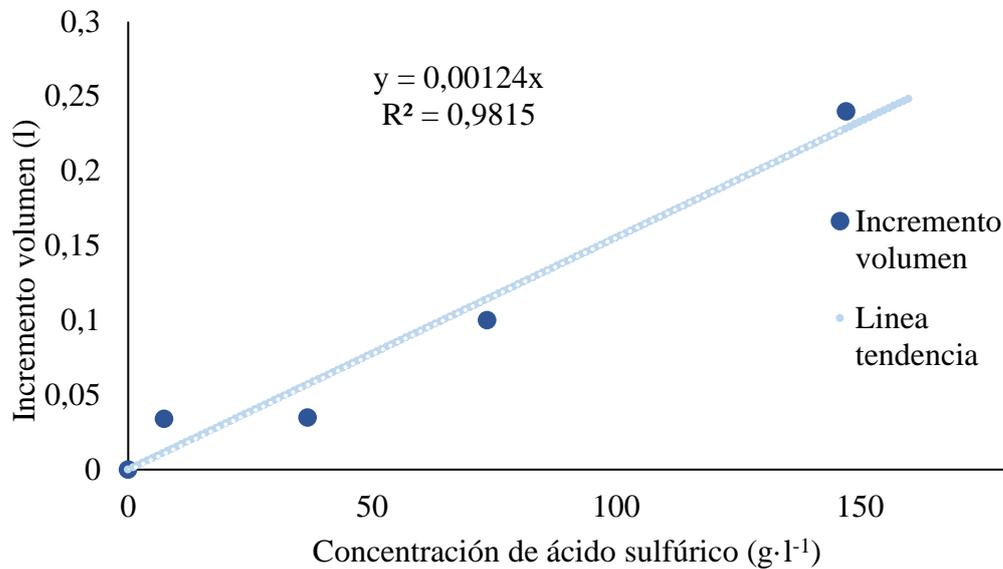


Figura 4.9. Variación del volumen de la disolución ácida frente a la concentración de ácido sulfúrico (ensayos 30-33).

En los casos estudiados, las mayores concentraciones sulfato de amonio disueltas se obtuvieron a las concentraciones de 73 g H₂SO₄·l⁻¹ y 148 g H₂SO₄·l⁻¹, obteniéndose diluciones con una riqueza en nitrógeno de 2,1 y 4,2% respectivamente. Este último valor es del mismo orden de magnitud que el presentado por Richter et al., (2019), los cuales obtuvieron un producto de una riqueza del 4% a escala piloto. Por lo tanto, aunque este aspecto no es recogido por la bibliografía como uno de los parámetros operacionales a evaluar, sí que es de vital importancia a la hora de obtener un producto cuyo objetivo futuro es salir al mercado. En la actualidad, aunque el sulfato de amonio tradicionalmente siempre se ha comercializado en forma cristalina debido a su menor coste de distribución, se empiezan a comercializar disoluciones con diferentes concentraciones de sulfato de amonio con valores de riqueza alrededor del 6%. Es por ello que, a falta de escalado y de un mayor conocimiento de la tecnología, la riqueza del producto obtenido es cercana a la que se encuentra actualmente en el mercado, lo cual incrementa tanto su valor como su potencial.

Otro aspecto que se evaluó de la corriente ácida es si la presencia de sulfato de amonio en la misma, fruto del proceso de recuperación, podía tener algún tipo de influencia sobre el proceso. Para ello se realizaron una serie de ensayos, cuyas características se describen en las Table 3.9 y Table 3.10 comparando el incremento de volumen de la disolución ácida en dos supuestos distintos:

- Una disolución ácida con distintas concentraciones de ácido sulfúrico en un volumen total de 0,25 litros (ensayos 34-38).
- Una disolución ácida con diferentes concentraciones de ácido sulfúrico (0,25 litros) y 187 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (AmS) (ensayos 39-43).

En base a ello, en la Figura 4.10 se muestran los resultados obtenidos en los dos tipos ensayos y la línea de tendencia (L.T.) de cada uno de ellos. El volumen final de la disolución ácida corresponde al momento en el que ya no hay más ácido sulfúrico disponible en la disolución y, como consecuencia, el pH de la misma sube hasta valores de entre 5,5-6,5.

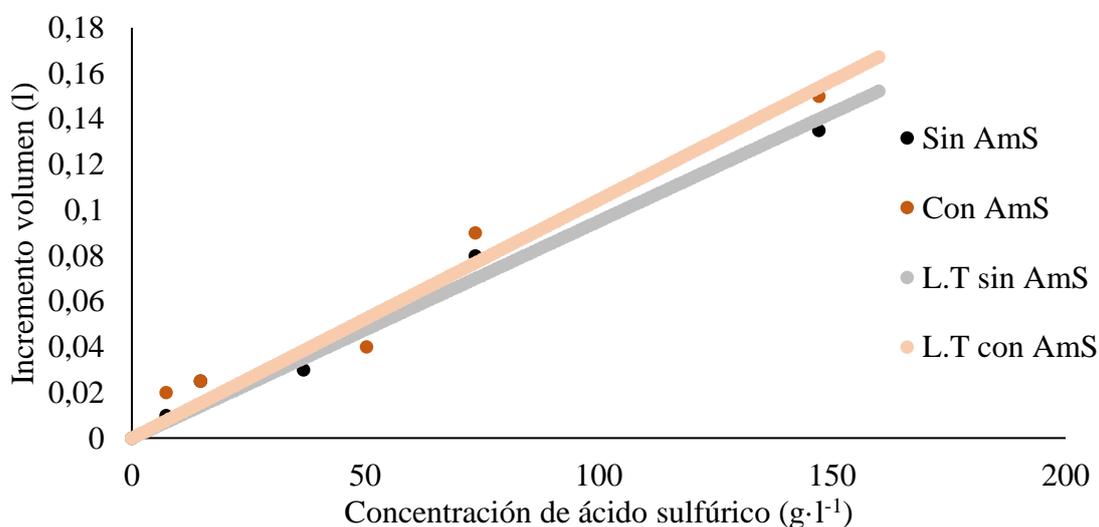


Figura 4.10. Variación de volumen de la disolución ácida frente a la concentración de ácido sulfúrico en presencia y ausencia de sulfato de amonio (experimentos 34-43).

Como se puede apreciar, la evolución del incremento porcentual de *wetting* es similar en presencia o ausencia de elevadas concentraciones de sulfato de amonio. Esto concuerda con los resultados mostrados por Davey et al., (2020) quienes afirman que el incremento de la concentración de sulfato de amonio en la corriente de extracción no supone un descenso de la tensión superficial y, por lo tanto, no tiene una influencia negativa sobre el *wetting*.

4.1.7 Cristalización

La aplicación de los contactores de membrana para la recuperación de nitrógeno amoniacal busca habitualmente obtener una disolución concentrada de sulfato amónico, tal y como demuestran la mayoría de los trabajos publicados hasta la fecha (Norrdahl et al., 2006; Rothrock et al., 2013; Zhang et al., 2020). No obstante, recientemente, se ha comenzado a evaluar la posibilidad de, aplicando esta tecnología, obtener sulfato de amonio en forma de cristales, teniendo lugar el proceso de cristalización en el interior del contactor de membrana (Davey et al., 2020). Esta es una aplicación bastante reciente y que hasta la fecha se ha venido aplicando a muy pequeña escala. Aunque técnicamente es posible, y la capacidad de obtener cristales de sulfato de amonio en un único proceso supone una ventaja competitiva y de ahorro energético y costes muy importante, los riesgos asociados a procesos de *fouling* son un aspecto a evaluar cuidadosamente.

En este apartado se analiza la capacidad de producir cristales de sulfato de amonio, así como el efecto de este proceso sobre la capacidad de transferencia de los contactores de membrana atendiendo al coeficiente de transferencia de masa. Para ello se llevaron a cabo los siguientes tres tipos de experimentos, tal y como se describe en la sección 3.5.2:

- Tres experimentos cortos (aproximadamente 24 horas de duración) encadenados sin limpieza de la membrana entre cada uno de ellos (N.L).
- Tres experimentos cortos (aproximadamente 24 horas de duración) encadenados con un proceso de limpieza de la membrana con agua entre cada uno de ellos (L).
- Un experimento de largo plazo (110 horas de duración).

En primer lugar, se evaluó la producción de cristales en cada tipo de experimento. En todos y cada uno de los experimentos llevados a cabo tuvo lugar la recuperación de

nitrógeno amoniacal en forma de cristales. En la Figura 4.11. A se muestra una foto de los cristales retenidos en uno de los ensayos y en la Figura 4.11.B se muestran los mismos cristales a vista de microscopio. Como se puede ver en esta figura algunos están como cristales muy pequeños, como polvo, y otros ya forman agrupaciones más grandes.

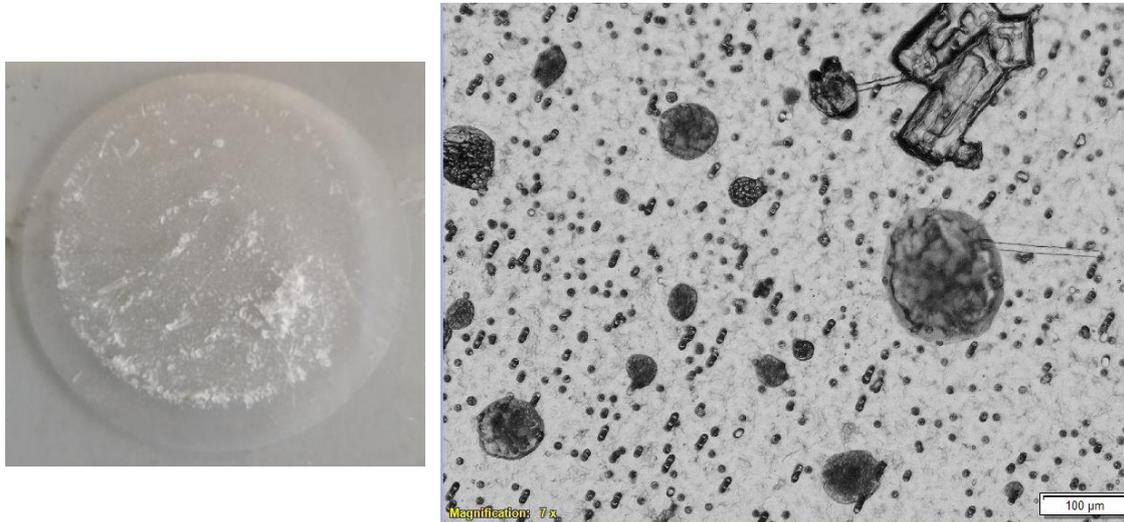


Figura 4.11. A) Fotografía de los cristales obtenidos y B) vista al microscopio de los cristales.

El tamaño de los cristales obtenidos en cada uno de los experimentos fue analizado. En la Figura 4.12 se muestra la distribución de los cristales según su superficie. La distribución de cristales en todos los experimentos muestra dos grandes centros de abundancia: uno relativo a cristales pequeños, de menos de $5 \mu\text{m}^2$; y otro entre los $50\text{-}100 \mu\text{m}^2$ de superficie. Es interesante remarcar también las tendencias de las abundancias de estos cristales. Por ejemplo, en el caso de los experimentos sin limpieza (N.L) el 59% de los cristales en el primer ensayo es menor de $20 \mu\text{m}^2$ mientras que el 41 % es mayor o igual a esa superficie. Sin embargo, en el ensayo 2 la relación es de 54% frente al 46% y en el ensayo 3 de 51 a 49%. De forma análoga en el caso de los experimentos que tienen una etapa de limpieza con agua, la relación pasa de 60%:40%, similar al ensayo sin limpieza, a una relación de 52%:48%. Esto puede indicar que está teniendo lugar una segunda nucleación a partir de los cristales que quedan entre los experimentos, los cuales actúan como semilla para esta segunda nucleación. Durante la realización de estos ensayos, ha tenido lugar un *wetting* parcial que se ha manifestado como un incremento

medio de un 8% del volumen de ácido. Esto posiblemente haya tenido su influencia negativa sobre el desarrollo de cristales de gran tamaño.

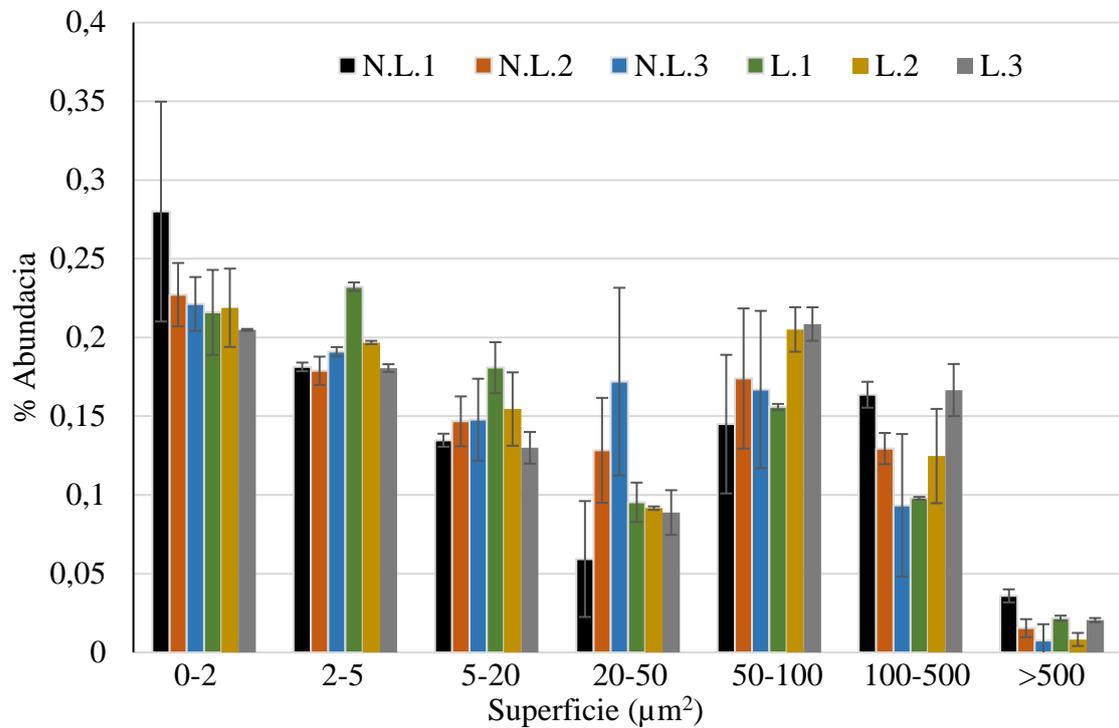


Figura 4.12. Distribución de los cristales según su superficie

Respecto al experimento de largo plazo, la distribución de cristales obtenida es algo diferente (Figura 4.13). En este caso, más del 50% de los mismos tiene un tamaño menor de $2 \mu\text{m}^2$, quedando el resto de los grupos por debajo del 15% de abundancia. Hay varios motivos que pueden explicar este fenómeno. En primer lugar, puede ser el efecto de dilución por la adición de ácido durante el experimento, el cual es capaz de disolver parcialmente los cristales e impedir que haya una segunda nucleación. Otro motivo puede ser la transferencia de la corriente a tratar hacia el ácido a través de la membrana puesto que, a lo largo de la experimentación hay un incremento del volumen de ácido de un 33%, lo cual puede también haber afectado a la cantidad de cristales de gran tamaño.

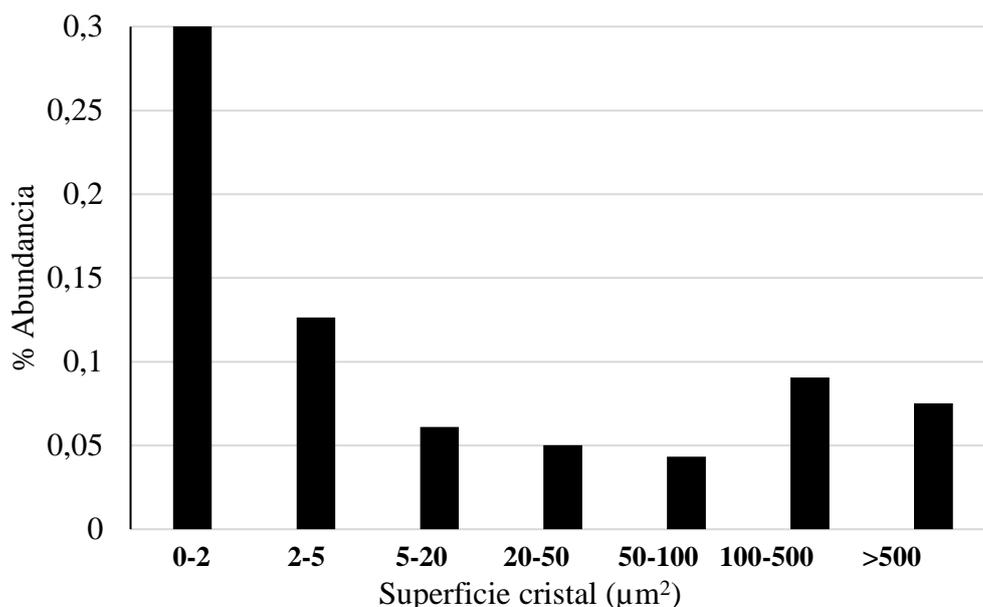
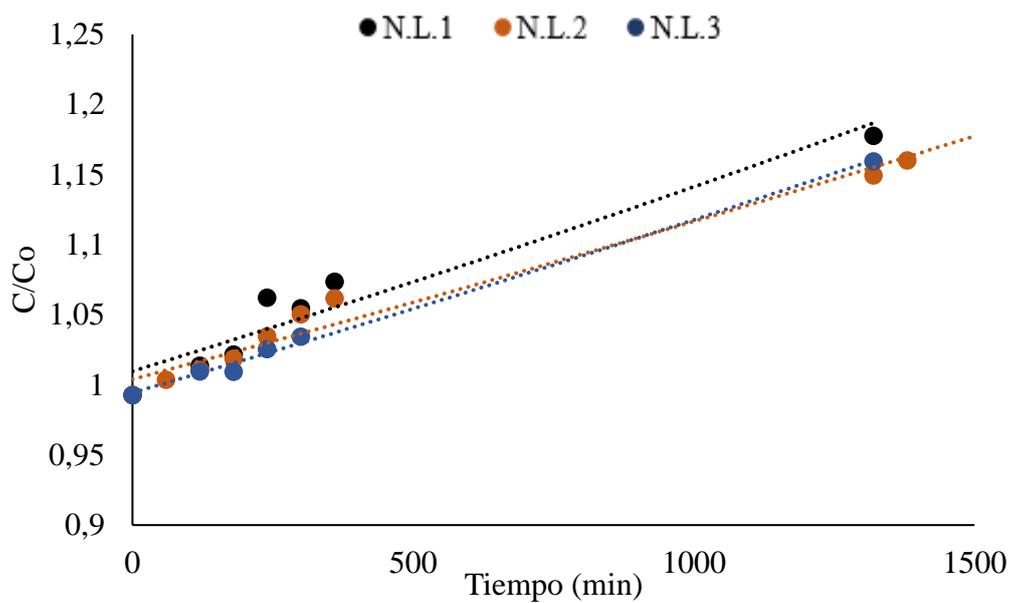
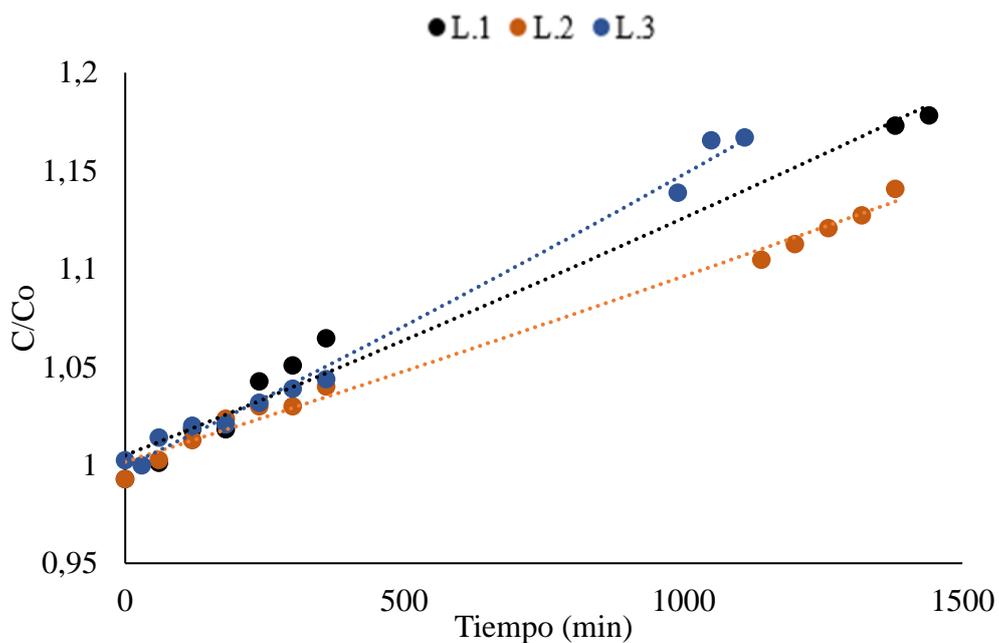


Figura 4.13. Distribución de cristales en función de su superficie en el ensayo de largo plazo.

Tal y como se explica en la sección 3.5.2, 187,4 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ han sido disueltos en el tanque de ácido (0.25 l) en todos los ensayos a fin de acelerar el proceso y empezar la experimentación cerca de la concentración de saturación a temperatura ambiente, cuyo valor es $750 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{l}^{-1}$. La Figura 4.14 muestra la concentración de amonio en el tanque de ácido respecto al tiempo en los experimentos de corta duración. Hay que destacar que, el intervalo temporal en el que no hay valores, se debe a que esta parte del ensayo tenía lugar por la noche. Como se puede observar, en todos los casos se supera la concentración de saturación, por lo que podría tener lugar la formación de cristales, como se confirma con la Figura 4.11 donde se muestran fotos de los cristales. Tanto las concentraciones como los tiempos operacionales, salvo en el caso del segundo ensayo en la Figura 4.14.B donde la concentración final es algo menor, han sido similares en los distintos tipos de ensayos: unas 22 horas y una concentración del 115% sobre la de saturación.



A



B

Figura 4.14. Evolución de la sobresaturación en sulfato de amonio de la corriente ácida en ausencia (A) y presencia (B) de etapa de limpieza.

Igualmente, en el caso de la operación a largo plazo, se consiguió superar la concentración de saturación (Figura 4.15). No obstante, la concentración máxima obtenida fue disminuyendo ligeramente con el paso del tiempo, así como la concentración obtenida

tras cada adición de ácido. Esto es fruto de la adición de ácido al tanque cuando este se saturaba, lo cual, además de acidificar la solución, incrementaba el volumen y por lo tanto reducía la concentración de sulfato de amonio.

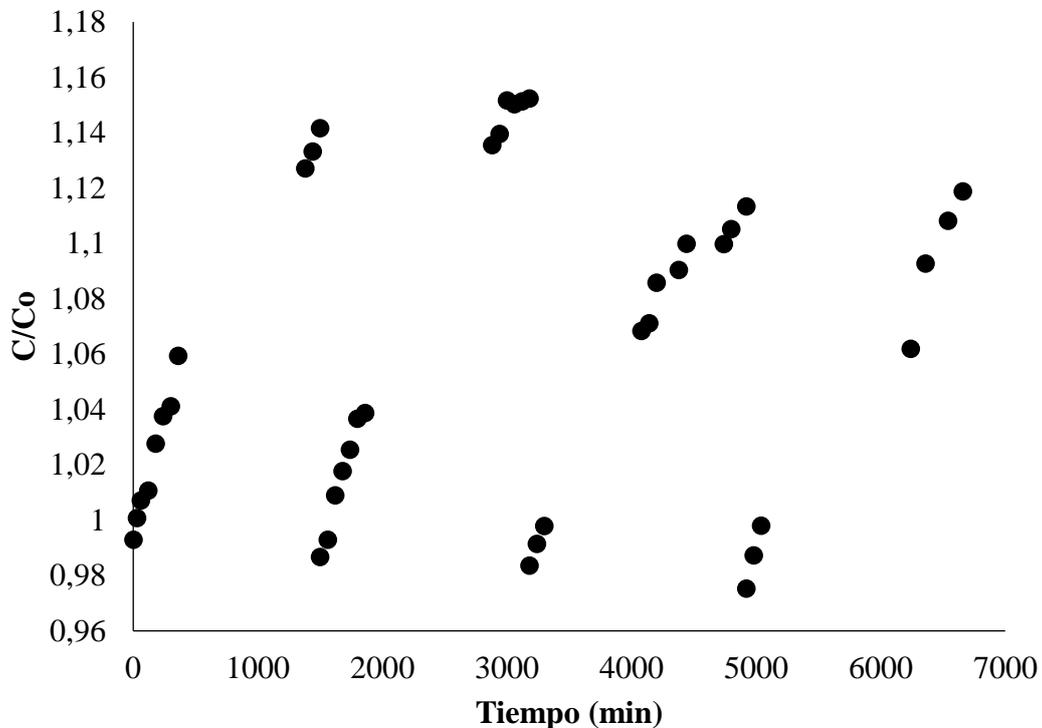


Figura 4.15. Evolución de la sobresaturación en sulfato de amonio de la corriente ácida en el ensayo largo.

Por último, se evaluó el efecto del proceso de cristalización sobre la transferencia de masa con el objetivo de analizar si la formación de cristales sobre la superficie de la membrana reducía la capacidad de transferencia. En la Figura 4.16 se muestra la evolución de la concentración de amonio en el tanque de alimentación en función del tiempo de los experimentos sin limpieza (N.L) y con limpieza (L) entre cada uno de ellos. Como se puede observar la evolución del nitrógeno es bastante similar en todos los ensayos, tanto los de la Figura 4.16.A como los de la Figura 4.16.B, recuperando en ambos casos aproximadamente el 50% de la corriente de alimentación en unos 1300 minutos aproximadamente.

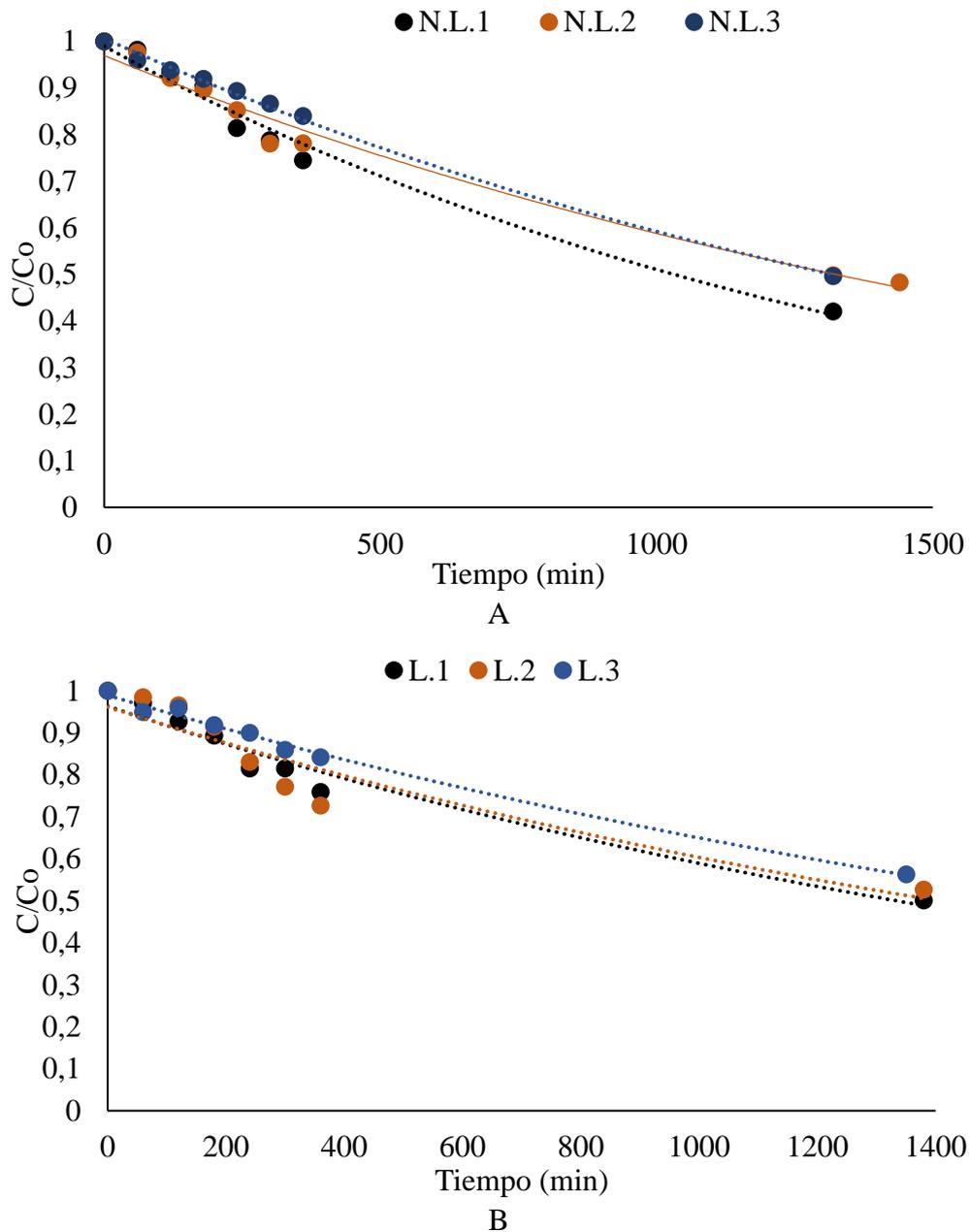


Figura 4.16. Evolución de la concentración de nitrógeno en el tiempo sin limpieza de membrana (A) y con limpieza (B).

A la hora de calcular numéricamente la transferencia de masa, se utilizó la E 3.5 que se muestra en la sección 3.7 utilizando la concentración inicial y final. La Tabla 4.2 recoge el coeficiente de transferencia de masa de cada ensayo. La evolución de los valores muestra en este caso una ligera disminución en los ensayos encadenados sin limpieza, pasando de $4,78 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ a $4,32 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. No obstante, en el caso de los ensayos encadenados con limpieza, también se produce un descenso, aunque menos acusado, de

$5,56 \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a $5,33 \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Aunque se aprecia un descenso entre el primer ensayo y el tercero en ambos tipos de experimentos, el efecto de la limpieza no revierte esa tendencia. Es por ello que, para evaluar correctamente el efecto de la limpieza con agua, sería necesario realizar más ensayos con el mismo módulo para comprobar este efecto a medio plazo.

Tabla 4.2. Coeficiente de transferencia de masa en los experimentos de cristalización.

| K x10⁶ (m·s⁻¹) | | | |
|---|------|---------------------|------|
| Sin limpieza | | Con limpieza | |
| N.L.1 | 4,78 | L.1 | 5,56 |
| N.L.2 | 4,75 | L.2 | 4,99 |
| N.L.3 | 4,32 | L.3 | 5,33 |

El efecto del ensuciamiento de la membrana y, por lo tanto, la reducción de la transferencia de masa, se estudió también en el ensayo de mayor duración realizado sin ningún tipo de limpieza a lo largo de este. Mientras que cada uno de ensayos anteriores tenía una duración de entre 22 y 24 horas, este ensayo tuvo una duración de 4 días y 21 horas. En la Figura 4.17 se muestra la evolución de la concentración de amonio en el alimento a lo largo del tiempo. Para poder llevar a cabo este experimento se fue añadiendo ácido cuando este llegaba a un pH neutro y, cada vez que esto tenía lugar, se cambiaba el alimento, a fin de trabajar siempre en condiciones similares. Este proceso se llevó a cabo cuatro veces. Estos cuatro cambios de alimento se reflejan en la Figura 4.17 como cuatro partes diferenciadas. Como se aprecia en la Figura 4.17, salvo en la tercera parte, que el proceso se detiene al 63% de la concentración, todos llegan a concentraciones similares, alrededor del 50% de eliminación. No obstante, se observa una disminución de la velocidad de eliminación. Mientras que en la primera y segunda parte eran necesarias unas 25 horas, la última necesitó 34 horas para llegar a la misma concentración final.

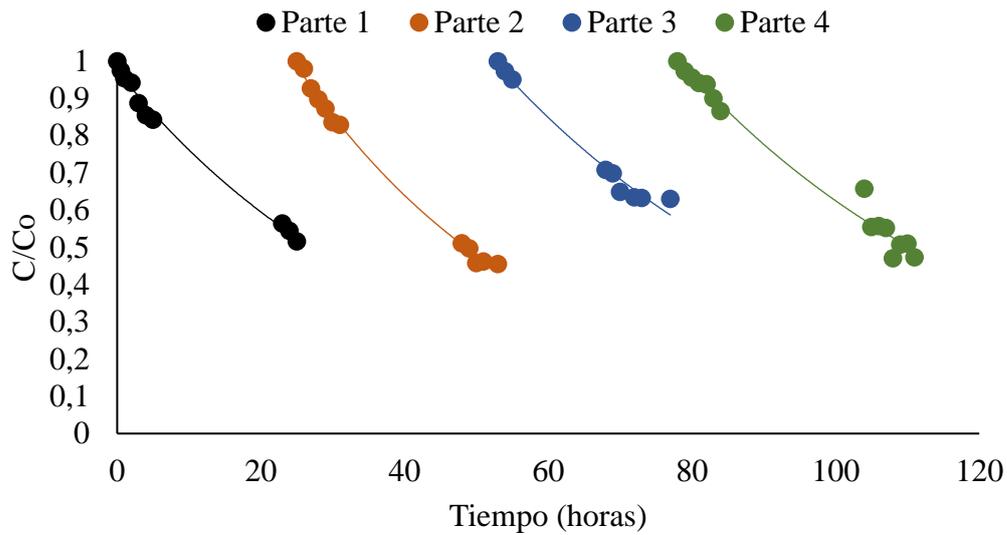


Figura 4.17. Evolución de la concentración de nitrógeno en el experimento largo de cristalización.

En términos de coeficiente de transferencia de masa en cada una de las partes, los resultados que se muestran en la Tabla 4.3 indican cómo, a lo largo del tiempo, esta transferencia de masa va cayendo, cosa que no se observa tan claramente en los experimentos anteriores. En este caso, entre la primera y la última parte, se reduce la transferencia de masa en más de un 50%. Estos resultados indicarían que, el proceso de recuperación de amonio mediante cristalización provocaría una disminución de la transferencia de masa a medio plazo.

Tabla 4.3. Coeficiente de transferencia de masa del experimento de larga duración.

| Parte | $K \times 10^6 \text{ (m}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$ |
|-------|--|
| 1 | 5,39 |
| 2 | 4,80 |
| 3 | 3,45 |
| 4 | 2,42 |

4.2 Modelación matemática del proceso de recuperación de nitrógeno con contactores de membrana

Como siguiente paso para realizar un estudio completo de la tecnología de contactores de membrana para la recuperación de nitrógeno amoniacal, se llevó a cabo la modelación del proceso. En este apartado se muestra tanto la descripción del modelo desarrollado como su calibración, siendo este capaz de reproducir la evolución del pH y la concentración de nitrógeno amoniacal durante el proceso de recuperación con este tipo de membranas.

4.2.1 Descripción del modelo

En este apartado se describen tanto los procesos como los componentes del modelo propuesto para representar la evolución del nitrógeno amoniacal y el pH en el proceso de recuperación. Antes de explicar los componentes y procesos del modelo propuesto, se han de destacar las hipótesis asumidas a la hora de desarrollarlo. Dichas hipótesis son las siguientes:

- Dado que se trata de unas membranas hidrofóbicas, se asume que no existe paso de la fase acuosa a través de la membrana, únicamente el amoníaco en su forma gaseosa.
- La elevada concentración de protones de la corriente ácida hace que el paso de amoníaco a amonio sea instantáneo. Por lo tanto, la resistencia a la transferencia de masa de la corriente ácida es despreciable.
- La temperatura y el caudal de alimentación y del ácido se mantienen constantes a lo largo del sistema.
- La permeabilidad de la membrana se considera constante a lo largo de cada uno de los ensayos. Para asumir este hecho se tiene en cuenta el bajo potencial de *fouling* debido a que: (i) se realiza un pretratamiento con el fin de eliminar los sólidos, (ii) se alimenta el reactor por la carcasa, circulando el ácido por el interior de la fibra, reduciendo así las probabilidades de atascamientos y (iii) no se ha observado *wetting* en ninguno de los ensayos realizados para validar el modelo

desarrollado. Por lo tanto, se considera que las características de la membrana no varían durante los ensayos.

Partiendo de estas hipótesis, en los siguientes apartados se describen las características del modelo, así como los resultados de las diferentes simulaciones llevadas a cabo para su calibración. Para comprobar su capacidad para reproducir los datos experimentales, se comparan las predicciones con los ensayos descritos en la sección 3.5.1 donde se evalúan las diferentes condiciones operacionales (pH, superficie de membrana, caudal de alimentación y temperatura).

4.2.1.1 Componentes del modelo

Desde un punto de vista químico, el sistema está representado por un conjunto de componentes y un conjunto de especies. Siguiendo las definiciones de Allison et al., (1991), una especie es considerada como cualquier entidad química a tener en cuenta. Para el conjunto de especies seleccionado, se elige un conjunto de componentes de modo que cada especie pueda definirse como el producto de una reacción que involucre solo componentes. A su vez, ningún componente puede escribirse como el producto de una reacción que involucre a otros componentes. En base a esto, se definen dos tipos de variables:

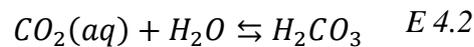
- La concentración de cada especie i , C_i ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).
- La concentración de cada componente, T_j ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Esta es la suma de las concentraciones de todas las especies i en las cuales este componente j participa.

Como se describe en la introducción, la transferencia de amoníaco a través de la membrana modifica el equilibrio químico amonio-amoniaco, incrementando la concentración de protones y, por lo tanto, cambiando el pH. Esto lleva consigo una modificación en todos los equilibrios químicos en los cuales el protón está involucrado, es decir, en las reacciones ácido-base. Por lo tanto, a la hora de predecir la evolución de pH durante el proceso, este modelo ha de incluir todos los componentes incluidos en las reacciones ácido-base. Estos componentes son los que se muestran y describen a continuación:

- S_{TAN} ($\text{g N}\cdot\text{m}^{-3}$): Concentración de nitrógeno amoniacal. En este término se incluyen la concentración de las especies amonio y amoniaco.
- S_{PO4} ($\text{g P}\cdot\text{m}^{-3}$): Fosfato soluble inorgánico, principalmente ortofosfato.
- S_{A} ($\text{g DQO}\cdot\text{m}^{-3}$): Ácido acético y acetato.
- S_{HT} ($\text{kmol H}^+\cdot\text{m}^{-3}$): Protones. Este componente representa la suma analítica de todas las especies que incluyen protones.

$$S_H = [H^+] + [HCO_3^-] + 2[H_2CO_3]^* + [HPO_4^{2-}] + 2[H_2PO_4^-] + 3[H_3PO_4] + [CH_3COOH] - [NH_3] - [OH^-] \quad E 4.1$$

- S_{IC} ($\text{mmol C}\cdot\text{m}^{-3}$): Carbono inorgánico. Este término representa la suma de las concentraciones de las especies $H_2CO_3^*$, HCO_3^- y CO_3^{2-} . Este componente también incluye el dióxido de carbono, según la siguiente reacción:



El equilibrio de esta reacción está claramente desplazado hacia la izquierda, por lo que la mayoría del H_2CO_3 presente se encuentra en forma de CO_2 . Como es difícil distinguir desde un punto de vista analítico ambas especies, se utiliza el término $H_2CO_3^*$, el cual representa la suma de ambos (Allison et al., 1991). El carbono inorgánico es calculado a partir de las mediciones de pH y alcalinidad.

Las especies que se desarrollan a partir de los componentes anteriormente mencionados se muestran en la matriz especie-componente que se incluye como Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Matriz especie-componente.

| Especies (C _i) | Componentes (T _j) | | | | | |
|---|-------------------------------|----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| | H ₂ O | H ⁺ | NH ₄ ⁺ | PO ₄ ³⁻ | CO ₃ ²⁻ | CH ₃ COO ⁻ |
| H ₂ O | 1 | | | | | |
| H ⁺ | | 1 | | | | |
| NH ₄ ⁺ | | | 1 | | | |
| PO ₄ ³⁻ | | | | 1 | | |
| CO ₃ ²⁻ | | | | | 1 | |
| OH ⁻ | 1 | -1 | | | | |
| NH ₃ | | -1 | 1 | | | |
| HCO ₃ ⁻ | | 1 | | | 1 | |
| H ₂ CO ₃ | | 2 | | | 1 | |
| HPO ₄ ²⁻ | | 1 | | 1 | | |
| H ₂ PO ₄ ⁻ | | 2 | | 1 | | |
| H ₃ PO ₄ | | 3 | | 1 | | |
| CH ₃ COOH | | 1 | | | | 1 |
| CH ₃ COO ⁻ | | | | | | 1 |

4.2.1.2 Procesos del modelo

La estructura del modelo desarrollado en esta tesis viene determinada por la escala temporal de los procesos que se incluyen, pudiéndose clasificar en 2 grupos:

- Procesos gobernados por la cinética: los procesos bioquímicos (reacciones) y los procesos físicos (aireación, *stripping*) tienen lugar a una cierta velocidad y su

evolución se calcula mediante la aplicación de ecuaciones de balance de masas a los distintos componentes. El conjunto de ecuaciones diferenciales resultante debe integrarse a lo largo del tiempo para calcular la evolución temporal de las concentraciones de los componentes del modelo.

- Procesos gobernados por el equilibrio: se considera que las reacciones ácido-base tienen lugar de forma instantánea, pudiéndose considerar un estado más que un proceso y calculándose las concentraciones de las distintas especies mediante algoritmos basados en el equilibrio químico. En cada intervalo de tiempo, se calculan las concentraciones de cada una de las especies, sin afectar esto a la concentración total de los componentes.

El único proceso gobernado por la cinética que se incluye en este modelo es el del paso de amoníaco a través de la membrana. Se asume que el amoníaco en forma de gas es la única especie gaseosa que es capaz de atravesar la membrana y que, al estar el alimento libre de sólidos, no se produce ningún proceso biológico en el interior de esta. Además, al estar el tanque de alimentación cerrado y la agitación controlada, se considera que no hay pérdidas por volatilización desde el tanque. Este hecho ha sido comprobado con los experimentos llevados a cabo en esta tesis donde no se han detectado estas pérdidas. No obstante, el modelo propuesto podría ser fácilmente ampliado para incluir procesos de pérdidas en el caso de que fuera necesario.

En la Tabla 4.5 se muestran la matriz estequiométrica y de composición del modelo propuesto. El único proceso del modelo gobernado por la cinética es el proceso de paso del amoníaco a través de la membrana (*stripping*). Para este proceso, el coeficiente estequiométrico del componente S_{TAN} es -1 y el del componente S_{HT} se calcula aplicando la ecuación de continuidad para los protones (Tabla 4.5.A). Respecto a los materiales a conservar, su contenido en cada uno de los componentes se define la Tabla 4.5.B. El contenido en protones del componente S_{TAN} es -1/14 mientras que el contenido en protones de S_{HT} es -1 dado que los protones en realidad no se conservan y este valor debe de ser negativo para no contar su variación dos veces (Serralta et al., 2004).

Tabla 4.5. Matriz estequiométrica (A) y matriz de composición(B).

| A) | Componentes | | B) | Componentes | |
|------------------|------------------|----------------------------|---------------------------------------|------------------|----------------------------|
| Proceso | S _{TAN} | S _{H_T} | Materiales a conservar | S _{TAN} | S _{H_T} |
| <i>Stripping</i> | -1 | v | N (g N) | 1 | - |
| | | | H ⁺ (kmol H ⁺) | -1/14 | -1 |

La cinética del proceso de *stripping* (J), entendido como paso de amoníaco gas a través de la membrana, se describe mediante la ecuación E 4.3. Esta cinética depende del coeficiente de transferencia de masa (k) expresado en m·s⁻¹ y la diferencia de concentración a ambos lados de la membrana: C_{NH₃,alimento} y C_{NH₃,ácido}, expresadas ambas en kg·m⁻³. La concentración en el interior de la fibra, por donde pasa la corriente ácida, es considerada despreciable, puesto que, mientras se lleva a cabo el proceso de recuperación, el ácido sulfúrico en exceso provoca que el pH sea muy ácido y que el paso de amoníaco a amonio sea instantáneo. Por lo tanto, en esas condiciones de exceso de ácido en el interior de la fibra, la E 4.3, podría definirse como E 4.4.

$$J = k x (C_{NH_3,alimento} - C_{NH_3,ácido}) \quad E 4.3$$

$$J = k x C_{NH_3,alimento} \quad E 4.4$$

Los procesos gobernados por el equilibrio incluidos en el modelo son las reacciones ácido-base que afectan al pH del medio. Estas reacciones son descritas mediante un grupo de ecuaciones algebraicas no lineales que incluyen por un lado la ley de acción de masa (E 4.5), y por otro el balance de masa de cada componente (E 4.6).

$$x_i = K_i \prod_{j=1}^{N_c} x_j^{a_{ij}} \quad i = 1, 2 \dots N_{sp} \quad E 4.5$$

$$T_j = \sum_{i=1}^{Nsp} a_{ij} C_i \quad j = 1, 2 \dots N_c \quad E 4.6$$

donde x_i es la actividad de la especie i , a_{ij} es el coeficiente estequiométrico del componente j en la especie i , K_i es la constante de equilibrio de la especie i corregida frente a la variación de la temperatura, T_j es la concentración del componente j y C_i es la concentración de la especie i . Nsp es el número de especies incluidas en el modelo y N_c el número de componentes.

4.2.1.3 Aplicación del modelo propuesto

Balance de masa en el tanque de alimentación

Dado que en este modelo solo se incluye el proceso de transferencia de amoniaco como proceso gobernado por la cinética, la concentración del resto de componentes del modelo excepto S_{TAN} y S_{HT} , permanecen constantes. Las siguientes ecuaciones muestran el balance de masa aplicado al tanque de alimentación para ambos componentes:

$$Q \times S_{TANs} - Q \times S_{TANe} + V \times \frac{dS_{TAN}}{dt} = 0 \quad E 4.7$$

$$Q \times S_{HTs} - Q \times S_{HTe} + V \times \frac{dS_{HT}}{dt} = 0 \quad E 4.8$$

Donde S_{TANe} y S_{HTe} hacen referencia a la concentración de nitrógeno amoniacal y protones en la corriente de entrada al tanque (corriente que retorna desde el módulo de membranas (ver Figura 4.18), mientras que S_{TANs} y S_{HTs} hacen referencia a la concentración de nitrógeno amoniacal y protones en la corriente de salida (esa concentración es la misma que la del tanque de alimentación dado que este se considera como un tanque completamente agitado), V hace referencia al volumen del tanque y Q al caudal de alimentación. Para obtener una mejor predicción del proceso de transferencia del nitrógeno amoniacal, el contactor de membrana fue dividido en 10 subunidades como un reactor de flujo pistón (Figura 4.18). Este número de unidades fue establecido en base al estudio de Abusam & Keesman, (1999) quienes afirman que, en el caso de calcular un

tanque de flujo de pistón como una sucesión de tanques completamente agitados en serie, el hecho de considerar más de 10 reactores tiene un impacto despreciable sobre las características del efluente predichas por el modelo. Las ecuaciones E 4.7 y E 4.8 se resolvieron mediante el método de diferencias finitas para calcular la evolución en el tiempo de los distintos componentes, aplicando a su vez las E.4.5 y E4.6 para el cálculo de las diferentes especies en cada intervalo de tiempo , dando lugar a las ecuaciones E 4.9 y E 4.10 para el nitrógeno y los protones respectivamente.

$$S_{TANT+\Delta t} = S_{TANT} - \left(\frac{Q \cdot \Delta t \cdot (S_{TANT} - S_{TAN10})}{V} \right) \quad E 4.9$$

$$S_{HT,t+\Delta t} = S_{HT,t} - \left(\frac{Q \cdot \Delta t \cdot (S_{HT,t} - S_{HT10})}{V} \right) \quad E 4.10$$

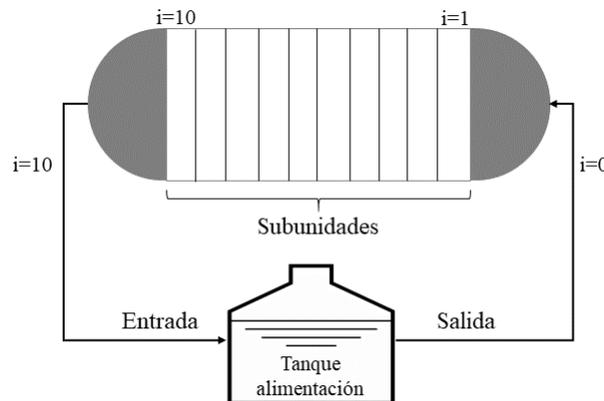


Figura 4.18. Esquema de los balances al tanque de alimentación y al módulo

Balance de protones en el tanque de alimentación incluyendo el control de pH mediante la adición de sosa.

Como se ha comentado anteriormente, el paso de amoniaco a través de la membrana hace descender el pH de la corriente a tratar. Dado que en los ensayos realizados se mantuvo el pH con el fin de obtener un porcentaje de amoniaco constante durante el ensayo, la adición de sosa ha de considerarse en la aplicación del modelo para simular los

experimentos realizados. La adición de OH⁻ en forma de sosa supone una disminución de la concentración de protones en el sistema (ver ecuación E 4.1). Para calcular esta variación, los moles de OH⁻ añadidos se estimaron en función del volumen de NaOH añadido (V_{NaOH}), su concentración (S_{NaOH}) y el momento exacto en el que tuvo lugar su adición, modificando la ecuación E 4.8 dando lugar a la E 4.11.

$$Q \times S_{HTe} - V_{NaOH} \times S_{NaOH} - Q \times S_{HTs} + (V + V_{NaOH}) \times \frac{dS_{HT}}{dt} = 0 \quad E 4.11$$

Además, aunque no forma parte del proceso de validación, la incorporación del cálculo del pH en el modelo hace que este sea capaz de predecir el consumo de sosa para mantener el pH de una corriente dada en un valor fijo durante la experimentación. Esta predicción es una herramienta muy útil para el diseño de una planta de contactores de membrana para la recuperación de nitrógeno.

Balance de masa en el interior del módulo

La concentración de amoníaco no se mantiene constante a lo largo de la membrana, sino que va disminuyendo a lo largo de la misma fruto de la transferencia de este a través de la membrana. Por ello, a la hora de obtener una predicción fidedigna de su evolución a lo largo del módulo, tal y como se ha comentado con anterioridad, este se ha dividido en 10 subunidades, a modo de flujo pistón (Figura 4.18), considerando cada subunidad un sistema de mezcla completa. Las ecuaciones E 4.12 y E 4.13 muestran el balance de masa tanto para S_{TAN} como S_{HT} en cada subunidad del módulo, siendo:

- S_{TANi} y S_{HTi}: la concentración de nitrógeno amoniacal y protones a la salida de la subunidad i. Estas concentraciones se mantienen en toda la subunidad dado que se considera un sistema de mezcla completa. La corriente de salida de la subunidad i es la de entrada en la subunidad i+1.
- S_{TAN0} y S_{HT0}: las concentraciones de nitrógeno amoniacal y protones de entrada al módulo y son equivalentes a S_{TANs} y S_{HTs} de las ecuaciones E 4.7 y E 4.8.
- S_{TAN10} y S_{HT10}: las concentraciones de nitrógeno amoniacal y protones a la salida del módulo son equivalentes a S_{TANe} y S_{HTe} de las ecuaciones E 4.7 y E 4.8.

- A: la superficie de membrana
- K: el coeficiente de transferencia de masa.

$$Q \times S_{TAN_i} - Q \times S_{TAN_{i-1}} + V \times \frac{dS_{TAN_i}}{dt} = k \times A \times S_{NH3_i} \quad i = 1,2 \dots 10 \quad E 4.12$$

$$Q \times S_{HT_i} - Q \times S_{HT_{i-1}} + V \times \frac{dS_{HT_i}}{dt} = k \times A \times \frac{S_{NH3_i}}{14} \quad i = 1,2 \dots 10 \quad E 4.13$$

Para resolver estas ecuaciones se aplica el método de diferencias finitas calculando la evolución temporal de los distintos componentes, aplicando a su vez las E 4.7 y E 4.8 para el cálculo de las diferentes especies en cada intervalo de tiempo dando lugar a las ecuaciones E 4.14 y E 4.15.

$$S_{TAN_i} = S_{TAN_{i-1}} - \left(\frac{k \times A \times S_{NH3_{i-1}}}{Q} \right) \quad i = 1,2,3 \dots 10 \quad E 4.14$$

$$S_{HT_i} = S_{HT_{i-1}} - \left(\frac{k \times A \times S_{NH3_{i-1}}}{14 \times Q} \right) \quad i = 1,2,3 \dots 10 \quad E 4.15$$

4.2.1.4 Implementación del modelo propuesto

Este modelo ha sido implementado en MATLAB-Simulink® a fin de poder llevar a cabo las simulaciones correspondientes. La concentración de cada una de las especies incluidas en el modelo se ha calculado usando el software MINTEQA2 (Allison et al., 1991). Este software, MINTEQA2, el cual ha sido desarrollado por la USEPA e incluye un modelo de especiación del equilibrio geoquímico y es capaz de calcular los equilibrios entre las fases disuelta, adsorbida, sólida y gaseosa, es el utilizado para calcular los equilibrios geoquímicos. No obstante, para ser integrado en el MATLAB, su código ha sido ligeramente modificado y compilado a través de una biblioteca de enlace dinámico (DLL), permitiendo así la unión del módulo de FORTRAN con el MATLAB-Simulink®.

El sistema de cálculo tiene lugar de modo iterativo tal y como se esquematiza en la Figura 4.19. Para cada paso de tiempo, se resuelven las ecuaciones diferenciales de los balances

de masas tanto en el tanque de alimentación (E 4.9 y E 4.10) como en el módulo (E 4.14 y E 4.15), obteniendo la concentración total de cada uno de los componentes. A partir de estas concentraciones totales, el programa MINTEQA2 calcula la concentración en el equilibrio de cada una de las especies, es decir calcula como se distribuye cada componente entre las distintas especies (E 4.5 y E 4.6). En primer lugar, se realiza el balance al tanque de alimentación y se calcula la concentración de cada una de las especies. Estas concentraciones de las diferentes especies son las concentraciones iniciales a la entrada del módulo. En cada una de las subunidades que se divide el módulo, se realiza un balance y se calcula el equilibrio para, finalmente, realizar un balance al reactor teniendo en cuenta la concentración de las diferentes especies en la última subunidad del módulo. Este proceso iterativo termina cuando se alcanza el tiempo máximo de simulación previamente fijado.

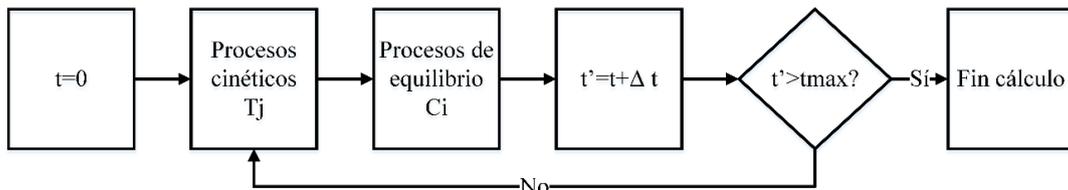


Figura 4.19. Esquema del proceso de cálculo

Utilizando este proceso de cálculo se calibró el coeficiente de transferencia del modelo buscando reducir el error cuadrático entre los valores experimentales y las predicciones del modelo.

4.2.2 Calibración del modelo propuesto

Para llevar a cabo la validación y calibración del modelo desarrollado, se simulaban los ensayos descritos en la Table 3.4, Table 3.5, Table 3.6 y Table 3.7. Estos ensayos, realizados bajo diferentes condiciones operacionales (pH, superficie de membrana, caudal y temperatura), han sido utilizados para el ajuste del coeficiente de transferencia de masa con el objetivo de minimizar el error cuadrático entre los valores experimentales y las predicciones del modelo.

4.2.2.1 Calibración del coeficiente de transferencia de masa

En las simulaciones llevadas a cabo, se observa como cada paso de la corriente a tratar a través del módulo de membranas supone una importante variación tanto en la concentración de nitrógeno amoniacal como en el pH. Un ejemplo de ello se muestra en la Figura 4.20, en la que se muestra la variación calculada en el primer incremento de tiempo de los ensayos 4 (pH 9, caudal de $2,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ y superficie de $2,8 \text{ m}^2$) y 5 (pH 10, caudal de $2,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ y superficie de $2,8 \text{ m}^2$) para los valores de pH y nitrógeno en cada una de las subunidades en las que se divide el módulo. Como se puede ver en esta figura, para el ensayo 4 la concentración de nitrógeno amoniacal disminuye un 9% en su paso por la membrana, mientras que, para el caso del ensayo 5, este descenso llega hasta el 22%, fruto del efecto del pH. Esta sería la eficacia del proceso de recuperación en caso de que la corriente de salida no se recirculara al tanque de alimentación. Respecto a la variación del pH, los descensos son de 0.04 unidades para el ensayo 4 y 0.05 para el ensayo 5.

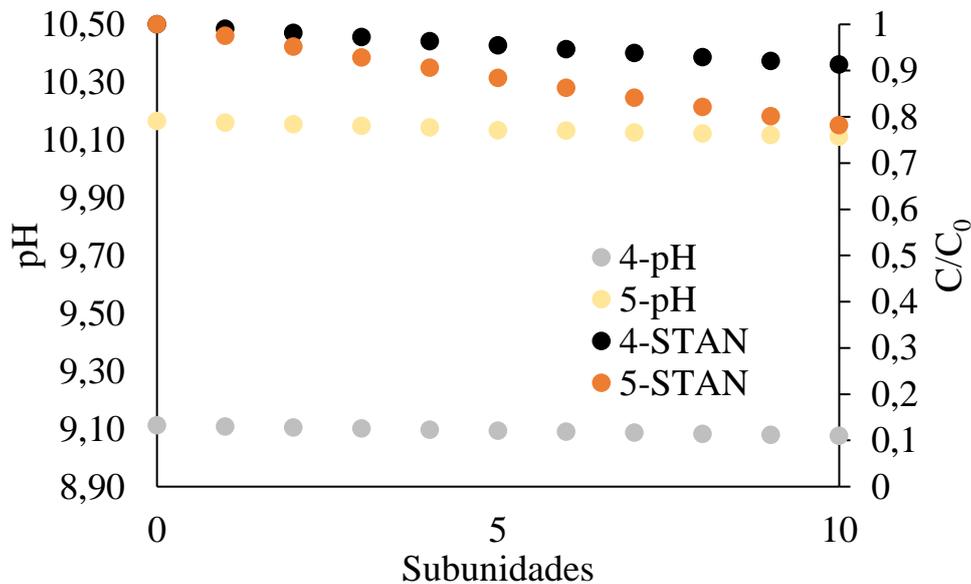


Figura 4.20. Evolución del pH y la concentración a lo largo de la membrana en el primer paso de tiempo.

El coeficiente de transferencia de masa fue calibrado buscando la mejor correlación entre los valores de pH y nitrógeno amoniacal medidos y simulados para cada uno de los ensayos en base al error cuadrático entre los valores reales y simulados. Se calibró cada

ensayo por separado con el objetivo de determinar si alguno de los parámetros operacionales tenía algún efecto sobre la transferencia de masa. Al realizar el ajuste de cada ensayo se observó que el coeficiente de transferencia de masa no era el mismo para todos los experimentos, sino que resultó ser dependiente del caudal de alimentación, tal y como era esperado, dado que el proceso de convección en el interior del módulo no se incluye en el modelo. En la Tabla 4.6 se muestran los coeficientes de transferencia para cada uno de los ensayos evaluados en este apartado con el caudal de alimentación de dichos ensayos. Como se puede observar, los coeficientes de transferencia solo varían con el caudal de alimentación, siendo independientes del resto de condiciones operacionales (pH, temperatura...).

Tabla 4.6. Coeficiente de transferencia de masa para cada ensayo.

| Ensayo | K x 10⁶ (m·s⁻¹) | Caudal x10⁵ (m³·s⁻¹) |
|--------------------------------------|--|--|
| 9-10-11 | 1,2 | 0,33 |
| 1-2-3-12 | 1,4 | 0,66 |
| 7-8-13-23-24-25 | 1,7 | 1 |
| 14 | 2 | 1,67 |
| 4-5-6-15-16-17-18-19-20-21-22 | 2,4 | >2,5 |

La Figura 4.21 muestra como varía el coeficiente de transferencia de masa en función del caudal de alimentación. La calibración del coeficiente mostró que, a caudales mayores de $2,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ el coeficiente se mantenía constante en un valor de $k=2,4 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. No obstante, para experimentos llevados a cabo con un caudal menor, el coeficiente guardaba una relación directa con este parámetro, es decir, a menor caudal, menor transferencia. Tal y como se comentó en los experimentos relativos a los diferentes valores de caudal, esta transferencia de masa viene determinada por la resistencia que la capa límite presente al paso de amoniaco a través de la membrana. A caudales mayores, esta resistencia que es la capa límite disminuye por efecto de la turbulencia, permitiendo alcanzar el coeficiente de transferencia de masa máximo.

Algunos autores como Ashrafizadeh & Khorasani, (2010) o Qu et al., (2013) afirman que la transferencia de masa depende, principalmente, del valor del pH. El pH es el parámetro que determina la cantidad de nitrógeno amoniacal que se encuentra como amoniaco. No obstante, el hecho de incluir el cálculo del pH y los equilibrios en el modelo permite modelar la velocidad del proceso en función de la concentración de amoniaco, no con la concentración de nitrógeno amoniacal total, por lo que la influencia del pH, y la de la temperatura en menor medida, ya están incluidos en esa concentración. Es por ello que, ante un cambio del pH, el coeficiente de transferencia de masa se mantendrá constante y será el otro término, la concentración de amoniaco en la corriente de alimentación, $C_{NH_3,alimento}$, el que se verá modificado.

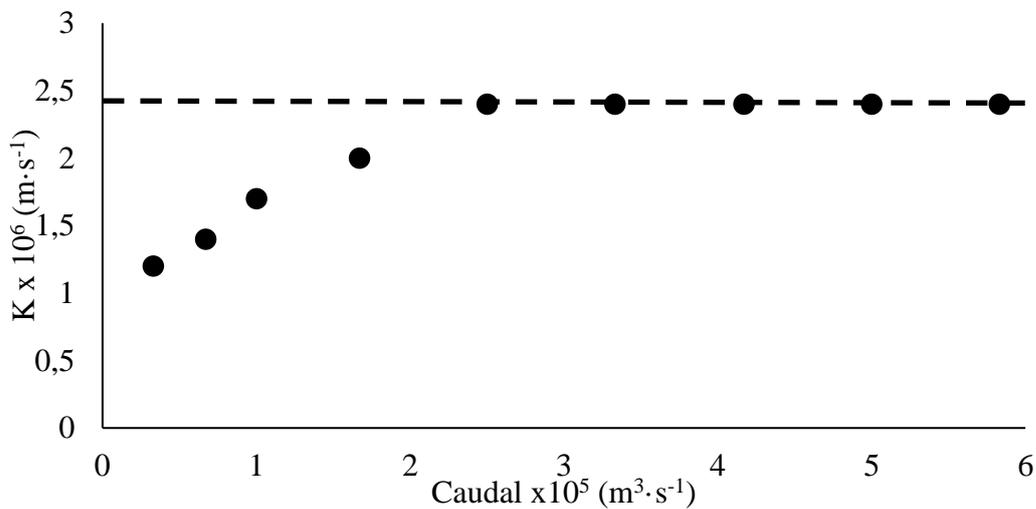


Figura 4.21 . Variación del coeficiente de transferencia de masa frente al caudal de alimentación.

En la Tabla 4.7 se muestra una comparativa de los diferentes valores de los coeficientes de transferencia de masa obtenidos por diferentes autores. Como se puede ver en la tabla, los valores obtenidos en este trabajo son similares a los obtenidos por Kartohardjono et al., (2015) los cuales usan un contactor de membrana similar al usado en esta tesis. Por el contrario, Ashrafizadeh & Khorasani, (2010) reportan valores de coeficientes de transferencia de masa superiores a los obtenidos en esta tesis con membranas similares. Sin embargo, en este trabajo se introduce la corriente de alimentación por el interior de la fibra, lo cual incrementa la transferencia de masa aunque incrementa el riesgo de *fouling* (Darestani et al., 2017). Respecto a los trabajos de Liu and Wang, (2016), Qu et

al., (2013) y Tan et al., (2006), cuyos coeficientes de transferencia también son superiores, cabe destacar que estos trabajos han sido llevados a cabo usando membranas de PVDF, las cuales, de forma general por su material, presentan coeficientes de transferencia superiores a los de las membrana de polipropileno (Li et al., 2000).

Tabla 4.7. Coeficientes de transferencia de masa en la bibliografía.

| K (m·s⁻¹) | Referencia |
|-----------------------------|----------------------------------|
| 1,2-2,4 x10 ⁻⁶ | Este trabajo |
| 0,1-1,4x10 ⁻⁵ | (Ashrafizadeh & Khorasani, 2010) |
| 2,0-6,0 x10 ⁻⁵ | (Qu et al., 2013) |
| 0,5-1,5 x10 ⁻⁶ | (Kartohardjono et al., 2015) |
| 0,1-1,5 x10 ⁻⁵ | (Tan et al., 2006) |
| 5,3-8,9 x10 ⁻⁶ | (Liu and Wang, 2016) |

Los valores del coeficiente de transferencia, tanto los que se han obtenido en esta tesis como los que se extraen de la literatura, se basan en unas condiciones determinadas de la membrana. No obstante, es posible que a largo plazo este coeficiente de transferencia no se mantenga debido a procesos de *wetting* o de ensuciamiento de la membrana. Con el objetivo de conocer cuál es el efecto de una disminución del coeficiente de transferencia de masa sobre la velocidad del proceso se muestra la Figura 4.22. En ella se muestra la evolución del nitrógeno amoniacal que se obtendría para diferentes valores de k. A partir del valor calibrado, se han simulado diferentes situaciones en las que este coeficiente se reduce en un 10%, un 20%, un 50% un 70% y un 90%. Como se puede observar, la reducción de la velocidad no supone tanto un descenso en la eficacia, sino en la velocidad de recuperación. En el ensayo que se muestra en la Figura 4.22, el coeficiente de transferencia de masa permite la eliminación total del nitrógeno amoniacal en aproximadamente 12 minutos. No obstante, el tiempo necesario para alcanzar este porcentaje de eliminación va aumentando a medida que este coeficiente disminuye. Por

ejemplo, en ese mismo tiempo para una k del 50%, se eliminaría el 88% del nitrógeno amoniacal, mientras que, para una k del 10%, se eliminaría únicamente el 48%.

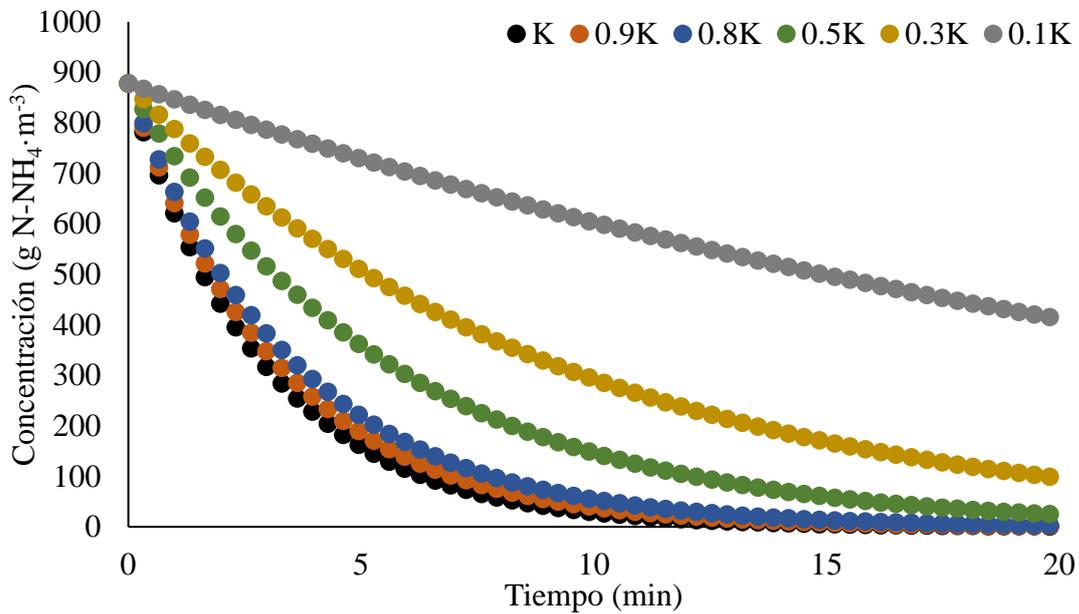


Figura 4.22. Efecto del coeficiente de transferencia sobre el proceso de recuperación.

Es por ello que, en vistas a la aplicación de este modelo, es necesario calibrar la k para las condiciones operacionales en cada instalación, especialmente frente al caudal. Además, este coeficiente de transferencia debería ser recalibrado periódicamente una vez que la instalación esté en marcha con el objetivo de afinar las predicciones y como indicador del ensuciamiento de las membranas. En función del valor de la concentración de nitrógeno amoniacal en la corriente a tratar en un tiempo operacional dado, podemos conocer cuanta capacidad de transferencia de masa se ha perdido y en función de esta, establecer los protocolos de limpieza.

4.2.2.2 Modelación del efecto de los diferentes parámetros operacionales

A continuación, se muestran las predicciones del modelo con los coeficientes de transferencia anteriormente mostrados junto con los resultados experimentales. En la Figura 4.23 se pueden observar las simulaciones de los experimentos del 1 al 6 (ver Table 3.4) realizados a distintos pH (9, 10 y 11 respectivamente) y manteniendo constantes el resto de las condiciones de operación. Los experimentos del 1 al 3 se han ajustado con un coeficiente de transferencia de masa de $1,4 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ mientras que los experimentos del

4 al 6 se han ajustado con un valor $2,4 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ debido a sus caudales de alimentación de $0,67 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ y $2,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ respectivamente.

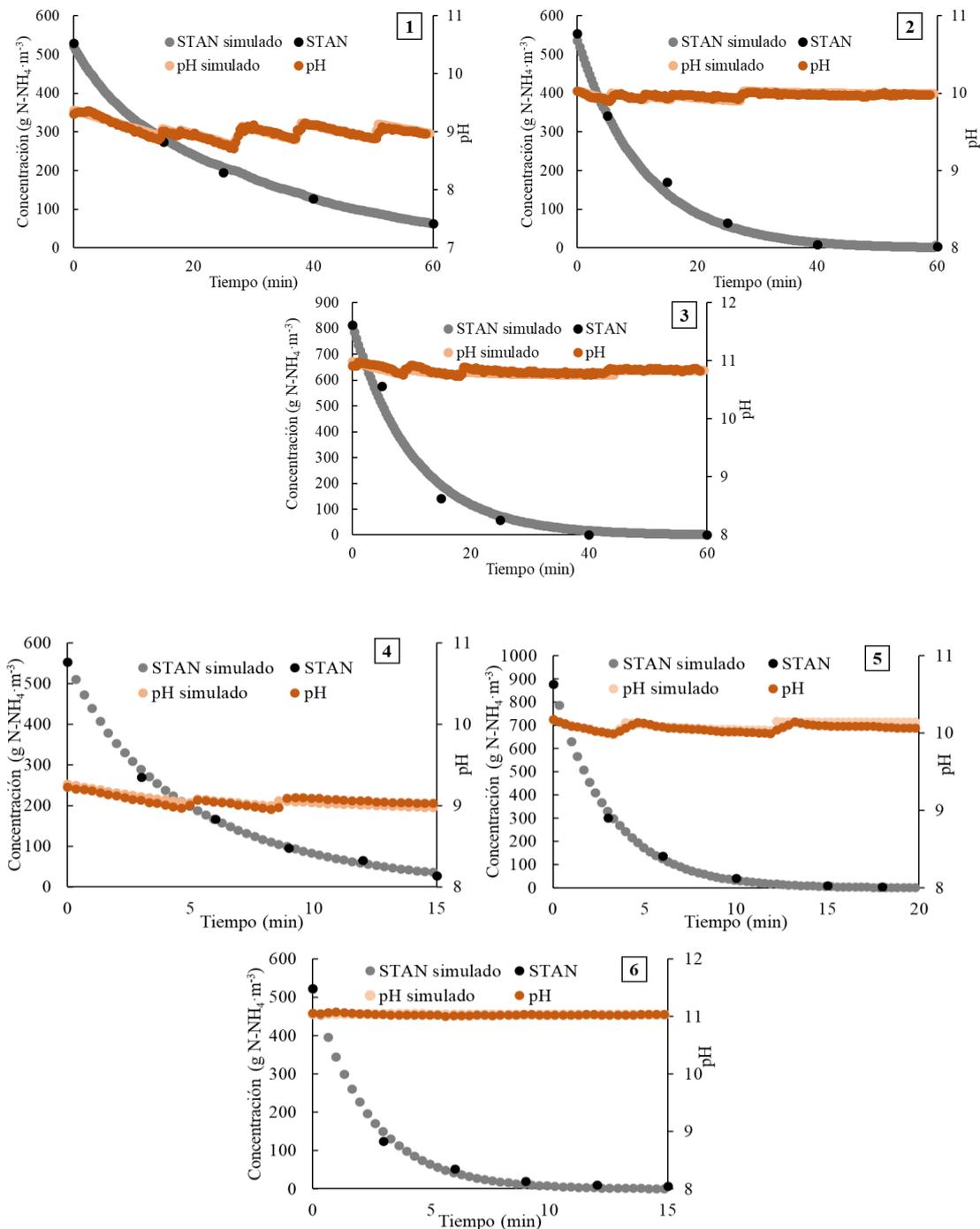


Figura 4.23. Ajuste de los experimentos 1-6 con el modelo propuesto.

Los resultados obtenidos muestran como el modelo es capaz de representar tanto la evolución de la concentración de nitrógeno amoniacal como la del pH en los tres ensayos

con el mismo valor del coeficiente de transferencia. Tal y como se comentó anteriormente, el hecho de incluir en el modelo el cálculo de la concentración de la especie amoníaco permite obtener un valor del coeficiente que no depende del pH. Las adiciones de sosa realizadas durante la experimentación se han introducido en las simulaciones definiendo el momento en el que se realizaron y el volumen añadido y, tal como se puede apreciar en la Figura 4.23, la simulación del pH se ajusta perfectamente al registro.

La Figura 4.24 muestra las simulaciones de los experimentos del 7 al 10 realizados en las mismas condiciones de operación pero teniendo los ensayos 7 y 9 una superficie de membrana de $1,4 \text{ m}^2$ (1 único módulo de membrana) y los ensayos 8 y 10, una superficie de $2,8 \text{ m}^2$ (2 módulos de membrana en serie). Como se puede apreciar en la Figura 4.24, los resultados a la simulación se ajustan perfectamente a los resultados obtenidos en la realidad con un coeficiente de transferencia de masa de $1,7 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ en los ensayos 7 y 8, y un coeficiente de $1,2 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ en los ensayos 9 y 10 debido a los caudales de tratamiento de $1 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ y $0,33 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ respectivamente. Por lo tanto, la superficie de membrana tampoco afecta al coeficiente de transferencia de masa.

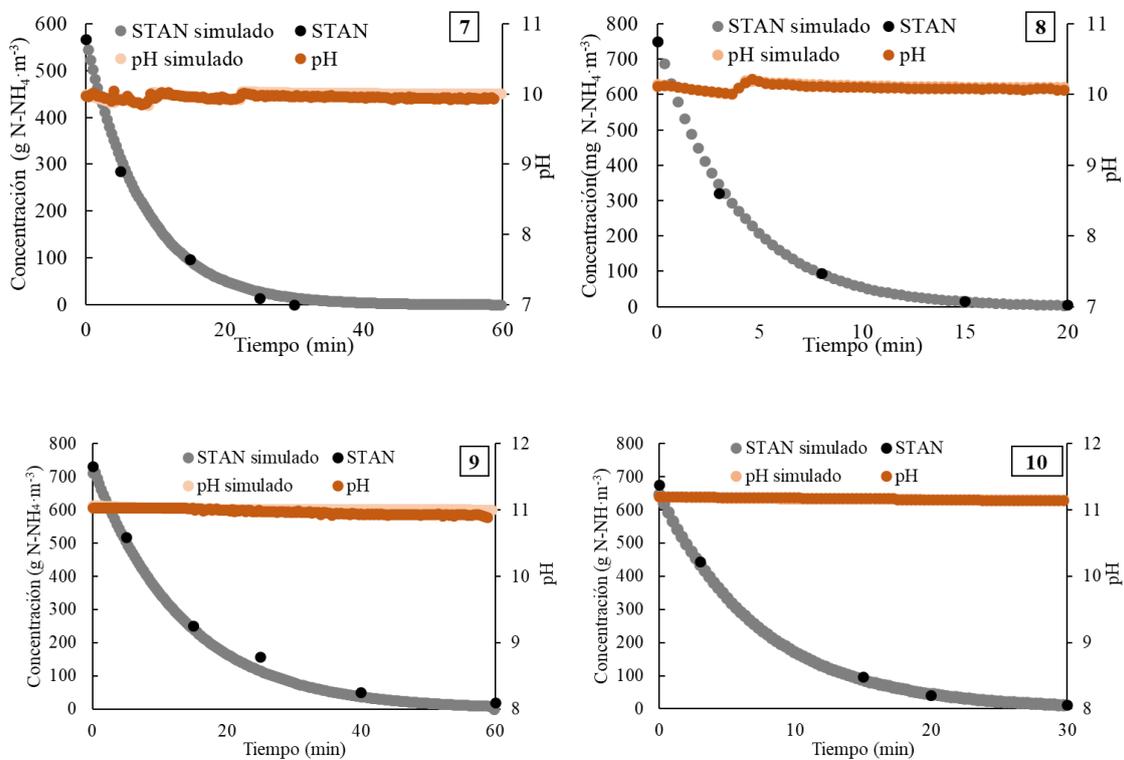


Figura 4.24. Ajuste de los experimentos 7-10 con el modelo propuesto.

Respecto al caudal de la corriente alimento, como se ha comentado anteriormente, es el único factor operacional que requiere una modificación del coeficiente de transferencia de masa. En la Figura 4.25 y la Figura 4.26, se muestran las simulaciones de los experimentos realizados para determinar el efecto del caudal de alimentación (ensayos 11 a 19), realizados para caudales de alimentación comprendidos entre $0,33 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ y $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. En estas figuras se observa que el modelo es capaz de reproducir adecuadamente los datos experimentales utilizando valores diferentes del coeficiente de transferencia de materia.

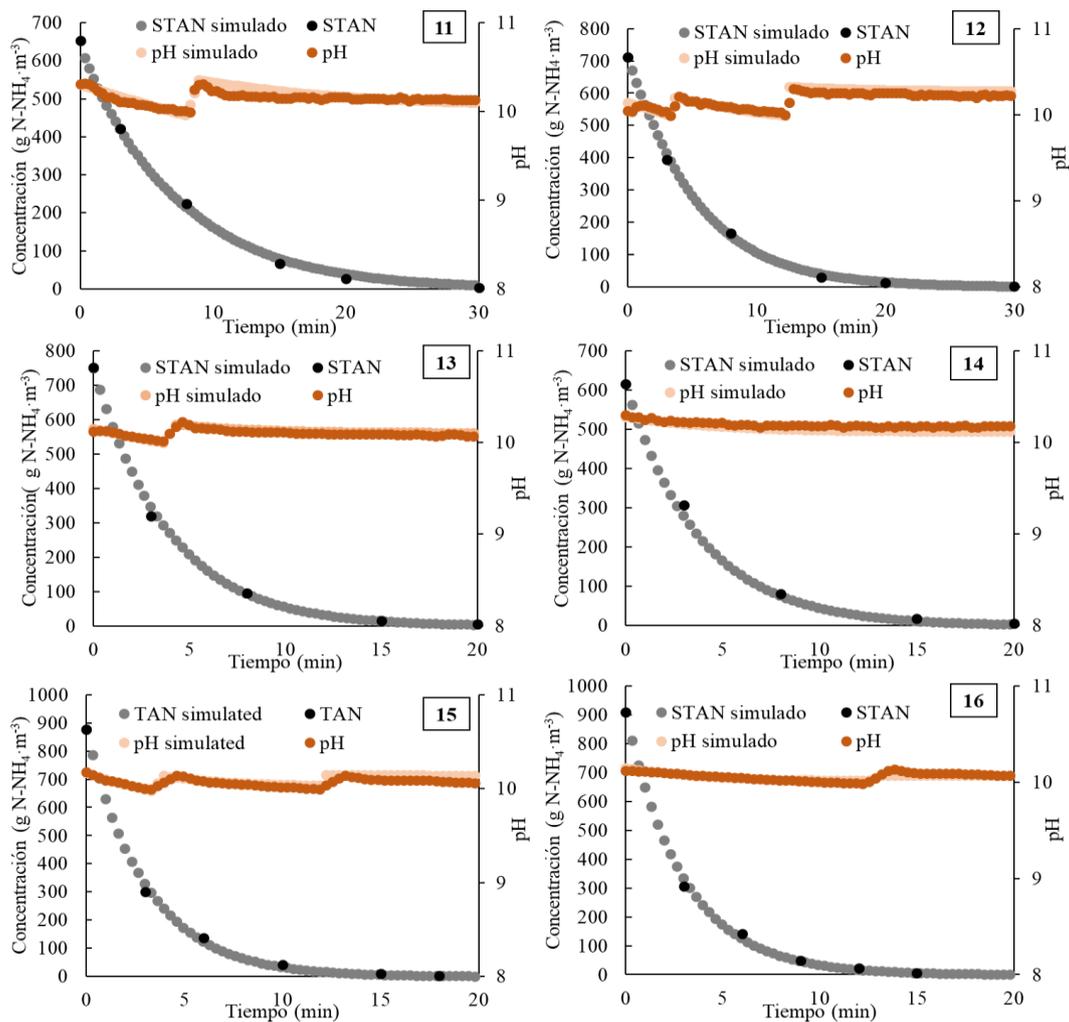


Figura 4.25. Ajuste de los ensayos 11-16 con el modelo propuesto.

A medida que aumenta el caudal de alimentación, aumenta el coeficiente de transferencia de masa. Por lo tanto, el coeficiente de transferencia de masa guarda una relación directa con el caudal de alimentación. No obstante, a partir de un caudal, este coeficiente no varía.

Para caudales superiores a $2,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ el coeficiente de transferencia de masa no se incrementa, quedando en un valor máximo de $2,4 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Este coeficiente de transferencia máxima se alcanza a partir del ensayo 15, este incluido. En los ensayos a caudales más bajos (ensayos del 11 al 14), el coeficiente de transferencia va aumentando con el caudal desde $1,2 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ hasta $2,4 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Este coeficiente guarda relación con la turbulencia dentro del módulo por lo que las dimensiones de este también tienen una gran influencia. Aspectos como el diámetro de la fibra o la carcasa, según donde se alimente, así como las características del fluido, determinarán la turbulencia y, por lo tanto, el efecto de la capa límite sobre la transferencia.

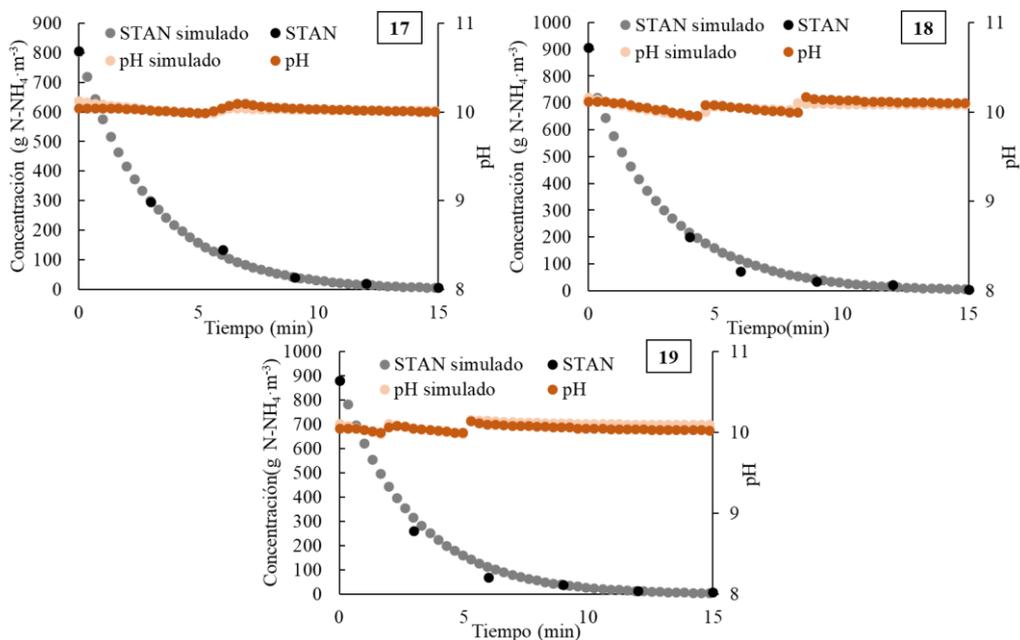


Figura 4.26. Ajuste de los ensayos 17, 18 y 19 con el modelo propuesto.

Por último, también se simularon los ensayos realizados a distintas temperaturas, (25 °C, 30°C y 35°C). La Figura 4.27 muestra los resultados obtenidos en la simulación de los ensayos 22-25, los cuales se ajustaron con un coeficiente de transferencia de masa de $2,42 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ para los ensayos 20-22 y $1,7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ para los ensayos del 23 al 25. Como se ha mencionado anteriormente, estas diferencias se deben a los diferentes caudales: $4,17 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ y $0,6 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ respectivamente. Al igual que en las condiciones anteriores, el modelo es capaz de representar adecuadamente los resultados obtenidos en experimentos realizados a distintas temperaturas con el mismo coeficiente de transferencia de materia. Esto se debe a que, la variación de la temperatura afecta a la

cantidad de amoníaco susceptible de atravesar la membrana. Dado que en este modelo la velocidad de transferencia de materia depende de la concentración de amoníaco calculada para el pH y la temperatura del experimento en cuestión, la temperatura no afecta al valor del coeficiente de transferencia de masa.

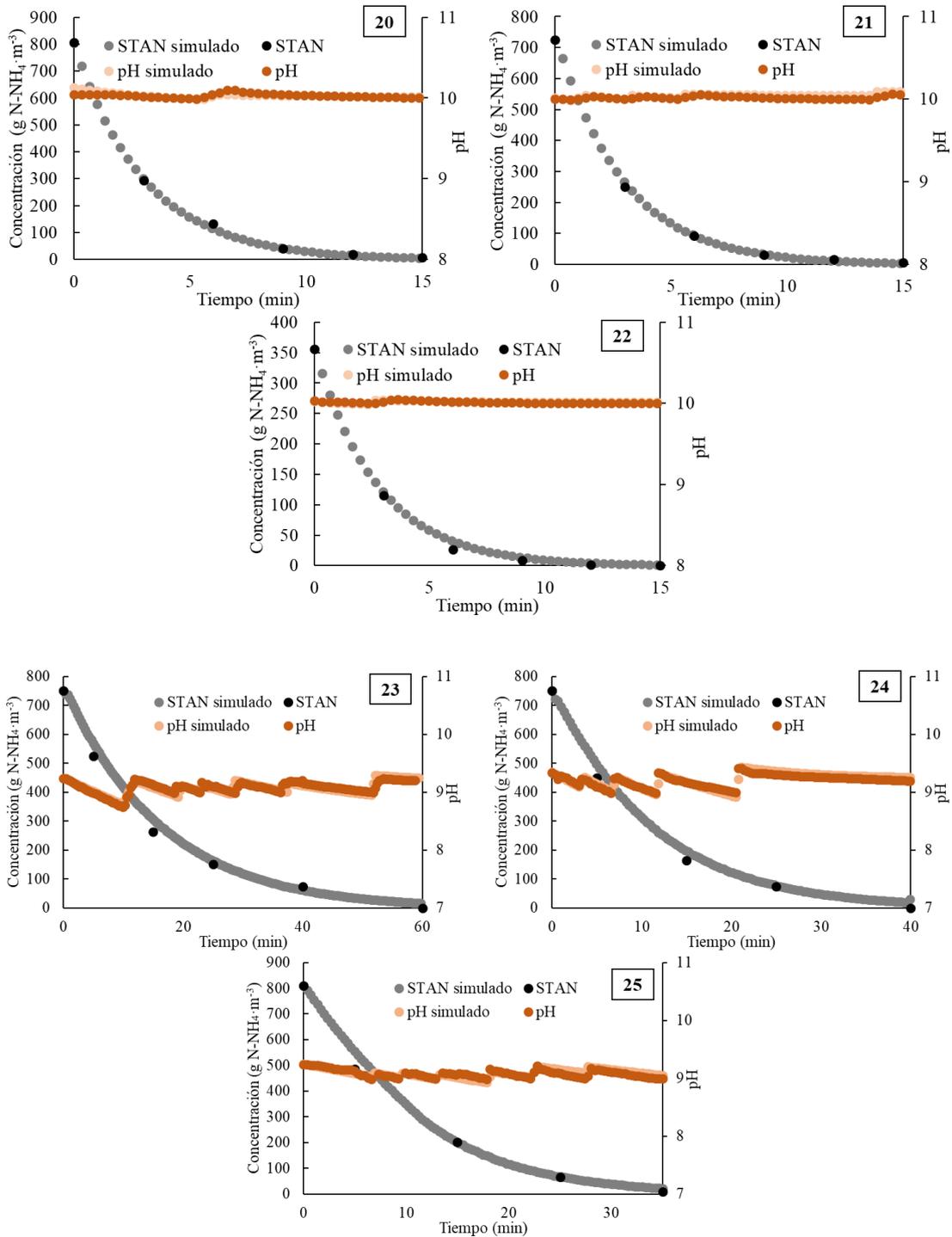


Figura 4.27. Ajuste de los ensayos 20-25 con el modelo propuesto.

En todos los ensayos mostrados previamente, el pH se ha mantenido ajustado al valor establecido (9, 10 u 11). Por lo tanto, las variaciones de pH simuladas son pequeñas. Por este motivo, aunque mantener un pH elevado es un factor clave para garantizar el flujo continuo de amoniaco a través de la membrana se ha realizado un experimento con un pH inicial de la corriente alimento de 9 pero sin la adición de sosa durante el mismo. La simulación de este experimento permitirá evaluar si el modelo es capaz de predecir por un lado variaciones de pH más significativas y por otro la reducción total de la transferencia de masa a valores de pH más bajos, donde la concentración de amoniaco es muy baja. Los resultados de este experimento junto con las predicciones del modelo se muestran en la Figura 4.28.

En este ensayo se aprecia un descenso del pH desde 9 hasta aproximadamente 8, debido al paso de amoniaco a través de la membrana. De la misma forma se puede ver que, cuando el pH empieza a descender, la concentración de amonio disminuye más despacio hasta quedarse en un valor aproximadamente constante a partir de un pH de 8,5 aproximadamente. Este hecho coincide con los resultados presentados por Darestani et al., 2017. Estos autores destacan la necesidad de mantener el pH en valores elevados, dado que la velocidad del proceso de transferencia disminuye pudiendo incluso llegar a pararse si la caída del pH es muy pronunciada. No obstante, a raíz de este ensayo, se puede concluir también que el modelo desarrollado es capaz de representar este hecho.

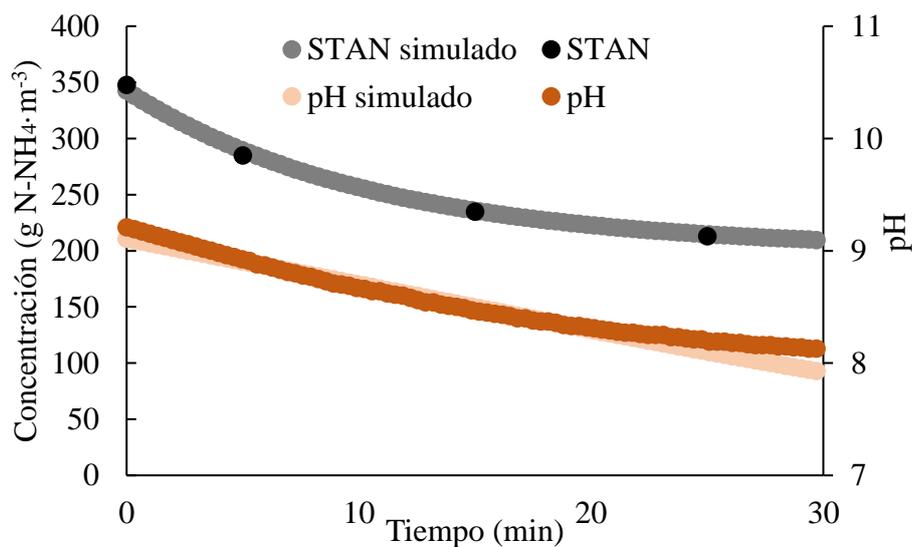


Figura 4.28. Ensayo realizado sin ajuste de pH.

4.2.2.3 Correlación entre los datos reales y las simulaciones

Por último, para evaluar la capacidad del modelo para representar los datos obtenidos experimentalmente, se ha determinado la correlación entre los valores reales y los valores simulados. En la Figura 4.29 se muestra la correlación entre los valores de nitrógeno amoniacal experimentalmente y simulados mientras que, en la Figura 4.30, se muestra dicha correlación para los valores de pH. Para determinar la correlación de los valores de nitrógeno amoniacal se tuvieron en cuenta 96 valores obtenidos experimentalmente, los cuales forman parte de los experimentos mostrados anteriormente. Como se puede apreciar, la pendiente de la ecuación de la recta que relaciona ambos valores es muy cercana a 1 (0,9999), por lo que podemos concluir que la correlación entre ambos valores es buena, tendiendo además esta recta un coeficiente de correlación R^2 superior a 0,999.

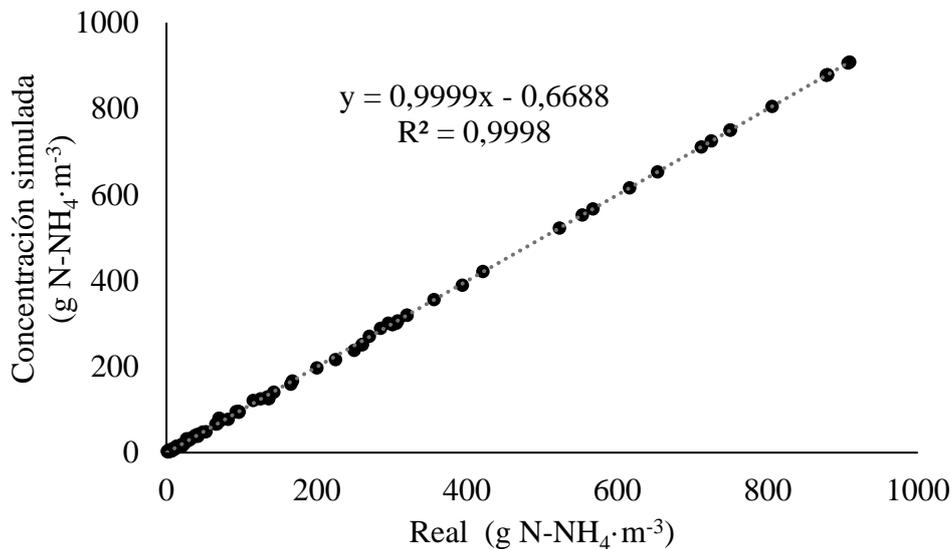


Figura 4.29. Correlación entre los valores de nitrógeno amoniacal reales y simulados.

Respecto a los valores de pH (Figura 4.30), la correlación entre los valores reales y simulados es muy similar a la anterior. En este caso se incluyeron 904 valores de pH, los cuales se aglutinan en 3 grandes nodos alrededor del pH 9, 10 y 11. De nuevo, la pendiente de la recta de ajuste es aproximadamente 1 (1,0027) con un coeficiente de correlación R^2 de 0,98, confirmando la capacidad del modelo de representar la variación del pH durante la experimentación. Estas correlaciones nos dan también información acerca de la capacidad del modelo de representar los incrementos puntuales del pH fruto

de los incrementos de sosa que tuvieron lugar durante los experimentos con el objetivo de mantener el porcentaje de amoníaco en la corriente de alimentación.

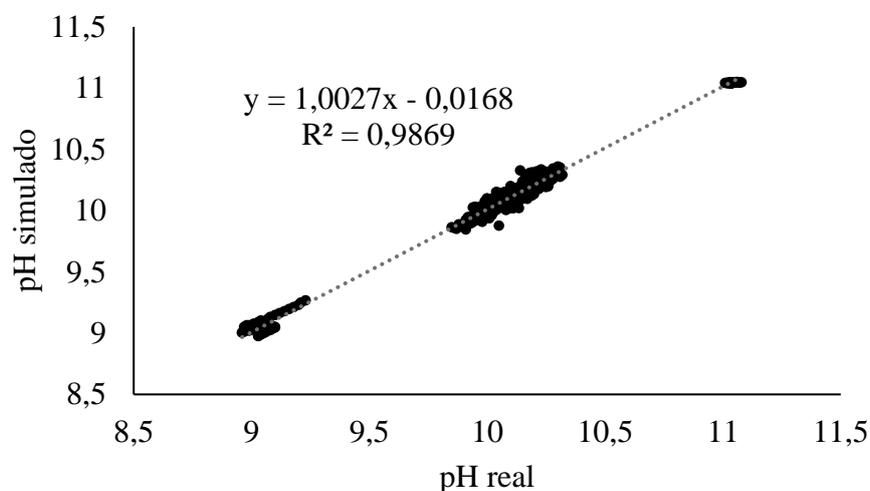


Figura 4.30. Correlación entre los valores de pH reales y simulados.

Los resultados mostrados en las figuras anteriores permiten validar la capacidad del modelo para representar las variaciones en la concentración de nitrógeno amoniacal y en el pH que tienen lugar durante el proceso de recuperación de nitrógeno en los contactores de membrana. Asimismo, la aplicación del modelo desarrollado para el dimensionamiento de contactores de membranas permitiría estimar la cantidad de sosa (o cualquier otra base) que se debe añadir durante el experimento para mantener el pH en los valores deseados. El modelo es capaz de estimar la cantidad de moles de OH^- que se necesitan adicionar en determinados momentos del experimento para evitar el descenso del pH por debajo del valor establecido. Esta característica del modelo es de gran importancia para la evaluación económica de la tecnología.

Por último, destacar que los resultados mostrados en este apartado han sido objeto de la siguiente publicación:

Noriega-Hevia, G., Serralta, J., Borrás, L., Seco, A., Ferrer, J., 2020. Nitrogen recovery using a membrane contactor: Modelling nitrogen and pH evolution. *J. Environ. Chem. Eng.* 8. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103880>

En primer lugar, se realizó la simulación del funcionamiento actual de la depuradora. En la Tabla 4.8 se muestran los resultados de la simulación, comparando los valores reales y simulados tanto del sobrenadante de la digestión anaerobia como del efluente de la depuradora. La similitud entre los datos simulados y los obtenidos experimentalmente muestra que el modelo es capaz de simular adecuadamente la EDAR. Con respecto al diseño de la planta de recuperación de nitrógeno, los valores más importantes son el caudal y concentración de nitrógeno amoniacal en el sobrenadante. Estos serán los valores de partida sobre los que se diseñará la planta de recuperación con el objetivo de recuperar, en forma de sulfato de amonio, el 90% del nitrógeno de esta corriente.

Tabla 4.8. Resultados de la simulación de la EDAR.

| | Sobrenadante | | Efluente | |
|---|---------------------|----------|------------------|----------|
| | Real \pm Desv | Simulado | Real \pm Desv | Simulado |
| Caudal ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) | - | 567,94 | | |
| DQO ($\text{g DQO} \cdot \text{m}^{-3}$) | 842,6 \pm 25,3 | 821,90 | 62,3 \pm 5,2 | 68,5 |
| N-NH₄ ($\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$) | 741,5 \pm 35,1 | 738 ,00 | 1,35 \pm 0,2 | 1,40 |
| P-PO₄ ($\text{g P} \cdot \text{m}^{-3}$) | - | - | 1,18 \pm 0,2 | 1,22 |
| N_T ($\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$) | 750,7 \pm 37,2 | 747,84 | 9,65 \pm 0,4 | 9,80 |
| P_T ($\text{g P} \cdot \text{m}^{-3}$) | - | - | 2,08 \pm 0,2 | 2,13 |
| Alcalinidad ($\text{g CaCO}_3 \cdot \text{m}^{-3}$) | 2.825,8 \pm 165,3 | 2.897,80 | 198,5 \pm 10,5 | 200,83 |

Otro aspecto que se ha evaluado durante la simulación de la EDAR es el consumo energético relacionado con la aireación, obteniéndose un valor de 5.860 kWh·día⁻¹. Este valor del consumo energético es una estimación que realiza el programa a partir de las necesidades de oxígeno del sistema y de las curvas características de distintas soplantes que posee en su base de datos. Este consumo energético nos servirá para conocer el impacto sobre la aireación de la aplicación de la planta de recuperación de nitrógeno en una simulación posterior. De forma general, el sobrenadante de la digestión anaerobia es

recirculado a cabecera de planta. La reducción de carga de nitrógeno de esta corriente al pasar por la planta de recuperación provocará una menor carga de nitrógeno en el reactor, reduciéndose así las necesidades de aireación.

4.3.2 Diseño de la planta de contactores de membrana para la recuperación de nitrógeno

Para el diseño de la planta de contactores de membrana para la recuperación del nitrógeno se toma como referencia el esquema mostrado en la Figura 4.32. Esta planta estaría dividida en dos bloques: el pretratamiento y la planta de contactores. En el pretratamiento se incluiría un tanque para el almacenamiento del sobrenadante y el ajuste del pH al valor deseado, y una etapa posterior de decantación diseñada con el objetivo de eliminar la mayoría de los sólidos presentes en la corriente como paso previo a entrar en contacto con las membranas. La planta de contactores contaría con un tanque de alimentación y un tanque ácido donde se recircularían ambas corrientes durante el proceso de recuperación. Ambos tanques tendrían una electroválvula para su vaciado, así como una sonda de pH y temperatura para controlar ambos parámetros durante el proceso. Además, se instalarían bombas para la impulsión de ambas corrientes, así como los módulos de membranas necesarios para el tratamiento.

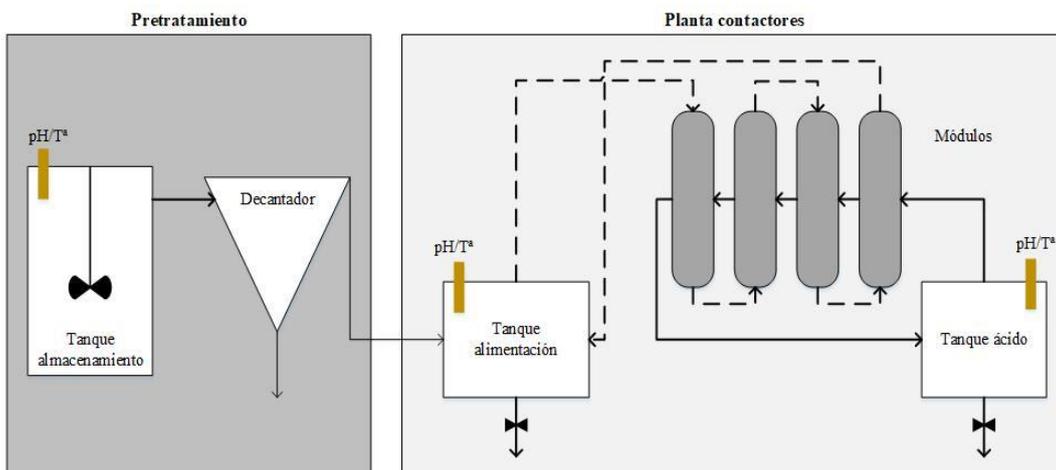


Figura 4.32. Esquema de la planta de contactores de membrana

La planta de contactores de membrana se ha diseñado para un caudal de tratamiento de $600 \text{ m}^3 \cdot \text{día}^{-1}$ para hacer frente a posibles picos de caudal de entrada a la planta sobre los

567,94 $\text{m}^3 \cdot \text{día}^{-1}$ obtenidos en la simulación. Mediante la aplicación del modelo descrito en la sección 4.2, se evaluaron diferentes condiciones operacionales de pH (9, 10 y 11), y caudal de alimentación (desde $0,02 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ hasta $0,117 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) obteniendo la superficie de membrana necesaria para recuperar el 90% del nitrógeno amoniacal presente en el caudal de sobrenadante. En estas simulaciones se obtuvieron las relaciones ente el pH, el caudal de alimentación y la superficie de membrana necesaria que se muestran en la Figura 4.33.

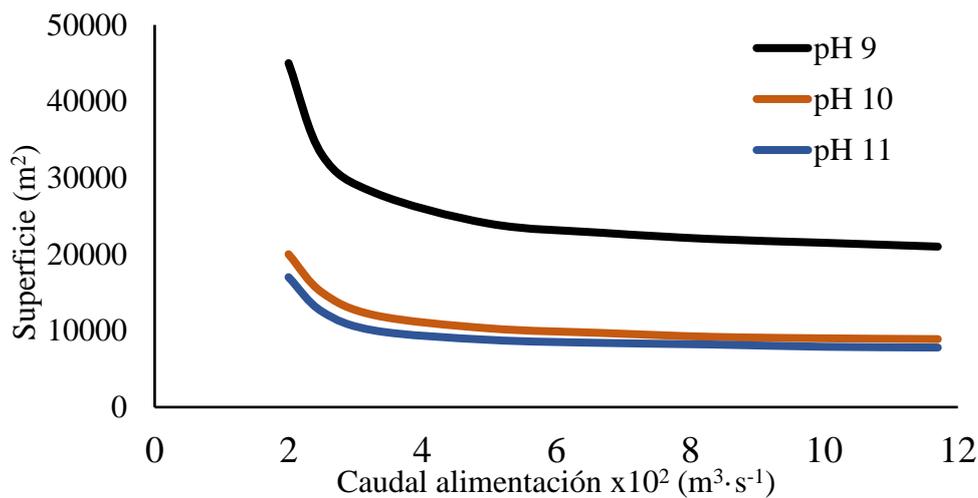


Figura 4.33. Superficie de membrana necesaria en función del pH y el caudal de alimentación.

En la Figura 4.33 se observa que en la parte baja del intervalo de caudales evaluado se obtuvieron los mayores valores de la superficie de membrana necesaria. Cuando el caudal de alimentación se incrementa desde $0,02 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ hasta $0,05 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, las necesidades de membrana se reducen aproximadamente un 46% independientemente del valor del pH. Sin embargo, un incremento del caudal de alimentación desde $0,05$ a $0,1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, solo reduce las necesidades de superficie de membrana en un 10%. Este efecto es el mismo que se observaba en los experimentos de realizados en el laboratorio, el aumento de caudal incrementa la velocidad transferencia de amoniaco y es este incremento el que permite reducir la superficie de membrana necesaria para lograr los objetivos de tratamiento. No obstante, a partir de cierto valor de caudal ya no se produce un incremento de la velocidad de trasferencia porque la resistencia que ofrece la capa límite es la mínima.

Con relación al pH, también se aprecia una diferencia importante respecto a las necesidades de membrana, sobre todo entre los resultados obtenidos a pH 9 y el resto. Por ejemplo, por el hecho de aumentar el pH de 9 a 10 las necesidades de membrana se reducen en un 57%. Este aumento alcanza el 63% cuando el pH se eleva hasta 11. El motivo de esta diferencia es la velocidad de transferencia de amoníaco que depende de su concentración en la corriente alimento. A pH 10 y una temperatura de 25°C el 83% del nitrógeno amoniacal está como amoníaco mientras que, a pH 9, únicamente el 30% está en forma de amoníaco. Por lo tanto, la mayor cantidad de amoníaco disponible hace que la velocidad de transferencia sea mayor y que el tiempo de contacto entre la corriente a tratar y la membrana se pueda reducir.

Otro aspecto para valorar a la hora de elegir el pH óptimo de tratamiento es el consumo de reactivos, fundamentalmente la cantidad de NaOH necesaria para subir el pH y mantenerlo durante el proceso. La Figura 4.34 muestra el consumo de sosa predicho por el modelo para llevar a cabo el proceso de recuperación a cada uno de los valores de pH evaluados. En esta figura se observa que son necesarios 13,7 m³ de sosa 1M para tratar un caudal de 600 m³·día⁻¹ a pH 9. No obstante, este consumo se incrementa un 50% para llevarlo a cabo a pH 10 y un 140% para pH 11. Es por ello por lo que será el análisis económico el que determine las condiciones óptimas de funcionamiento de los contactores.

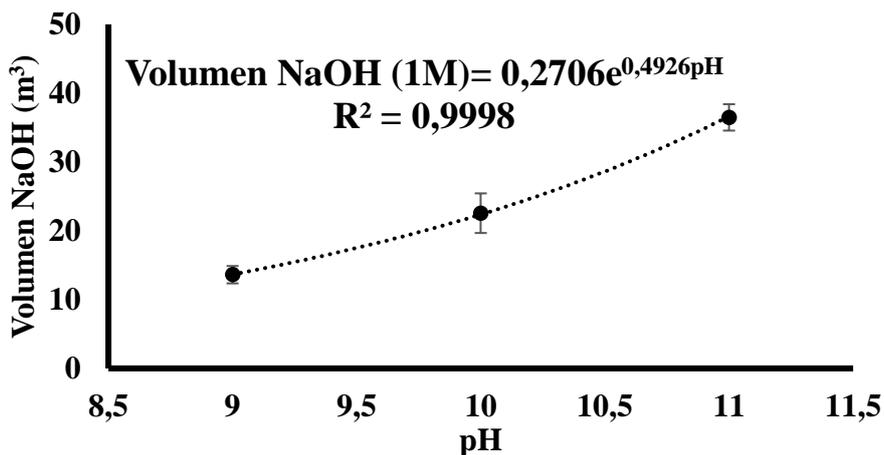


Figura 4.34. Consumo de NaOH para los diferentes pH de operación.

4.3.3 Estimación de los costes de la planta de recuperación de nitrógeno

En este apartado se evaluarán los costes operacionales (OPEX) y los costes de inversión (CAPEX) de la planta de contactores de membrana para la recuperación de nitrógeno amoniacal. Los OPEX incluyen el consumo de reactivos tanto de sosa, para limpieza de las membranas y para subir el pH, como de ácido sulfúrico para la extracción del amoníaco y de ácido cítrico para la limpieza de las membranas. Además, el consumo energético de los bombeos también está incluido en este apartado. Respecto a los CAPEX, se incluyen los contactores de membrana necesarios, la construcción del decantador y las bombas. Los costes específicos de cada uno de estos aspectos se expresan como el coste por metro cúbico de agua de entrada a la planta ($40.000 \text{ m}^3 \cdot \text{día}^{-1}$).

4.3.3.1 Estimación de los costes de operación (OPEX)

4.3.3.1.1 Consumo de NaOH

El consumo de reactivos es el principal coste de operación de este tipo de membranas. La sosa es el reactivo más consumido dada la necesidad de subir el pH de la corriente de alimento hasta al menos 9 para que el proceso de recuperación tenga lugar. Partiendo del caudal de tratamiento de $600 \text{ m}^3 \cdot \text{día}^{-1}$, son necesarios $547 \text{ kg NaOH} \cdot \text{día}^{-1}$ ($13,7 \text{ m}^3$ (1M) al 99% riqueza) para llevar a cabo el proceso a pH 9. Este consumo tiene un impacto económico de $67 \text{ €} \cdot \text{día}^{-1}$ (ver los costes unitarios en la Table 3.12, sección 3.6), lo que equivale a $0,002 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ de agua residual ($0,002 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ AR). Sin embargo, cuando el pH del proceso se fija en 10 o en 11, los consumos de sosa crecen hasta 895 y $1.464 \text{ kg} \cdot \text{día}^{-1}$ respectivamente. Esto representa un coste de $110 \text{ €} \cdot \text{día}^{-1}$ ($0,0028 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ AR) y $180 \text{ €} \cdot \text{día}^{-1}$ ($0,0045 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ AR) respectivamente. Por lo tanto, aunque es cierto que subir el pH reduce las necesidades de membrana, el aumento del coste de reactivos asociado a ello es significativo.

El mantenimiento de las membranas, principalmente la limpieza química de estas, lleva también consigo un consumo de sosa. Esta limpieza, la cual se prevé realizar una vez al mes, consiste en poner en contacto la membrana con una disolución de sosa al 6%. El consumo asociado para esta concentración dependerá de la superficie de membrana, siendo el consumo por metro cuadrado de membrana y limpieza de 0.03 kg lo que equivale a un coste de $3,9 \times 10^{-3} \text{ €} \cdot \text{m}^{-2}$.

4.3.3.1.2 Consumo de ácido sulfúrico y ácido cítrico

El ácido sulfúrico es el ácido utilizado en este trabajo para capturar el amoníaco y convertirlo en amonio, produciendo una disolución concentrada en sulfato de amonio. Con el objetivo de obtener una riqueza del 4% en nitrógeno en esta disolución, son necesarios $1.512 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{día}^{-1}$ (99% riqueza) según la relación estequiométrica entre el sulfato y el amonio ($3,5 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{kg N}^{-1}$). En términos económicos, este consumo diario es equivalente a $107 \text{ €} \cdot \text{día}^{-1}$ o $0,003 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3} \text{ AR}$. Este valor es constante para las diferentes condiciones evaluadas en el trabajo dado que el objetivo del 90% de eficiencia de recuperación se logra en todos los casos.

Respecto al ácido cítrico, este reactivo es necesario para la limpieza química mensual de la membrana. Para llevar a cabo la limpieza de la membrana es necesario poner las membranas en contacto con una disolución de ácido cítrico al 10%. El consumo asociado a esta disolución depende de la superficie de membrana siendo este $0,05 \text{ kg}$ por limpieza y metro cuadrado de membrana, lo que equivale a un coste de $0,03 \text{ €} \cdot \text{m}^{-2}$.

4.3.3.1.3 Consumo energético de los sistemas de bombeo

El principal consumo energético del proceso está asociado a los bombeos y, por lo tanto, depende del caudal de alimentación y del caudal de ácido. Los caudales de alimentación evaluados varían desde $0,02$ hasta $0,117 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Para calcular los costes energéticos de estos consumos se fijó el precio del kWh en $0,09 \text{ €} \cdot \text{kWh}^{-1}$, la pérdida de carga en 2 m y la eficiencia de bombas y motor en el 75%.

Los resultados muestran unos costes de $1,5 \text{ €} \cdot \text{día}^{-1}$ lo que equivale a $3,77 \times 10^{-5} \text{ €} \cdot \text{m}^{-3} \text{ AR}$ para un caudal de alimentación de $0,02 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Por el contrario, para un caudal de alimentación de $0,117 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, los costes ascenderían a $8,8 \text{ €} \cdot \text{día}^{-1}$ lo que es equivalente a $2,2 \times 10^{-4} \text{ €} \cdot \text{m}^{-3} \text{ AR}$. Estos resultados indican que, en el intervalo de caudales objeto de estudio, el consumo energético se puede incrementar un 500%. Respecto al bombeo de ácido, se ha fijado un caudal de $0,03 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ para todas las condiciones estudiadas, por lo que el coste energético sería $5,65 \times 10^{-5} \text{ €} \cdot \text{m}^{-3} \text{ AR}$.

4.3.3.2 Estimación de los costes de inversión (CAPEX)

4.3.3.2.1 Área de membrana necesaria

Dentro de los CAPEX, los módulos de membrana necesarios es uno de los aspectos más importantes. Como se puede ver en la Figura 4.33 (sección 4.3.2), la superficie de membrana necesaria depende principalmente del caudal de alimentación y el pH. Para estimar el coste de las membranas se ha establecido una vida útil de 10 años y un incremento del 15% de las necesidades de membrana para hacer frente a posibles picos de caudal. Atendiendo a estos parámetros y al precio de $49 \text{ €}\cdot\text{m}^{-2}$, el coste de la membrana está entre $2.535.750 \text{ €}$ (51.750 m^2) y 439.530 € (8.970 m^2) en función de los parámetros operacionales estudiados. Esto equivale a un coste específico de entre $0,017 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3} \text{ AR}$ (a un pH de 9 y un caudal de $0,018 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$) y $3,0\times 10^{-3} \text{ €}\cdot\text{m}^{-3} \text{ AR}$ (a un pH 11 y un caudal de $0,117 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$).

4.3.3.2.2 Bombas

Para estimar el coste asociado a las bombas para el bombeo del sobrenadante de la digestión anaerobia, se analizaron diferentes catálogos de bombas y se tomaron como referencia bombas con un caudal de $0,015 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ con un precio unitario de 3.081 € . El número de ellas variará en función del caudal de alimentación elegido. Suponiendo que estas bombas tienen una vida útil de 10 años, los costes de inversión de estas bombas variarán entre un coste específico de $0,6\times 10^{-4} \text{ €}\cdot\text{m}^{-3} \text{ AR}$ para un caudal de $0,02 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (2 bombas más una de repuesto) y uno de $2,1\times 10^{-4} \text{ €}\cdot\text{m}^{-3} \text{ AR}$ para un caudal de $0,117 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (8 bombas más dos de repuesto).

Respecto al bombeo del ácido, se analizaron diferentes catálogos de bombas tomando como referencia bombas con un caudal de $0,011 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ y un precio unitario de 1.285 € . Destacar que ambos tipos de bombas, tanto las del alimento como las del ácido, son de materiales capaces de soportar los pH extremos de estas corrientes. Para el caso del ácido se considera un caudal fijo de $0,03 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$. Por lo tanto, 3 bombas (más una de repuesto) fueron añadidas, suponiendo esto una inversión de 4.913 € para 10 años, lo cual supone un coste específico de $3,36\times 10^{-5} \text{ €}\cdot\text{m}^{-3} \text{ AR}$.

4.3.3.2.3 Sedimentador

En lo relativo al coste del sedimentador, el cual es necesario para la eliminación de los sólidos de la corriente de alimentación, solo se han considerado los costes de construcción, mientras que los de operación se han considerado despreciables. Atendiendo al caudal de tratamiento, se ha diseñado un sedimentador de $70,3 \text{ m}^3$ (con un diámetro de $5,26 \text{ m}$ y una altura de $3,25 \text{ m}$). Para la construcción del decantador, se estima un coste de construcción de $100 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$. Por lo tanto, el coste asociado al sedimentador es de 7.030 € , el cual, teniendo una vida útil de 20 años, supone un coste específico de $2,4 \times 10^{-5} \text{ €}\cdot\text{m}^{-3} \text{ AR}$.

4.3.3.3 Estimación de los costes totales

Los resultados obtenidos para los costes totales en función de cada una de las condiciones operacionales que se describen en la sección 4.3.2, se muestran en la Figura 4.35. En ella se representa el coste total de implantar una planta para la recuperación de nitrógeno mediante contactores de membrana por metro cúbico de agua de entrada en la depuradora. Como se puede observar, llevar a cabo el proceso a pH 9 es más caro que a los otros valores de pH evaluados independientemente del caudal de alimentación. Esto se debe a que, a pesar de que el consumo de sosa es mucho menor, se necesita mucha más superficie de membrana y este apartado tiene un efecto muy importante sobre el coste total. No obstante, un incremento del caudal sí es capaz de disminuir los costes específicos desde $0,022 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3} \text{ AR}$ hasta $0,013 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3} \text{ AR}$ trabajando a un pH de 9.

Los costes obtenidos en este trabajo muestran también que el coste del tratamiento es algo menor a pH 10 que a pH 11. En este caso se da una situación contraria a la comparación entre los resultados obtenidos a pH 9 y pH 10. En la Figura 4.31 se puede observar que el incremento en el coste de los reactivos necesarios para subir el pH de 10 a 11 es mayor que la reducción del coste de membrana. Por lo tanto, a tenor de los resultados mostrados en la Figura 4.35, trabajar a pH 10 es la mejor opción, obteniéndose los menores costes a un caudal de $0,08 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 4.35.B) lo que supone una superficie de membrana de 10.580 m^2 . El coste total a caudales más elevados es superior debido a que el coste de bombeo y de bombas es mayor que el ahorro en la superficie de membrana.

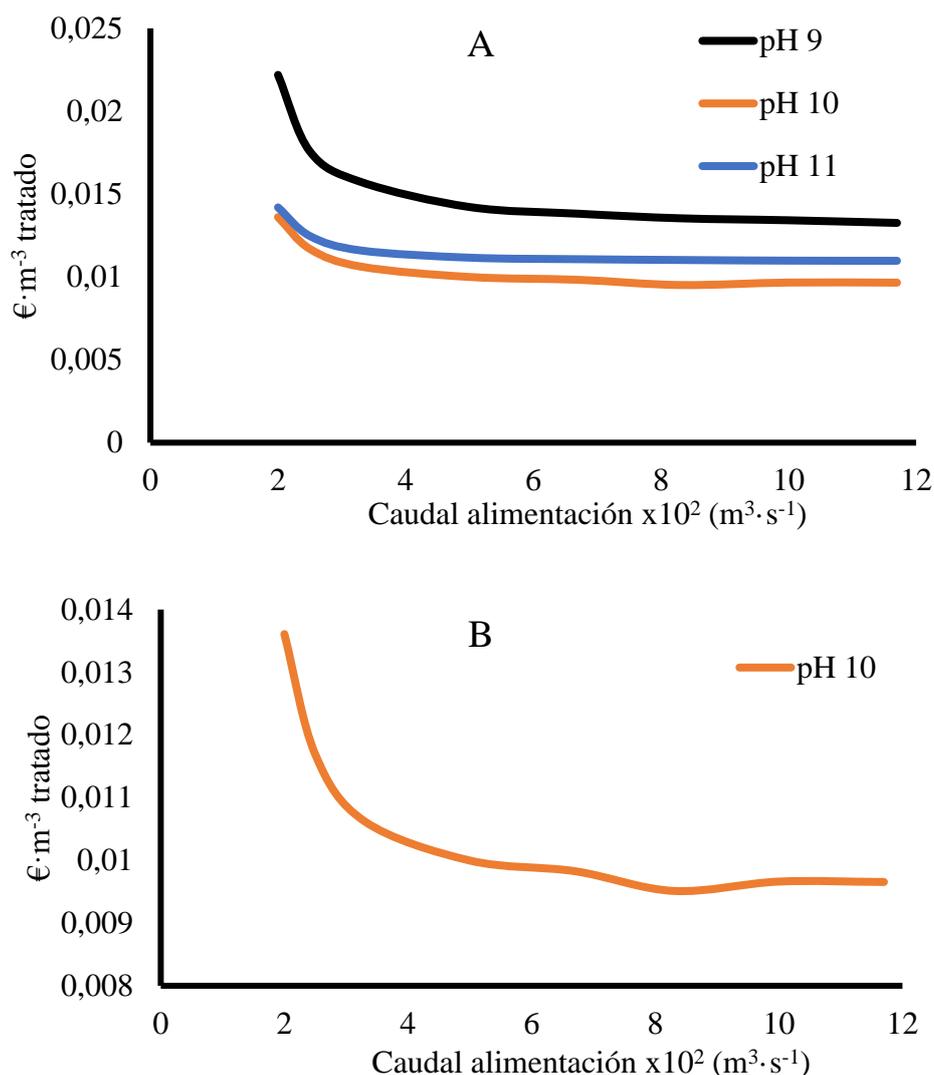


Figura 4.35. Coste del metro cúbico de AR tratado (A) en función del caudal y el pH y (B) ampliación al coste a pH 10.

El coste total específico de la aplicación de este tratamiento para la recuperación de nitrógeno en forma de sulfato de amonio es de 0,0095 €/m³ AR. Este coste habría que sumarlo al coste de tratamiento del agua residual, el cual, en la Comunidad Valenciana es de 0,35€/m³ AR (EPSAR, 2019). Es decir, el coste del proceso de recuperación supone un incremento del 2,7% del coste del tratamiento de agua residual.

La Tabla 4.9 muestra la contribución de cada uno de los aspectos estudiados en el coste total de tratamiento para las condiciones óptimas. El coste de la membrana representa un 37,3%, siendo el principal coste del proceso, seguido del consumo de sosa y de ácido

sulfúrico los cuales representan el 29,1% y el 28,3% respectivamente. El resto de los costes, los relativos al bombeo, la energía, el decantador y el ácido cítrico suponen alrededor del 5,5% del total. Estos resultados muestran la importancia del pH al que se realice el proceso, dado que no solo determina el consumo de sosa, sino también la superficie de membrana, lo cual representa el 66,4% del coste total.

Tabla 4.9. Coste por metro cúbico de AR de cada uno de los aspectos evaluados.

| | €·m⁻³ AR | Porcentaje (%) |
|------------------------|----------------------------|-----------------------|
| NaOH | 2,70x10 ⁻³ | 29,1 |
| Ácido sulfúrico | 2,67x10 ⁻³ | 28,1 |
| Ácido cítrico | 2,30x10 ⁻⁴ | 2,4 |
| Bombeo | 2,13x10 ⁻⁴ | 2,2 |
| Bombas | 5,05x10 ⁻⁵ | 0,5 |
| Decantador | 2,41x10 ⁻⁵ | 0,4 |
| Membrana | 3,55x10 ⁻³ | 37,3 |
| TOTAL | 0,0095 | 100 |

4.3.4 Impactos positivos de la implantación de los contactores de membrana

En este apartado se describen y cuantifican los impactos positivos de la aplicación de los contactores de membrana para la recuperación de nitrógeno en una EDAR convencional. La recuperación de nitrógeno en una depuradora convencional trae consigo una serie de impactos positivos que hay que tener en cuenta a la hora de realizar un análisis del proceso. Estos impactos son tanto de tipo económico como ambiental, en términos de reducción de huella de carbono. En los últimos años el peso de los aspectos ambientales a la hora de decidir la implementación o no de una tecnología nueva en una instalación industrial es cada vez más relevante. Los certificados ambientales, así como la huella de carbono de instalaciones y procesos, están cogiendo una mayor importancia y empezando

a determinar la elección de unos procesos frente a otros. Es por ello que se considera interesante e importante analizar estos aspectos junto con los económicos.

4.3.4.1 Beneficios económicos

Las principales ventajas desde el punto de vista económico de la aplicación de esta tecnología se centran en dos aspectos principales: el ahorro en el consumo energético de la aireación en el reactor biológico y la venta del sulfato de amonio obtenido.

La recuperación de nitrógeno desde la corriente del sobrenadante del digestor, la cual se recircula a cabecera de planta, supone una reducción de la carga de nitrógeno que llega al reactor biológico. La recuperación del 90% del nitrógeno amoniacal presente en esta corriente supone una reducción de un 20% de la carga de nitrógeno soluble que entra en el reactor biológico, pasando esta de $2.362 \text{ kg N}\cdot\text{d}^{-1}$ a $1.964 \text{ kg N}\cdot\text{d}^{-1}$. Este reactor, cuyo consumo energético se ha estimado por simulación en $5.860 \text{ kWh}\cdot\text{día}^{-1}$, ve reducido también su consumo energético fruto de la menor carga. Los resultados de las simulaciones muestran que este descenso de la carga supone un ahorro de aproximadamente un 10% en la aireación del reactor biológico, es decir, el consumo energético estimado tras la instalación de la planta de recuperación de nitrógeno sería de $5.292 \text{ kWh}\cdot\text{día}^{-1}$ frente a los actuales de $5.860 \text{ kWh}\cdot\text{día}^{-1}$. Esto es una reducción del consumo de $568 \text{ kWh}\cdot\text{día}^{-1}$ lo que es equivalente a una reducción del consumo específico de $0,0013 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3} \text{ AR}$.

Por otro lado, la producción de una disolución de sulfato de amonio al 4% de nitrógeno aporta también unos beneficios económicos cuantificables. La producción de sulfato de amonio supone un consumo energético de $19,3 \text{ kWh}\cdot\text{kg N}^{-1}$ (McCarty et al., 2011) mediante el proceso HB más el consumo asociado en el proceso de adsorción y cristalización para la obtención de cristales de sulfato de amonio. No obstante, aunque tradicionalmente se ha producido el sulfato de amonio en forma de cristal por sus menores costes en transporte, en la actualidad la venta de disoluciones de sulfato de amonio se ha incrementado. A día de hoy, una disolución de este fertilizante al 6% de nitrógeno se vende a un precio de $0,77 \text{ €}\cdot\text{kg N}^{-1}$.

Las simulaciones realizadas muestran que aproximadamente $400 \text{ kg N}\cdot\text{día}^{-1}$ pueden ser recuperados mediante los contactores de membrana, produciendo una disolución de

sulfato de amonio con un contenido en nitrógeno del 4%, lo que representa una producción de 9,96 m³ diarios. La venta de esta disolución supondría un beneficio de 308 € diarios, o lo que es lo mismo un beneficio específico de 0,0077€·m⁻³ AR. Teniendo en cuenta que las necesidades de fertilizantes nitrogenados de un cultivo de trigo se estiman entre 120-200 kg N·ha⁻¹·año⁻¹ y, que en el caso de una zona de sequía se estiman entre 80-100 kg N·ha⁻¹·año⁻¹ (Luis López Bellido, 2009), con el nitrógeno recuperado se obtendría diariamente la dosis de nitrógeno anual de, al menos, dos hectáreas. Dado que esta solución tiene una concentración suficiente para ser aplicada directamente, no sería necesaria la evaporación de esta, reduciendo enormemente los costes dado que, para evaporar un litro de agua a 25°C se necesita una energía de 0,71 kWh.

Los beneficios totales de la aplicación de esta tecnología se estiman en 0,009 €·m⁻³ AR (Tabla 4.10), siendo la venta del nitrógeno recuperado el factor más importante. Estos beneficios son similares a los costes calculados en el apartado anterior (0,0095 €·m⁻³ AR) lo que pone de manifiesto el potencial de esta tecnología para su implementación en una EDAR. No obstante, la producción de esta cantidad de nitrógeno como sulfato de amonio mediante el proceso HB supondría un coste mucho más elevado. Solamente en términos energéticos, el consumo del HB por kilogramo de nitrógeno es 77 veces superior, pasando de 19,3 kWh·kg N⁻¹ a 0,25 kWh·kg N⁻¹. Por lo tanto, a nivel de producción de sulfato de amonio, el ahorro sería muy superior.

Tabla 4.10. Beneficios económicos de la aplicación de los contactores

| Concepto | Cantidad |
|--------------------------------|-----------------------------|
| Aireación | 0,0013 €·m ⁻³ AR |
| Venta sulfato de amonio | 0,0077 €·m ⁻³ AR |
| TOTAL | 0,009 €·m ⁻³ AR |

4.3.4.2 Beneficios ambientales

Los impactos ambientales de la aplicación de esta tecnología también son un aspecto a valorar a la hora de su implantación. Para ello, se determinará la huella de carbono derivada de su aplicación.

En las EDAR uno de los gases efecto invernadero con mayor potencial contaminante es el óxido nitroso (N_2O), el cual representa el 26% del total de emisiones gases efecto invernadero de estas instalaciones (van der Hoek et al., 2018). Este compuesto se forma en el reactor biológico durante la eliminación biológica del nitrógeno (procesos de nitrificación-desnitrificación)(Kampschreur et al., 2009), teniendo una relación directa con la carga de nitrógeno en el mismo. Aunque la relación entre las emisiones de óxido nitroso y los kilogramos de nitrógeno eliminados son muy variables en la bibliografía, con valores que fluctúan entre el 0 y el 14,6% del total de la carga de nitrógeno, en este trabajo se ha establecido como valor representativo el 4% tal y como obtienen Kampschreur et al., (2008). Asumiendo, a raíz de los resultados obtenidos en las simulaciones, que el nitrógeno recuperado es $400 \text{ kg N}\cdot\text{día}^{-1}$, la reducción de emisiones asciende a $16 \text{ kg de N}_2\text{O}$ o, lo que es lo mismo $4.768 \text{ kg CO}_2\text{-eq}\cdot\text{día}^{-1}$. Además, dado que la relación DQO/N en el agua que entra al reactor biológico es otro factor que afecta a la emisión de óxido nitroso (Kampschreur et al., 2009), esta reducción podría ser incluso mayor.

Las reducciones en la aireación también suponen un impacto positivo desde el punto de vista medioambiental dado que reducen las emisiones de efecto invernadero. Considerando el valor medio que presenta el Ministerio de Transición Ecológica en su memoria de 2018, (Ministerio Transición Ecológica, 2018), las emisiones asociadas a la generación de electricidad en España son $0,43 \text{ kg CO}_2\cdot\text{kWh}^{-1}$. La reducción de aproximadamente un 10% en el consumo energético del sistema de aireación ($546 \text{ kWh}\cdot\text{día}^{-1}$), supone en términos de emisiones de CO_2 la disminución de $234,78 \text{ kg CO}_2\text{-eq}$ diarios. No obstante, en este balance, también hay que añadir el consumo energético asociado a la planta de contactores de membrana, la cual tiene un consumo energético de $106 \text{ kWh}\cdot\text{día}^{-1}$ lo que supone la emisión de $45,7 \text{ kg CO}_2\text{-eq}$ diarios.

En la Tabla 4.11 se muestra la estimación de las reducciones de emisiones de gases de efecto invernadero por la aplicación de los contactores de membrana. Se estima que la reducción de gases efecto invernadero de la EDAR simulada es de $6.997,3 \text{ kg CO}_2\text{-eq}$ diarios, o $2.554 \text{ ton CO}_2\text{-eq}$ anuales. Además, el hecho de no producir este fertilizante mediante procesos de Haber-Bosch también supone una reducción importante de gases de efecto invernadero. Para producir la misma cantidad de nitrógeno que se recuperaría

con esta planta, 400 kg·día⁻¹, se requeriría un consumo energético de 7.720 kWh·día⁻¹, aproximadamente 3,3-ton CO₂-eq·día⁻¹. Por lo tanto, la reducción total de emisiones de CO₂ equivalente sería de 8,3 ton CO₂-eq diarias.

Tabla 4.11. Reducción de emisiones por la aplicación de los contactores de membrana

| Concepto | Emisiones |
|---------------------------------------|---|
| N₂O | -4.768 kg CO ₂ -eq·día ⁻¹ |
| Consumo energético aireación | -243,78 kg CO ₂ -eq·día ⁻¹ |
| Consumo energético contactores | 45,7 kg CO ₂ -eq·día ⁻¹ |
| HB | -3.319,6 kg CO ₂ -eq·día ⁻¹ |
| TOTAL | -8.285,7 kg CO ₂ -eq·día ⁻¹ |

Por lo tanto, los beneficios de la aplicación de esta tecnología son importantes tanto a nivel económico, lo que permite un balance prácticamente neutro entre coste y beneficio, como a nivel ambiental con una reducción diaria de gases efecto invernadero de 8,3 toneladas de CO₂-eq. Además, el impacto positivo de la recuperación de nitrógeno en la EDAR mediante contactores de membrana va más allá de la propia estación depuradora. La relación entre los consumos energéticos de esta tecnología en relación con el proceso de Haber-Bosch y, por lo tanto, la menor huella de carbono, hace que el alcance de los beneficios sea muy superior.

Destacar que los resultados que se han mostrado en este apartado han sido objeto de la siguiente publicación:

Noriega-Hevia,G; Serralta, J; Seco,A; Ferrer, J. (2021) Economic analysis of the scale-up and implantation of a hollow fibre membrane contactor plant for nitrogen recovery in a full-scale Wastewater Treatment Plant, Separation and Purification Technology, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119128>

4.4 Sistema de control para la operación en continuo

Por último, con el objetivo de avanzar hacia la implantación de la tecnología, se ha desarrollado un sistema de control para la operación a escala industrial del proceso de recuperación. Este sistema de control que se expone a continuación ha sido testado y calibrado experimentalmente tal y como se explica en la sección de materiales y métodos.

4.4.1 Diseño del sistema de control

En base al diseño de la planta de contactores de membrana que se utilizó para llevar a cabo las simulaciones de la sección 4.2 y como se explica en la sección 3.5.3, la recuperación de nitrógeno se plantea como un proceso discontinuo de ciclos, buscando incrementar el tiempo de contacto entre la membrana y la corriente a tratar mediante la recirculación de esta hasta que se produzca la reducción de nitrógeno amoniacal deseada. En la Figura 4.36 se muestra un esquema de cómo sería el diseño de una planta de contactores de membrana.

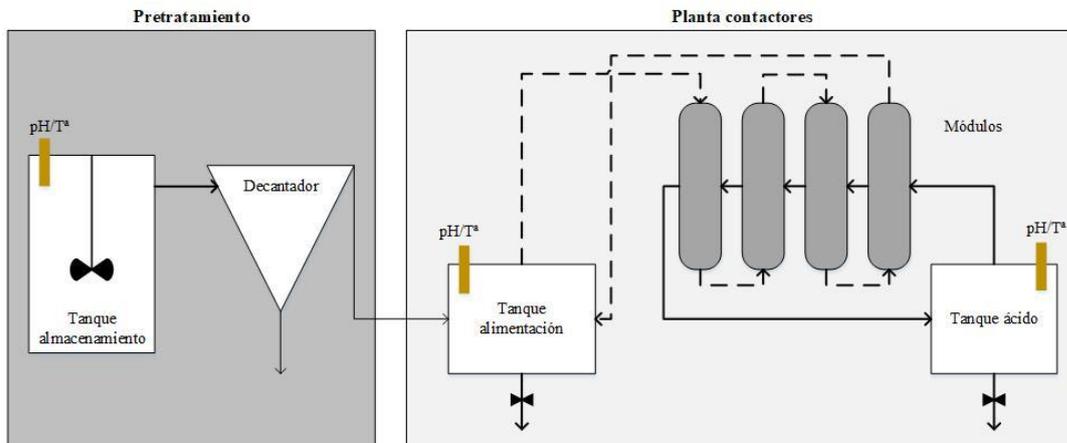


Figura 4.36. Esquema de la planta de contactores de membrana.

En primer lugar, es necesaria una etapa de pretratamiento donde el sobrenadante se acumula en un gran tanque donde se ajusta su pH al valor deseado. Una vez ajustado se hace pasar por un decantador desde el que se llena el tanque de alimentación y puede empezar el proceso de recuperación. Es en este momento donde comienza el ciclo de operación (Figura 4.37). Durante el proceso de recuperación el contenido del tanque de alimentación se hace pasar por los contactores de membrana y se recircula al tanque. El

amoniacal atraviesa la membrana y la concentración de nitrógeno amoniacal en el tanque de alimentación va disminuyendo. Cuando dicha concentración es muy baja se detiene el proceso de recuperación, se abre la electroválvula para permitir el vaciado del tanque y se vuelve a llenar el tanque con la corriente de salida del pretratamiento.

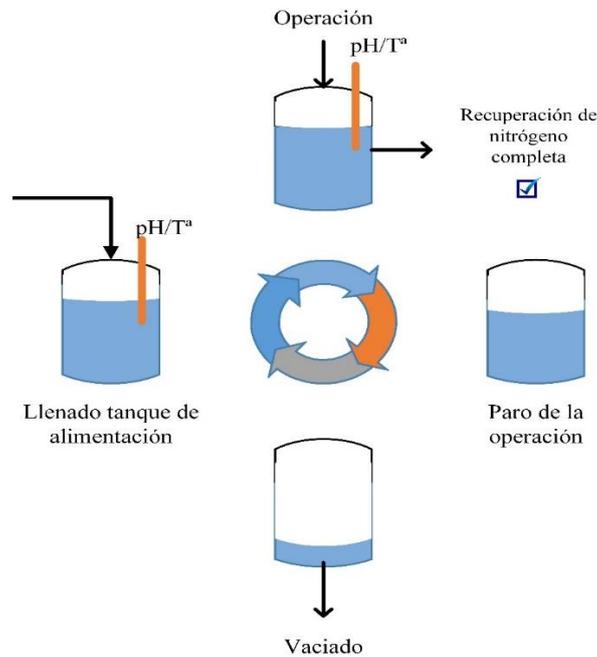


Figura 4.37. Esquema de operación en ciclos.

El punto crítico para el control y la operación de esta planta está en el momento en el que ha de detenerse la operación porque ya se ha recuperado el nitrógeno amoniacal presente. La toma de muestras puntuales durante las horas de funcionamiento de la planta no es una medida óptima para controlar el proceso y la modelación es útil para el diseño o frente a cambios operacionales, pero no tanto para el control diario. Por otro lado, a pesar de la existencia de sondas de amonio, su elevado coste, sus necesidades de mantenimiento, así como el elevado rango de concentraciones del proceso de recuperación y el pH tan elevado, hace que sea necesario buscar alternativas diferentes para estimar la concentración de nitrógeno amoniacal durante el proceso.

El objetivo del sistema de control desarrollado es el de establecer cuándo debe terminar el ciclo, deteniendo los bombeos de la corriente alimento y ácido, vaciando el depósito de alimentación y llenándolo con nuevo alimento para que pueda comenzar el siguiente

ciclo. Esto deberá producirse cuando se llegue a la concentración objetivo de nitrógeno amoniacal. Aunque la tecnología HFMC permita conseguir rendimientos próximos al 100% el rendimiento óptimo puede no ser este. Tal y como se ha comentado en los diferentes ensayos de la sección 4.1, la velocidad de recuperación no es constante a lo largo de la experimentación. Cuanto más concentrada está la corriente más cantidad de amonio atraviesa la membrana por unidad de tiempo. Es por ello que, establecer una concentración de nitrógeno amoniacal próxima a cero en vez de detener el experimento cuando se ha recuperado el 90% puede suponer un tiempo de operación muy elevado, lo que se traduce en una superficie de membrana muy elevada, siendo el incremento porcentual de nitrógeno amoniacal recuperado muy pequeño.

En vista de la dificultad de instalar una sonda de amonio en continuo, tal y como se comentó anteriormente, el sistema control desarrollado en esta tesis se basa en la evolución del pH durante la experimentación para decidir cuándo debe finalizar el ciclo de operación. En la Figura 4.38 se muestra a modo de ejemplo, la evolución del pH durante un experimento llevado a cabo a pH 10, con 2 litros de volumen de alimentación y una concentración inicial de $950 \text{ g N-NH}_4 \cdot \text{m}^{-3}$. Como se puede apreciar en esta figura, el pH desciende durante los primeros 10 minutos desde 10,5 hasta 10. En ese momento se añade sosa para mantenerlo por encima de 10. Fruto de la adición de sosa el pH asciende hasta 10,3 aproximadamente. Tras la adición el pH vuelve a descender y cuando baja por debajo de 10 se vuelve a adicionar sosa y así sucesivamente hasta que se acaba el nitrógeno amoniacal disponible. Las adiciones de sosa son iguales (misma concentración y volumen) durante todo el ensayo. Los descensos observados en el pH se deben al paso de amoniaco a través de la membrana. Conforme avanza el experimento la concentración de amoniaco disminuye y también lo hace la velocidad de transferencia a través de la membrana. Esto provoca que los sucesivos descensos de pH sean cada vez más lentos. En todos los casos los descensos de pH son lineales pero la pendiente de estas caídas de pH va siendo cada vez menor a medida que el flujo de amoniaco va disminuyendo, pasando de $-0,0433 \text{ unidades de pH} \cdot \text{min}^{-1}$ al principio del experimento a $-0,007 \text{ unidades de pH} \cdot \text{min}^{-1}$ al final del experimento. Al analizar la evolución de la concentración de nitrógeno amoniacal (ver Figura 4.38) se observa que durante la primera bajada de pH se produce, en poco más de 10 minutos, una recuperación de nitrógeno cercana al 60%, mientras que durante la segunda se obtiene una recuperación adicional

del 23% en otros 10 minutos, en la tercera bajada se recupera un 13% más en 18 minutos y en la última, únicamente se recupera un 3,5% en casi 20 minutos de operación.

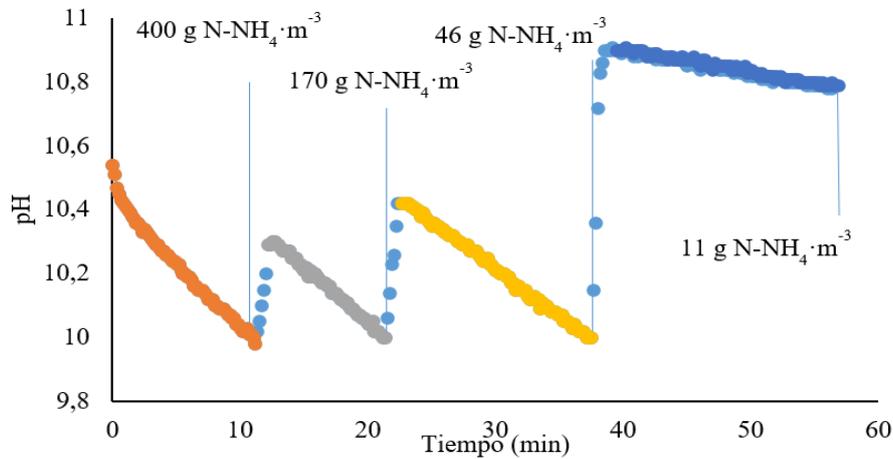


Figura 4.38. Evolución del pH y sus pendientes durante el tratamiento.

Teniendo en cuenta esta información, la variable utilizada por el sistema de control desarrollado para decidir en qué momento debe detenerse el proceso de recuperación es la pendiente de pH. Como se ha explicado anteriormente, la evolución del pH está relacionada con el paso de amoníaco a través de la membrana, siendo menor la pendiente cuando menor es la cantidad de amoníaco que está atravesando la membrana, es decir, cuando menor es la concentración en el tanque de alimentación.

El programa de adquisición de datos permitía el registro del valor de pH medido por la sonda cada 10 segundos, disponiéndose de 6 valores por minuto. El cálculo de la pendiente de pH se realizó cada minuto utilizando para ello los últimos 12 valores disponibles (correspondientes a los valores de pH de los dos minutos anteriores). Se utilizaron tantos valores en el cálculo de la pendiente para reducir el posible ruido de la sonda. Una vez que se implementó el cálculo de la pendiente, se desarrolló y automatizó el sistema para detener el proceso de recuperación y empezar el nuevo ciclo. El sistema se basa en:

- Se establece una pendiente objetivo. Este valor de la pendiente representa la velocidad mínima de transferencia de amoníaco admisible. Cuando la pendiente de pH en valor absoluto es menor al valor objetivo, la velocidad de transferencia

de amoníaco es muy baja, lo que implica que la concentración de nitrógeno amoniacal en el tanque de alimentación también es muy baja.

- Se establece que el proceso de recuperación se detiene cuando cuatro valores consecutivos de la pendiente de pH sean menores en valor absoluto que la pendiente objetivo. Al incluir la condición de los cuatro valores consecutivos, se reduce el riesgo de que el proceso se detenga por fluctuaciones de la sonda debido al ruido de la señal. De forma general la evolución de la pendiente en valor absoluto es siempre descendente durante los experimentos. No obstante, se observan incrementos en el valor tanto por fluctuaciones de la señal o por adición de sosa, lo que provoca que los valores de la pendiente en ese momento de adición sean positivos. El sistema de control incluye un contador que se activa cuando el valor de la pendiente en valor absoluto se encuentra por debajo de la consigna. Cuando se obtienen 4 valores consecutivos por debajo de la consigna, se detiene el proceso, se abre la electroválvula y se vacía el tanque de alimentación. Si una vez que se activa el contador la pendiente se incrementa y se sitúa por encima del valor objetivo (normalmente por adición de sosa), el contador volverá a cero.

Mediante la aplicación de este sistema de control, en función de la pendiente objetivo elegida, es posible detener el proceso de recuperación a diferentes concentraciones de nitrógeno amoniacal en función del objetivo del tratamiento.

4.4.2 Calibración del sistema de control

Una vez diseñado el sistema de control se calibró mediante dos pasos:

- Determinar cuáles van a ser los valores de pendiente objetivo.
- Comprobar que esos valores son capaces de detener el proceso alrededor de la misma concentración en diferentes réplicas.

Para la determinación de los valores mínimos, se analizaron las pendientes de pH de diferentes experimentos llevados a cabo para estudiar los parámetros operacionales. A modo de ejemplo se muestra la Figura 4.39, la cual representa los valores de la pendiente a lo largo del ensayo que se muestra Figura 4.38 en la sección anterior. La gráfica nos muestra cómo, según va disminuyendo la concentración de nitrógeno amoniacal, la

pendiente de pH va disminuyendo hacia un valor asintótico cercano a 0. Los huecos que se observan en la gráfica responden a minutos en los cuales tuvo lugar una adición de sosa, por lo que la pendiente obtenida es positiva o cuando es cero. Este último caso tiene lugar al final de la experimentación, cuando la variación del pH es más pequeña, mientras que las adiciones de sosa se suelen producir durante todo el experimento, aunque con más frecuencia al principio, que es cuando más varía el pH.

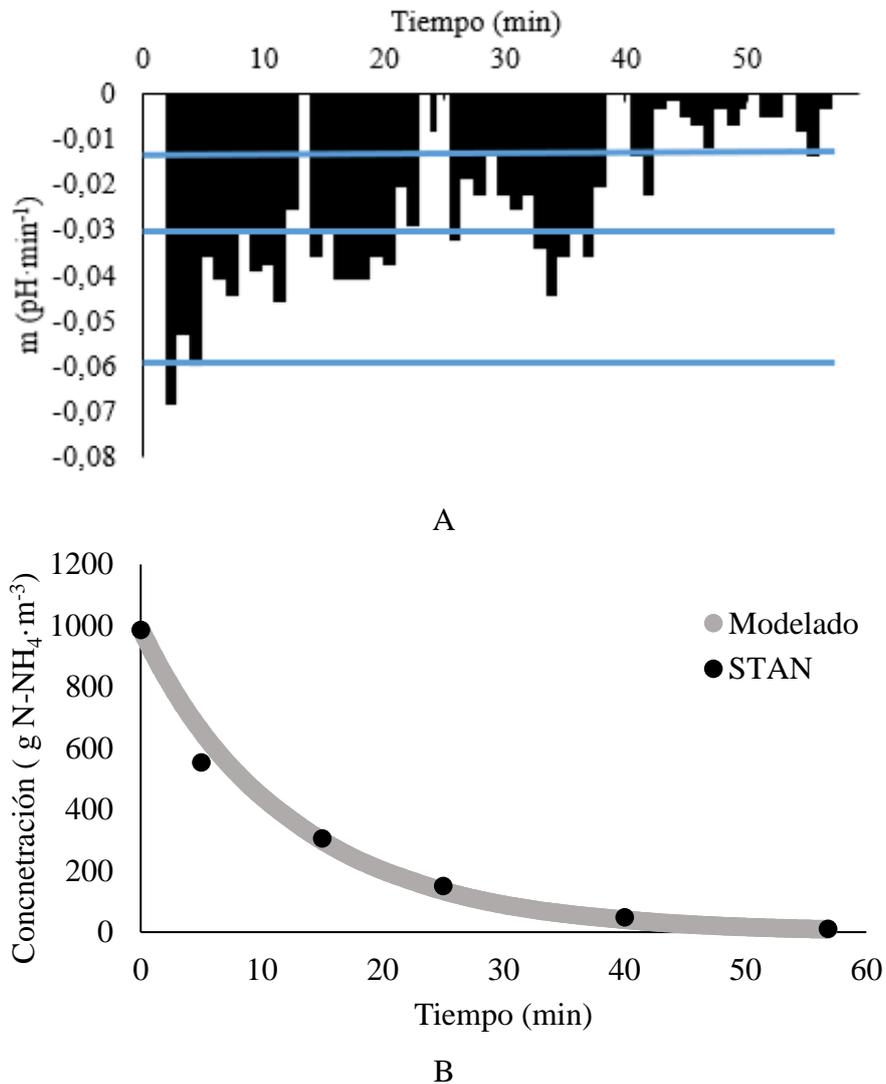


Figura 4.39. Evolución de la pendiente del pH (A) y de la concentración de nitrógeno amoniacal (B) durante la experimentación.

Tras observar las variaciones de la pendiente en ensayos como el mostrado anteriormente, se decidió probar con diferentes valores de la pendiente objetivo para comprobar si el

sistema de control era capaz de detener los ciclos de operación a distintas concentraciones de amonio. Los valores elegidos fueron los siguientes.

- $-0,06$ unidades de $\text{pH}\cdot\text{min}^{-1}$. Se espera que este valor de la pendiente objetivo provoque la máxima velocidad de recuperación y que cuando empiece a disminuir la velocidad se detenga la experimentación. En el ensayo mostrado en la Figura 4.39 esta pendiente daría lugar a un tiempo de recuperación de 8 minutos y una recuperación del 40%.
- $-0,03$ unidades de $\text{pH}\cdot\text{min}^{-1}$. El objetivo de este valor de la pendiente objetivo es aumentar el porcentaje de recuperación sin que la caída de la velocidad de recuperación haga que el tiempo operacional sea demasiado elevado. Según el ejemplo de la Figura 4.39, este valor supondría reducir aproximadamente al 50% el tiempo de operación (30 minutos) recuperando el 80% del nitrógeno amoniacal.
- $-0,015$ unidades de $\text{pH}\cdot\text{min}^{-1}$. Con este valor de pendiente objetivo se espera llegar a valores muy bajos de nitrógeno amoniacal en el tanque de alimentación con eficiencias de recuperación alrededor del 90%.

Aplicando el sistema de control descrito en el apartado anterior, así como estableciendo las diferentes pendientes objetivo, se llevaron a cabo varios ciclos para cada uno de los valores de pendiente objetivo a fin de comprobar si, con estos valores de pendiente definidos, el proceso se detenía a diferentes concentraciones y, en el caso de los diferentes ciclos, las concentraciones finales en cada una de ellas eran las mismas.

En primer lugar, se evaluó el funcionamiento del sistema de control fijando la pendiente objetivo en -0.06 unidades de $\text{pH}\cdot\text{min}^{-1}$. Esta pendiente, la más elevada de las tres, dio lugar a ensayos como el que se muestra en la Figura 4.40. Los valores de concentración que se muestran en la figura se basan en simulaciones ajustadas a los valores puntuales tomados durante los ensayos. En esta figura se muestran los 5 ciclos llevados a cabo, señalando con una línea negra el final de cada uno de ellos. Para este valor de pendiente objetivo, al ser el más elevado, desde el primer momento el valor calculado estuvo por debajo, lo que hizo que estos ensayos fueran muy cortos. No obstante, en este periodo de tiempo, la concentración disminuyó en aproximadamente $400 \text{ g N-NH}_4\cdot\text{m}^{-3}$. Se realizaron

5 ciclos cuyos valores medios y desviación típica tanto del tiempo de operación como de la velocidad y la concentración final se muestran en la Tabla 4.12.

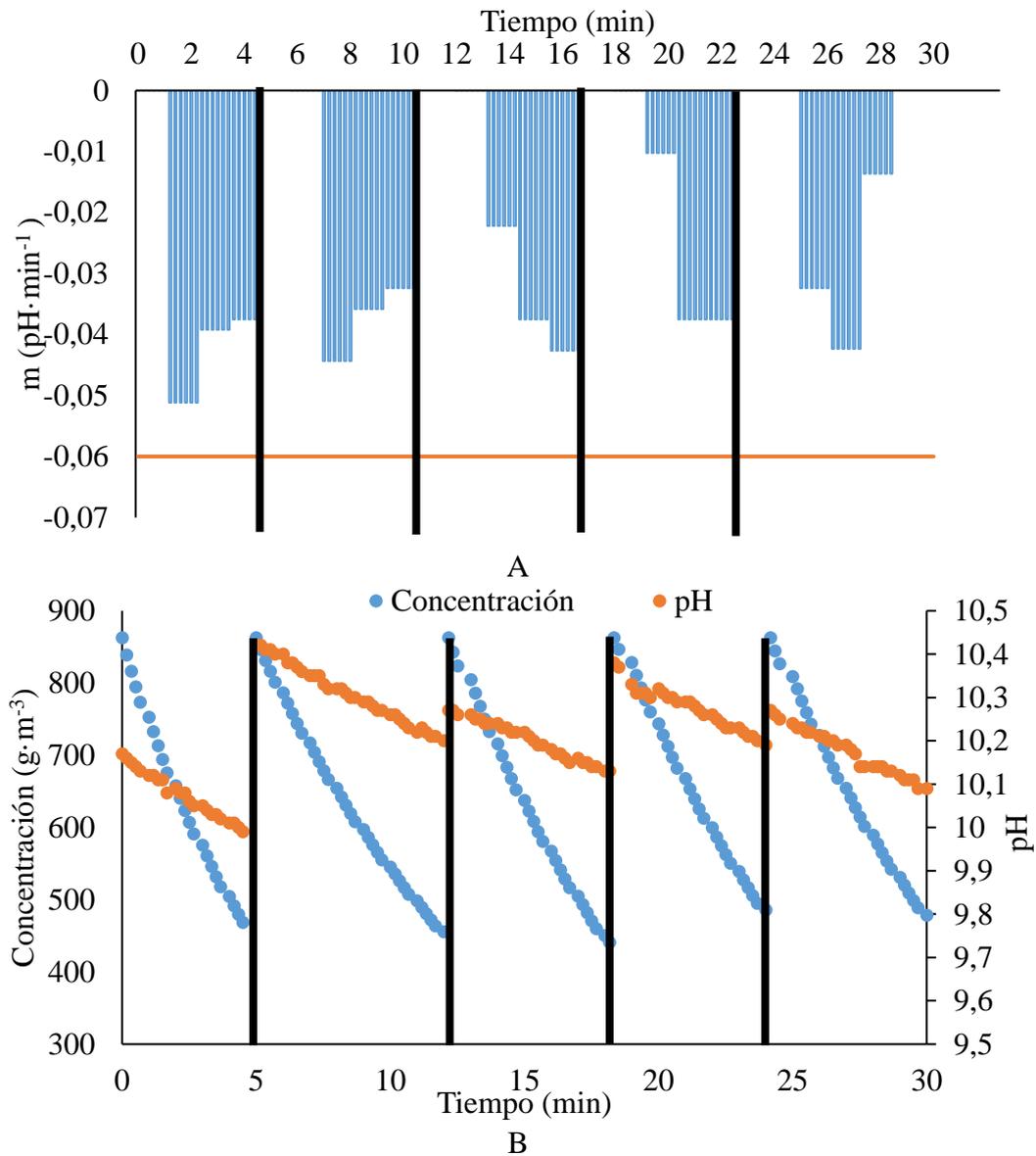


Figura 4.40. Ensayos con $-0.06 \text{ pH}\cdot\text{min}^{-1}$ de pendiente de pH objetivo: A) variación de la pendiente de pH y B) evolución del pH y la concentración de amonio.

Respecto al siguiente valor de la pendiente objetivo, $-0.03 \text{ pH}\cdot\text{min}^{-1}$, los ensayos llevados a cabo fueron más largos y se obtuvieron porcentajes de recuperación mayores. En la Figura 4.41.A se muestra la evolución de las pendientes de pH en 5 ciclos llevados a cabo con esta pendiente objetivo. En este caso, el descenso de la consigna hizo que la duración de los mismos fuera notablemente mayor, aproximadamente 30 minutos por ensayo. Por

este motivo, se recuperaron en cada uno de ellos unos 800 g N-NH₄·m⁻³, finalizando el experimento con una concentración final de alrededor de 100 g N-NH₄·m⁻³ (Figura 4.41.B) Estos resultados muestran que, con este valor como pendiente objetivo, se consigue una mayor recuperación del nitrógeno amoniacal, alrededor del 90%. Los valores medios y desviación típica tanto del tiempo de operación como de la velocidad y la concentración final de estas réplicas se muestran en la Tabla 4.12

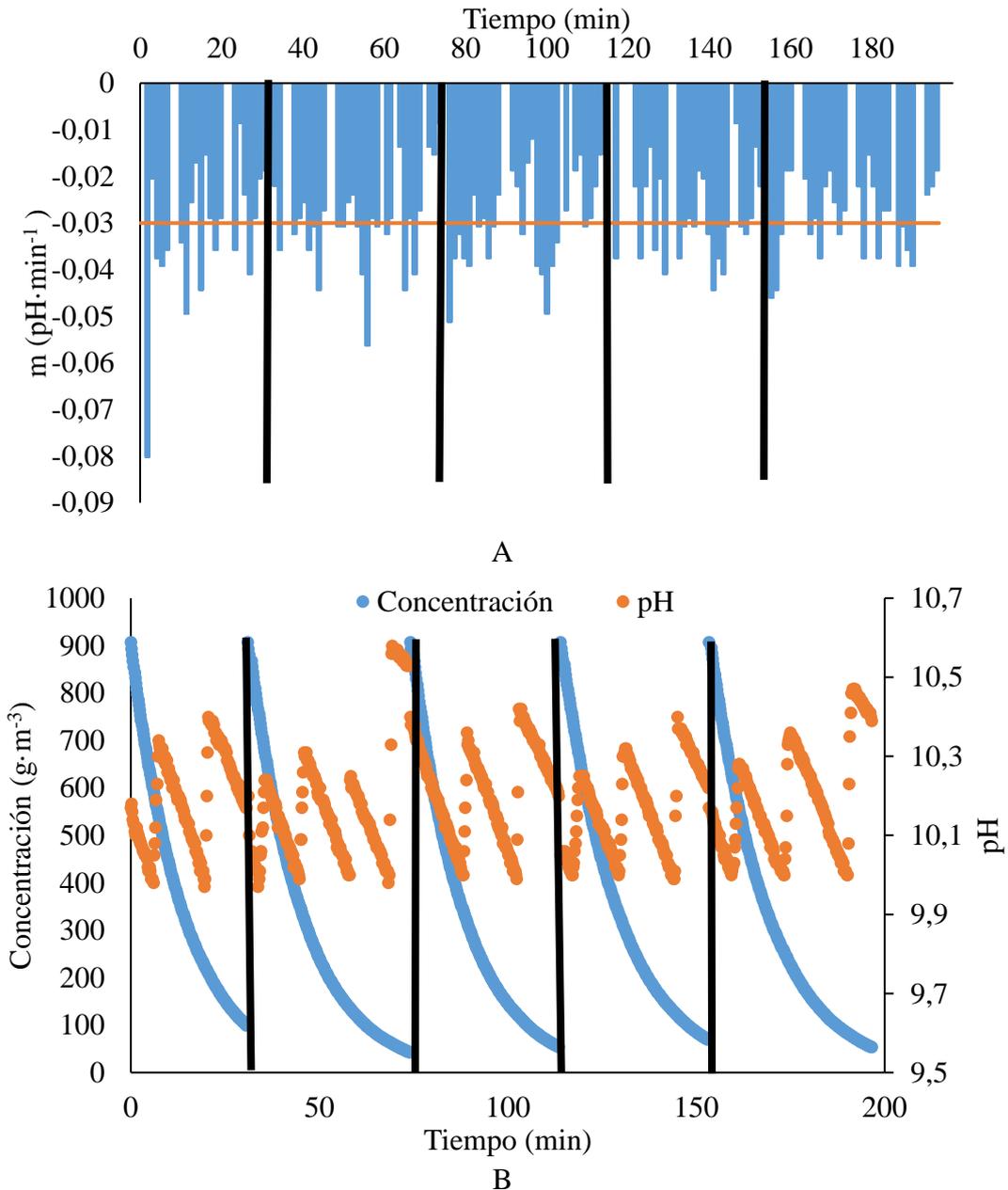


Figura 4.41. Ensayos con $-0.03 \text{ pH}\cdot\text{min}^{-1}$ de pendiente de pH objetivo: A) variación de la pendiente de pH y B) evolución del pH y la concentración.

Por último, se evaluó el funcionamiento del sistema de control con la pendiente objetivo de $-0,015 \text{ pH}\cdot\text{min}^{-1}$. En este caso, se buscaba llegar a concentraciones muy bajas de nitrógeno amoniacal. La Figura 4.42 muestra la evolución de las pendientes de pH (A) y la evolución del pH y de la concentración de amonio (B) en los 5 ciclos evaluados.

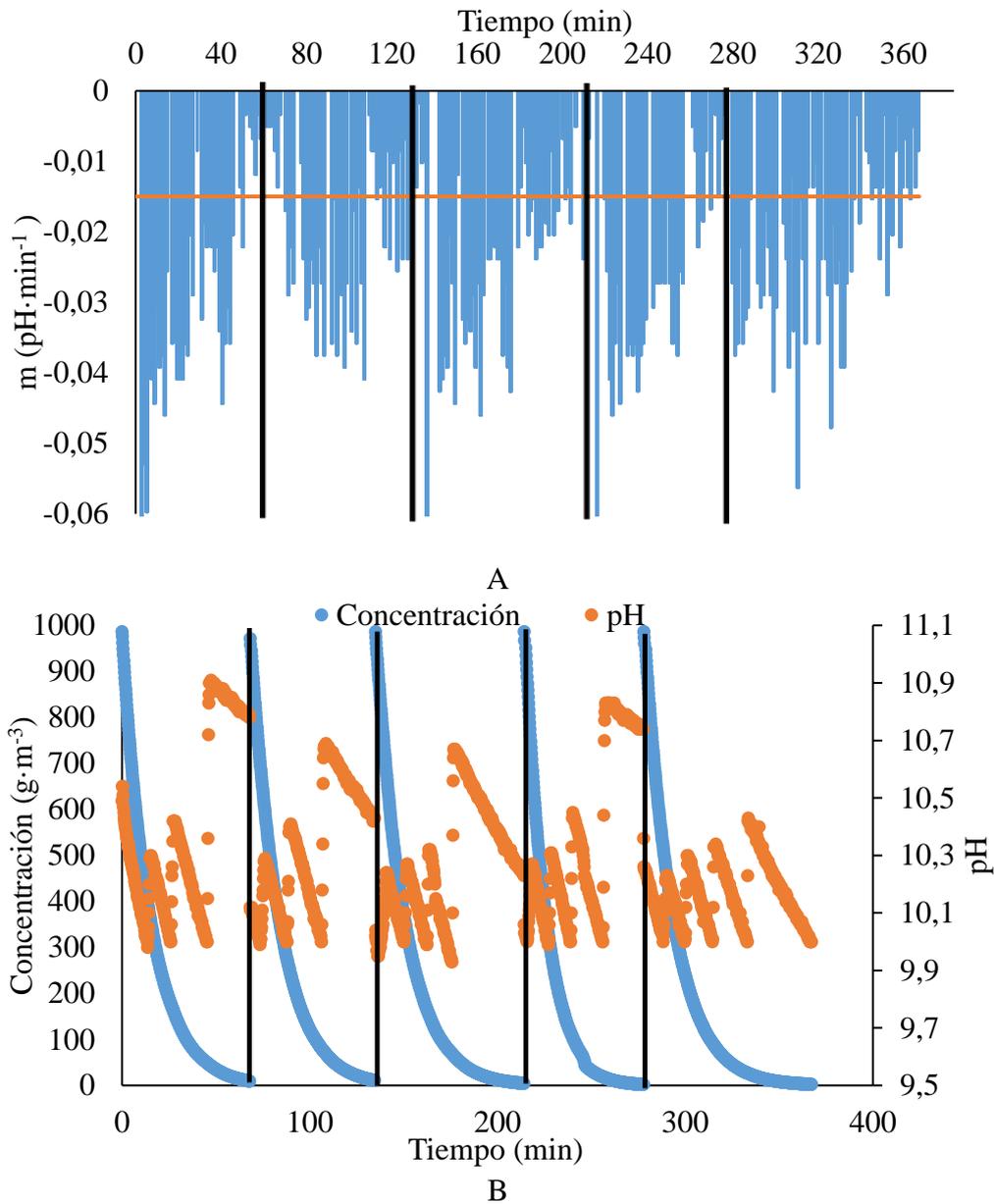


Figura 4.42. Ensayos con $-0.015 \text{ pH}\cdot\text{min}^{-1}$ de pendiente de pH objetivo: A) variación de la pendiente de pH y B) evolución del pH y la concentración de amonio.

Como se puede ver en esta figura, el primer efecto de esta nueva pendiente objetivo fue el de la duración de cada experimento, llegando a algo más de 60 minutos. En este caso

al principio de cada experimento la pendiente de pH está siempre por encima del valor objetivo. Conforme se reduce la concentración de amonio, la cual disminuye muy rápido al principio para finalizar con una concentración próxima a $10 \text{ g N-NH}_4 \cdot \text{m}^{-3}$, disminuye la variación del pH y el valor de la pendiente calculada oscila por encima y por debajo del valor seleccionado. Esto provoca que el sistema de control no detenga el experimento, (tal y como se comentó en el apartado anterior el ciclo se para cuando 4 valores consecutivos de la pendiente son menores que el valor objetivo). Por este motivo el experimento se prolonga hasta esos 60 minutos de duración. Los valores medios y desviación típica tanto del tiempo de operación como de la velocidad y la concentración final de estas cinco réplicas se muestran en la Tabla 4.12.

En la Tabla 4.12 se comparan los resultados promedio obtenidos de concentración final de amonio, duración del experimento y velocidad media de transferencia para las diferentes pendientes estudiadas. La tabla también muestra las desviaciones típicas de estos resultados para los 5 ciclos realizados. En lo relativo a la concentración final, esta es menor cuanto menor es la pendiente seleccionada. El hecho de que la pendiente objetivo sea muy baja implica que el proceso de recuperación se detendrá cuando la variación de pH con el tiempo sea muy pequeña, es decir cuando la velocidad de transferencia de amoníaco sea muy baja y eso se produce para concentraciones de amoníaco bajas. Por ese motivo, cuanto menor es la pendiente menor es la concentración final, mayor es la duración del experimento y menor es la velocidad media de recuperación. Las pequeñas diferencias entre los distintos ciclos para cada una de las pendientes objetivo, las cuales se muestran mediante la desviación estándar, dan validez al sistema de control por la reproducibilidad de los resultados. Las pendientes objetivo seleccionadas han permitido detener el proceso de recuperación a distintas concentraciones lo cual hace del sistema de control una herramienta útil para conseguir el grado de eliminación deseada optimizando la duración de los ciclos. Esta capacidad para detener el proceso a diferentes concentraciones permite adaptar el sistema en función de la cantidad de amonio que se quiera recuperar o del tiempo operacional deseado.

No obstante, a pesar de que la relación entre los valores de pendiente objetivo seleccionados es lineal, una es siempre la mitad que la anterior, la evolución de las concentraciones no es lineal. Todos los ensayos parten de una concentración inicial de

918,9 ± 62,8 g N-NH₄·m⁻³. La aplicación del valor más elevado de pendiente objetivo estudiada (-0,06 pH·min⁻¹), la concentración final promedio es de 458,7 g N-NH₄·m⁻³ mientras que al reducir a la mitad la pendiente objetivo (-0,03 pH·min⁻¹), la concentración se reduce hasta 87,2 g N-NH₄·m⁻³ y, con la pendiente objetivo más pequeña estudiada (-0,015 pH·min⁻¹), la concentración se redujo hasta 14,2 g N-NH₄·m⁻³, es decir, se recuperó un 46,8%, un 90,4% y un 98,6% respectivamente. Estos valores guardan relación inversa con la velocidad de recuperación en cada uno de los tipos de ensayos realizados. Cuanto mayor es el grado de recuperación menor es la velocidad de recuperación media de cada ciclo. La máxima velocidad de recuperación se alcanzó con una pendiente objetivo de -0,06 pH·min⁻¹, obteniéndose un valor de 138,6 g·min⁻¹·m⁻³, lo cual permite alcanzar el 50% de recuperación en 6 minutos.

Tabla 4.12. Valores medios y desviación de la concentración final, tiempo operacional, velocidad de recuperación para cada una de las pendientes y porcentaje de recuperación.

| Pendiente (pH·min⁻¹) | Concentración final (g N-NH₄·m⁻³) | Tiempo operación (min) | Velocidad recuperación (g N·min⁻¹·m⁻³) | % Recuperación |
|--|--|---------------------------------------|---|---------------------------|
| -0,06 | 458,7 ± 28,3 | 6,0 ± 1,3 | 138,6 ± 24 | 46,8 ± 3,3 |
| -0,03 | 87,2 ± 18,7 | 32,6 ± 4,1 | 50,6 ± 6 | 90,4 ± 2,1 |
| -0,015 | 14,2 ± 4,1 | 63,6 ± 7,6 | 31 ± 3,6 | 98,6 ± 0,4 |

Para los casos de -0,03 y -0,015 pH·min⁻¹, la velocidad media de recuperación ha sido 50,6 y 31 g·min⁻¹ respectivamente. Este descenso de la velocidad entre ambas pendientes objetivo ha provocado que, a pesar de duplicar el tiempo de operación, el incremento en la recuperación ha sido de 73 g N-NH₄·m⁻³, lo cual supone un 8,2% del total del nitrógeno amoniacal inicial. Estos resultados ponen de manifiesto la necesidad de un estudio económico previo a la implantación de esta tecnología en una EDAR. En este caso aumentar el porcentaje de recuperación del 90,4 al 98,6% exige duplicar el área de membrana, lo que supondría un aumento muy importante en el coste de la tecnología por kg de N recuperado.

Estos datos muestran que el sistema de control desarrollado permite, en función de la pendiente objetivo seleccionada, detener el proceso en el intervalo de concentraciones de amonio deseado. A la hora de su implantación es necesario realizar tanto una calibración para el caso concreto, como un estudio económico, atendiendo principalmente al coste de membrana y el producto obtenido, con el objetivo de determinar cuál es la concentración óptima de amonio a la que el proceso debería detenerse y cambiar de ciclo. Esto permitirá determinar la relación entre la máxima recuperación de nitrógeno amoniacal en el menor tiempo operacional posible.

Conclusions

5 Conclusions

The conclusions obtained in this thesis about the nitrogen recovery process applying HFMC are classified in four groups according to the four results sections.

Effect of the different operational parameters over the nitrogen recovery process

- Nitrogen recovery efficiency achieved with hollow fibre membrane contactors is near 100% in all the operational conditions studied in this research if the feed solution pH is higher than 8.6.
- Nitrogen recovery rate depends on the membrane surface, feed flow rate and free ammonia concentration, which depends on the pH and the temperature of the feed solution.
- The pH of the feed solution determines how much ammonium nitrogen is as free ammonia, so the higher the pH, the higher the nitrogen recovery rate.
- The higher the feed flow rate the higher the nitrogen recovery rate until the turbulence inside the contactor removes the boundary layer resistance. Once this resistance is negligible, a higher feed flow rate does not increase the recovery rate, it remains constant.
- The feed solution characteristics such as ammonium concentration, pH and carbonate alkalinity determine the reagents requirements to increase and maintain the pH.
- The maximum ammonia sulphate solution richness obtained is 4%N being the sulphuric acid the limiting factor. If the acid concentration is higher, the wetting appears reducing the membrane hydrophobicity and the richness and quality of the ammonia sulphate solution obtained.
- Membrane crystallization appears as a promising alternative for nitrogen recovery, but further research is needed in terms of its scale-up or the membrane fouling in a long-term application.

Nitrogen recovery process modelling

- A mathematical model able to simulate the evolution of ammonia nitrogen concentration and pH has been developed and calibrated in this thesis. The model considers the free ammonia stripping across the membrane as a kinetic governed process and the acid-base reactions as equilibrium governed processes.
- The model developed is able to reproduce the ammonia and pH evolution accurately ($R^2 > 0,98$) regardless the different operational conditions.
- Mass transfer coefficient only depends on the feed flow rate. Feed flow rate determines the turbulence which define the boundary layer resistance. The maximum mass transfer coefficient was $2,4 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Economic analysis of nitrogen recovery process

- The specific costs of implantation and operation of hollow fibre membrane contactor plant for nitrogen recovery at the Carraixet WWTP are estimated to be $0,0095 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ of influent wastewater, with reagents (57,2%) and membrane surface (37,3%) composing 94,5% of the total costs.
- Taking into account that the specific cost of wastewater treatment in Comunidad Valenciana (Spain) is $0,35 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$, the cost of HFMC plant implantation and operation represents a rise of 2,7%.
- The implantation of this technology creates a benefit of $0,009 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ WWinflow due to the ammonia sulphate sales and the energy savings in the nitrification.
- The implantation of this technology would produce a reduction of 8,28 ton CO_2 -eq per day. 4,97 ton CO_2 -eq per day due to the reduced N_2O emissions and energy consumption and 3,3 ton CO_2 -eq per day because of the AmS production without the application of Haber-Bosch.

Control system

- The control system uses the pH slopes as an indicator of the ammonia transfer rate across the membrane or, in other words, the ammonia concentration remaining in the feed tank.

- The continuous operation of the HFMC is based on cycles which have three steps: filling the feed tank, operation until reaching the set point of the pH slope and emptying.
- Different nitrogen recovery efficiencies can be obtained according to the pH slope set point. The lower the pH set point, the higher the nitrogen recovery efficiency but also the operational time required.

Desarrollos futuros

6 *Desarrollos futuros*

En esta tesis se ha presentado un estudio de la tecnología de contactores de membrana para la recuperación de nitrógeno amoniacal a partir del sobrenadante de un digestor anaerobio. En vista de los resultados obtenidos en este trabajo, se abren nuevas líneas de investigación las cuales podrían proporcionar más información acerca del potencial de esta tecnología. En líneas generales, estas nuevas líneas de investigación se centran en la implantación de la tecnología a mayor escala (escala industrial) y el estudio del comportamiento de las membranas a largo plazo. De forma más concreta, algunas de ellas serían las siguientes:

- La operación a escala industrial de esta tecnología a fin de estudiar el efecto del escalado sobre el funcionamiento de la tecnología.
- Un estudio amplio del proceso de *wetting* tanto en relación con la concentración de ácido, buscando incrementar la concentración de la disolución del sulfato de amonio, como con la operación a largo plazo y su efecto sobre la hidrofobicidad de la membrana.
- Incorporación del modelo desarrollado en un simulador de la EDAR para estudiar el efecto de esta tecnología en la totalidad de la instalación. Esto permitiría no solo estimar la cantidad de sulfato de amonio recuperado, sino una mayor optimización de la depuradora teniendo en cuenta el efecto que los contactores tienen sobre la carga de nitrógeno del reactor o del consumo energético.
- Realizar un análisis de ciclo de vida de la instalación. En esta tesis se han tratado los aspectos más importantes de la aplicación de esta tecnología sobre la huella de carbono, pero un estudio más completo es necesario a fin de conocer de una forma más concreta los impactos ambientales positivos que la aplicación de esta tecnología provoca.
- Unificar el análisis económico con el modelo buscando crear una plataforma de soporte a la decisión como herramienta para determinar, en función de la corriente a tratar, los costes para las diferentes condiciones operacionales y los resultados de tratamiento esperado a fin de obtener las condiciones óptimas de tratamiento.
- La aplicación de este sistema de control a una mayor escala y su calibración. Un mayor volumen de tratamiento reducirá la variación del pH durante el proceso por

lo que será necesario ajustar los valores de pendiente objetivo para detener el proceso en la concentración de amonio deseada.

Bibliografía

7 Bibliografia

- Abma, W.R., Schultz, C.E., Mulder, J.W., van der Star, W.R.L., Strous, M., Tokutomi, T., van Loosdrecht, M.C.M., 2007. Full-scale granular sludge Anammox process, in: *Water Science and Technology*. IWA Publishing, pp. 27–33. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.238>
- Abusam, A., Keesman, K.J., 1999. Effect of number of CSTR's on the modelling of oxidation ditches: steady state and dynamic analysis. *Med. Fac. Landbou. Univ. Gent* 65, 91–94.
- Agrahari, G.K., Shukla, S.K., Verma, N., Bhattacharya, P.K., 2011. Model prediction and experimental studies on the removal of dissolved NH₃ from water applying hollow fiber membrane contactor. *J. Memb. Sci.* 390–391, 164–174. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.11.033>
- Aguado, D., Barat, R., Bouzas, A., Seco, A., Ferrer, J., 2019. P-recovery in a pilot-scale struvite crystallisation reactor for source separated urine systems using seawater and magnesium chloride as magnesium sources. *Sci. Total Environ.* 672, 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.485>
- Alitalo, A., Kyrö, A., Aura, E., 2012. Ammonia Stripping of Biologically Treated Liquid Manure. *J. Environ. Qual.* 41, 273–280. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0286>
- Allison, J., S. Brown, D., J. Novo-Gradac, K., 1991. MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: Version 3. 0 user's manual. GA US Environ. Prot. Agency.
- Amaral, M.C.S., Magalhaes, N.C., Moravia, W.G., Ferreira, C.D., 2016. Ammonia recovery from landfill leachate using hydrophobic membrane contactors. *Water Sci. Technol.* 74, 2177–2184. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.375>
- American Public Health Association, 1995. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th editi. ed.
- Argus Media Group, 2018. Sulphuric Acid. *Arg. Publ.* 1–11.

- Ashrafizadeh, S.N., Khorasani, Z., 2010. Ammonia removal from aqueous solutions using hollow-fiber membrane contactors. *Chem. Eng. J.* 162, 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.036>
- Astals, S., Ariso, M., Galí, A., Mata-Alvarez, J., 2011. Co-digestion of pig manure and glycerine: Experimental and modelling study. *J. Environ. Manage.* 92, 1091–1096. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.014>
- Awad, A.M., Jalab, R., Minier-Matar, J., Adham, S., Nasser, M.S., Judd, S.J., 2019. The status of forward osmosis technology implementation. *Desalination* 461, 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.03.013>
- Barat, R., Serralta, J., Ruano, M. V, Jimenez, E., Seco, A., Ferrer, J., 2013. Biological Nutrient Removal Model N° 2 (BNRM2): A general model for Wastewater Treatment Plants Introduction Model description Results and discussion. *Water Sci. Technol.* 67, 1481–1489. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.004>
- Batstone, D.J., Hülsen, T., Mehta, C.M., Keller, J., 2015. Platforms for energy and nutrient recovery from domestic wastewater: A review. *Chemosphere* 140, 2–11. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.021>
- Bavarella, S., Brookes, A., Moore, A., Vale, P., Di Profio, G., Curcio, E., Hart, P., Pidou, M., McAdam, E.J., 2020. Chemically reactive membrane crystallisation reactor for CO₂–NH₃ absorption and ammonium bicarbonate crystallisation: Kinetics of heterogeneous crystal growth. *J. Memb. Sci.* 599, 117682. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117682>
- Bayrakdar, A., Sürmeli, R.Ö., Çalli, B., 2017. Dry anaerobic digestion of chicken manure coupled with membrane separation of ammonia. *Bioresour. Technol.* 244, 816–823. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.047>
- Beckinghausen, A., Odlare, M., Thorin, E., Schwede, S., 2020. From removal to recovery: An evaluation of nitrogen recovery techniques from wastewater. *Appl. Energy* 263, 114616. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114616>

- Bernal, E.E.L., Alcaraz, A., Casas, S., Valderrama, C., Cortina, J.L., 2016. Trace ammonium removal by liquid–liquid membrane contactors as water polishing step of water electrolysis for hydrogen production from a wastewater treatment plant effluent. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91, 2983–2993. <https://doi.org/10.1002/jctb.4923>
- Boehler, M.A., Heisele, A., Seyfried, A., Grömping, M., Siegrist, H., 2015. (NH₄)₂SO₄ recovery from liquid side streams. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 7295–7305. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3392-8>
- Boudart, M., 1981. Kinetics and Mechanism of Ammonia Synthesis. *Catal. Rev.* 23, 1–15. <https://doi.org/10.1080/03602458108068066>
- Bouzas, A., Martí, N., Grau, S., Barat, R., Mangin, D., Pastor, L., 2019. Implementation of a global P-recovery system in urban wastewater treatment plants. *J. Clean. Prod.* <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.126>
- Britton, A., Koch, F.A., Mavinic, D.S., Adnan, A., Oldham, W.K., Udala, B., 2015. Pilot-scale struvite recovery from anaerobic digester supernatant at an enhanced biological phosphorus removal wastewater treatment plant. <http://dx.doi.org/10.1139/s04-059>.
- Carrera, J., Baeza, J.A., Vicent, T., Lafuente, J., 2003. Biological nitrogen removal of high-strength ammonium industrial wastewater with two-sludge system. *Water Res.* 37, 4211–4221. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00338-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00338-5)
- Chamchoi, N., Nitorisavut, S., Schmidt, J.E., 2008. Inactivation of ANAMMOX communities under concurrent operation of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) and denitrification. *Bioresour. Technol.* 99, 3331–3336. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.029>
- Charcosset, C., Kieffer, R., Mangin, D., Puel, F., 2010. Coupling between membrane processes and crystallization operations (Industrial and Engineering Chemistry Research (5492)). *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 12332. <https://doi.org/10.1021/ie102141t>

- Cherkasov, N., Ibadon, A.O., Fitzpatrick, P., 2015. A review of the existing and alternative methods for greener nitrogen fixation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.02.004>
- Coker, D.T., Freeman, B.D., Fleming, G.K., 1998. Modeling multicomponent gas separation using hollow-fiber membrane contactors. *AIChE J.* 44, 1289–1302. <https://doi.org/10.1002/aic.690440607>
- Cordell, D., Drangert, J.O., White, S., 2009. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Glob. Environ. Chang.* 19, 292–305. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009>
- Crawford, G; Sandino, J., 2010. *Energy Efficiency in Wastewater Treatment in North America: A Compendium of Best Practices and Case Studies of Novel Approaches.*
- Daguerre-Martini, S., Vanotti, M.B.B., Rodriguez-Pastor, M., Rosal, A., Moral, R., 2018. Nitrogen recovery from wastewater using gas-permeable membranes: Impact of inorganic carbon content and natural organic matter. *Water Res.* 137, 201–210. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.013>
- Darestani, M., Haigh, V., Couperthwaite, S.J., Millar, G.J., Nghiem, L.D., 2017. Hollow fibre membrane contactors for ammonia recovery: Current status and future developments. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 1349–1359. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.016>
- Davey, C.J., Hermassi, M., Allard, E., Amine, M., Sweet, N., Gaité, T.S., McLeod, A., McAdam, E.J., 2020. Integrating crystallisation into transmembrane chemical absorption: Process intensification for ammonia separation from anaerobic digestate. *J. Memb. Sci.* 611, 118236. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118236>
- Desloover, J., Woldeyohannis, A.A., Verstraete, W., Boon, N., Rabaey, K., 2012. Electrochemical Resource Recovery from Digestate to Prevent Ammonia Toxicity during Anaerobic Digestion. *Environ. Sci. Technol.* 46, 12209–12216. <https://doi.org/10.1021/es3028154>

- dos Santos, H.A.P., de Castilhos Júnior, A.B., Nadaleti, W.C., Lourenço, V.A., 2020. Ammonia recovery from air stripping process applied to landfill leachate treatment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27, 45108–45120. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10397-9>
- Drioli, E., Di Profio, G., Curcio, E., 2012. Progress in membrane crystallization. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 1, 178–182. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2012.03.005>
- Dube, P.J.J., Vanotti, M.B.B., Szogi, A.A.A., García-González, M.C.C., 2016. Enhancing recovery of ammonia from swine manure anaerobic digester effluent using gas-permeable membrane technology. *Waste Manag.* 49, 372–377. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.011>
- Durán, F., Robles, Á., Giménez, J.B., Ferrer, J., Ribes, J., Serralta, J., 2020. Modeling the anaerobic treatment of sulfate-rich urban wastewater: Application to AnMBR technology. *Water Res.* 184. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116133>
- EPSAR, 2019. Entidad Pública de Saneamiento de Aguas Residuales de la Comunidad Valenciana: Memoria de Gestión.
- Estay, H., Troncoso, E., Ruby-Figueroa, R., Romero, J., 2018. Assessment of industrial modules to design a GFMA process for cyanide recovery based on a phenomenological model. *Processes* 6. <https://doi.org/10.3390/pr6040034>
- Farkaš, A., Rožić, M., Barbarić-Mikočević, Ž., 2005. Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. *J. Hazard. Mater.* 117, 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.05.035>
- Fernández-Arévalo, T., Lizarralde, I., Fdz-Polanco, F., Pérez-Elvira, S.I., Garrido, J.M., Puig, S., Poch, M., Grau, P., Ayesa, E., 2017. Quantitative assessment of energy and resource recovery in wastewater treatment plants based on plant-wide simulations. *Water Res.* 118, 272–288. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.001>
- Ferrer, J., Seco, A., 2003. *Tratamientos Biológicos de Aguas residuales.*
- Ferrer, J., Seco, A., Serralta, J., Ribes, J., Manga, J., Asensi, E., Morenilla, J.J., Llavador,

- F., 2008. DESASS: A software tool for designing, simulating and optimising WFFerrer, J., Seco, A., Serralta, J., Ribes, J., Manga, J., Asensi, E., Morenilla, J.J., Llavador, F., 2008. DESASS: A software tool for designing, simulating and optimising WWTPs. *Environ. M. Environ. Model. Softw.* 23, 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2007.04.005>
- Fillingham, M., VanderZaag, A., Singh, J., Burt, S., Crolla, A., Kinsley, C., MacDonald, J.D., 2017. Characterizing the Performance of Gas-Permeable Membranes as an Ammonia Recovery Strategy from Anaerobically Digested Dairy Manure. *Membranes (Basel)*. 7, 59. <https://doi.org/10.3390/membranes7040059>
- Foley, J., de Haas, D., Hartley, K., Lant, P., 2010. Comprehensive life cycle inventories of alternative wastewater treatment systems. *Water Res.* 44, 1654–1666. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.11.031>
- Garcia-González, M.C., Vanotti, M.B., 2015. Recovery of ammonia from swine manure using gas-permeable membranes: Effect of waste strength and pH. *Waste Manag.* 38, 455–461. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.021>
- Goel, S., Kansal, A., 2020. Phosphorous recovery from septic tank liquor: Optimal conditions and effect of tapered velocity gradient. *J. Clean. Prod.* 275. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124056>
- González-Camejo, J., Barat, R., Ruano, M. V, Seco, A., Ferrer, J., 2018. Outdoor flat-panel membrane photobioreactor to treat the effluent of an anaerobic membrane bioreactor. Influence of operating, design, and environmental conditions. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.259>
- Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A., Armijos, C., Cortina, J.L., 2015. Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite. *Chem. Eng. J.* 271, 204–213. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.003>
- Guedes, P., Couto, N., Ottosen, L.M., Ribeiro, A.B., 2014. Phosphorus recovery from sewage sludge ash through an electrodialytic process. *Waste Manag.* 34, 886–892.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.02.021>

Guštin, S., Marinšek-Logar, R., 2011. Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent. *Process Saf. Environ. Prot.* 89, 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2010.11.001>

Hancock, N.T., Xu, P., Roby, M.J., Gomez, J.D., Cath, T.Y., 2013. Towards direct potable reuse with forward osmosis: Technical assessment of long-term process performance at the pilot scale. *J. Memb. Sci.* 445, 34–46. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.056>

Hellinga, C., Schellen, A.A.J.C., Mulder, J.W., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., 1998. The sharon process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Sci. Technol.* 37, 135–142. <https://doi.org/10.2166/wst.1998.0350>

Hernández, M., Rodríguez, M., 2013. Hydrogen production by anaerobic digestion of pig manure: Effect of operating conditions. *Renew. Energy* 53, 187–192. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.11.024>

Hidalgo, D., Sanz-Bedate, S., Martín-Marroquín, J.M., Castro, J., Antolín, G., 2019. Selective separation of CH₄ and CO₂ using membrane contactors. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.073>

Holloway, R.W., Childress, A.E., Dennett, K.E., Cath, T.Y., 2007. Forward osmosis for concentration of anaerobic digester centrate. *Water Res.* 41, 4005–4014. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.054>

Huang, J., Kankanamge, N.R., Chow, C., Welsh, D.T., Li, T., Teasdale, P.R., 2018. Removing ammonium from water and wastewater using cost-effective adsorbents: A review. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.09.009>

Huang, W., 2007. Impact of Rising Natural Gas Prices on U . S . Ammonia Supply. Management WRS-0702, WRS-0702.

Huang, W., Zhao, Z., Yuan, T., Lei, Z., Cai, W., Li, H., Zhang, Z., 2016. Effective

ammonia recovery from swine excreta through dry anaerobic digestion followed by ammonia stripping at high total solids content. *Biomass and Bioenergy* 90, 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.04.003>

Huang, X., Guida, S., Jefferson, B., Soares, A., 2020. Economic evaluation of ion-exchange processes for nutrient removal and recovery from municipal wastewater. *npj Clean Water* 3. <https://doi.org/10.1038/s41545-020-0054-x>

IPCC, 2001. *Climate Change 2001: The Scientific Basis* .

Ippersiel, D., Mondor, M., Lamarche, F., Tremblay, F., Dubreuil, J., Masse, L., 2012. Nitrogen potential recovery and concentration of ammonia from swine manure using electro dialysis coupled with air stripping. *J. Environ. Manage.* 95, S165–S169. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.026>

Jenicek, P., Bartacek, J., Kutil, J., Zabranska, J., Dohanyos, M., 2012. Potentials and limits of anaerobic digestion of sewage sludge: Energy self-sufficient municipal wastewater treatment plant? <https://doi.org/10.2166/wst.2012.317>

Kampschreur, M.J., Temmink, H., Kleerebezem, R., Jetten, M.S.M., van Loosdrecht, M.C.M., 2009. Nitrous oxide emission during wastewater treatment. *Water Res.* 43, 4093–4103. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.001>

Kampschreur, M.J., van der Star, W.R.L., Wielders, H.A., Mulder, J.W., Jetten, M.S.M., van Loosdrecht, M.C.M., 2008. Dynamics of nitric oxide and nitrous oxide emission during full-scale reject water treatment. *Water Res.* 42, 812–826. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.022>

Kartohardjono, S., Iwan Fermi, M., Yuliusman, Y., Elkardiana, K., Putra Sangaji, A., Maghfirwan Ramadhan, A., 2015. The Removal of Dissolved Ammonia from Wastewater through a Polypropylene Hollow Fiber Membrane Contactor. *Int. J. Technol.* 6, 1146. <https://doi.org/10.14716/ijtech.v6i7.1845>

Kehrein, P., Van Loosdrecht, M., Osseweijer, P., Garfí, M., Dewulf, J., Posada, J., 2020. A critical review of resource recovery from municipal wastewater treatment plants-

market supply potentials, technologies and bottlenecks. *Environ. Sci. Water Res. Technol* 6, 910. <https://doi.org/10.1039/c9ew00905a>

Kuntke, P., Sleutels, T.H.J.A., Rodríguez Arredondo, & M., Georg, & S., Barbosa, S.G., Ter Heijne, & A., Hubertus, & Hamelers, V.M., Buisman, C.J.N., 2018. (Bio)electrochemical ammonia recovery: progress and perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 102, 3865–3878. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8888-6>

Kuntke, P., Sleutels, T.H.J.A., Saakes, M., Buisman, C.J.N., 2014. Hydrogen production and ammonium recovery from urine by a Microbial Electrolysis Cell. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.089>

Kuntke, P., Śmiech, K.M., Bruning, H., Zeeman, G., Saakes, M., Sleutels, T.H.J.A., Hamelers, H.V.M., Buisman, C.J.N., 2012. Ammonium recovery and energy production from urine by a microbial fuel cell. *Water Res.* 46, 2627–2636. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.02.025>

Kwh price 2020 in Spain: tariffs and companies [WWW Document], 2020. URL <https://companiadeluz.es/info/tarifas/precio-kwh> (accessed 4.20.20).

Lackner, S., Gilbert, E.M., Vlaeminck, S.E., Joss, A., Horn, H., van Loosdrecht, M.C.M., 2014. Full-scale partial nitrification/anammox experiences - An application survey. *Water Res.* 55, 292–303. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.032>

Larsen, T.A., Gujer, W., 1996. Separate management of anthropogenic nutrient solutions (human urine). *Water Sci. Technol.* 34, 87–94. <https://doi.org/10.2166/wst.1996.0420>

Lauterböck, B., Nikolausz, M., Lv, Z., Baumgartner, M., Liebhard, G., Fuchs, W., 2014. Improvement of anaerobic digestion performance by continuous nitrogen removal with a membrane contactor treating a substrate rich in ammonia and sulfide. *Bioresour. Technol.* 158, 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.012>

Law, K.P., Pagilla, K.R., 2019. Reclaimed phosphorus commodity reserve from water

- resource recovery facilities—A strategic regional concept towards phosphorus recovery. *Resour. Conserv. Recycl.* 150, 104429. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104429>
- Lei, X, Sugiura, N., Feng, C., Maekawa, T., 2007. Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification. *J. Hazard. Mater.* 145, 391–397. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.027>
- Lei, Xiaohui, Sugiura, N., Feng, C., Maekawa, T., 2007. Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification. *J. Hazard. Mater.* 145, 391–397. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.027>
- Li, K., Kong, J., Tan, X., 2000. Design of hollow fibre membrane modules for soluble gas removal. *Chem. Eng. Sci.* 55, 5579–5588. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00193-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00193-7)
- Li, S., Kim, Y., Phuntsho, S., Chekli, L., Shon, H.K., Leiknes, T.O., Ghaffour, N., 2017. Methane production in an anaerobic osmotic membrane bioreactor using forward osmosis: Effect of reverse salt flux. *Bioresour. Technol.* 239, 285–293. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.044>
- Licon Bernal, E.E., Maya, C., Valderrama, C., Cortina, J.L., 2016. Valorization of ammonia concentrates from treated urban wastewater using liquid–liquid membrane contactors. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.094>
- Liu, H., Wang, J., 2016. Separation of ammonia from radioactive wastewater by hydrophobic membrane contactor. *Prog. Nucl. Energy* 86, 97–102. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2015.10.011>
- Lizarralde, I., Fern Andez-Ar Evalo, T., Manas, A., Ayesa, E., Grau, P., 2019. Model-based optimization of phosphorus management strategies in Sur WWTP, Madrid. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.056>
- LMC Interntational Ltd, 2019. Raw material prices Co-product values Processing costs.
- Lubensky, J., Ellersdorfer, M., Stocker, K., 2019. Ammonium recovery from model

- solutions and sludge liquor with a combined ion exchange and air stripping process. *J. Water Process Eng.* 32, 100909. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100909>
- Luis López Bellido, 2009. *Guía práctica de la fertilización racional de los cultivos de España*.
- Luther, A.K., Desloover, J., Fennell, D.E., Rabaey, K., 2015. Electrochemically driven extraction and recovery of ammonia from human urine. *Water Res.* 87, 367–377. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.041>
- Martí, N., Barat, R., Seco, A., Pastor, L., Bouzas, A., 2017. Sludge management modeling to enhance P-recovery as struvite in wastewater treatment plants. *J. Environ. Manage.* 196, 340–346. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.074>
- McCarty, P.L., Bae, J., Kim, J., 2011. Domestic wastewater treatment as a net energy producer-can this be achieved? *Environ. Sci. Technol.* 45, 7100–7106. <https://doi.org/10.1021/es2014264>
- McLeod, A., Buzatu, P., Autin, O., Jefferson, B., McAdam, E., 2015. Controlling shell-side crystal nucleation in a gas-liquid membrane contactor for simultaneous ammonium bicarbonate recovery and biogas upgrading. *J. Memb. Sci.* 473, 146–156. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.07.063>
- Ministerio Transición Ecológica, 2018. *Guía Para Cálculo De La Huella De Carbono Y Para La Elaboración De Un Plan De Mejora De Una Organización*.
- Moñino, P., Aguado, D., Barat, R., Jiménez, E., Giménez, J.B., Seco, A., Ferrer, J., 2017. A new strategy to maximize organic matter valorization in municipalities: Combination of urban wastewater with kitchen food waste and its treatment with AnMBR technology. *Waste Manag.* 62, 274–289. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.006>
- Moosbrugger, R.E., Wentzel, M.C., Ekama, G.A., Marais, G. v. R., 1993. A 5 pH Point Titration Method for Determining the Carbonate and SCFA Weak Acid/Bases in Anaerobic Systems. *Water Sci. Technol.* 28, 237–245.

<https://doi.org/10.2166/wst.1993.0112>

Morales, N., Boehler, M., Buettner, S., Liebi, C., Siegrist, H., 2013. Recovery of N and P from Urine by Struvite Precipitation Followed by Combined Stripping with Digester Sludge Liquid at Full Scale. *Water* 5, 1262–1278. <https://doi.org/10.3390/w5031262>

Mosadegh-Sedghi, S., Rodrigue, D., Brisson, J., Iliuta, M.C., 2014. Wetting phenomenon in membrane contactors - Causes and prevention. *J. Memb. Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.055>

Mulder, A., van de Graaf, A.A., Robertson, L.A., Kuenen, J.G., 1995. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiol. Ecol.* 16, 177–183. [https://doi.org/10.1016/0168-6496\(94\)00081-7](https://doi.org/10.1016/0168-6496(94)00081-7)

Mulder, J.W., Duin, J.O.J., Goverde, J., Poiesz, W.G., van Veldhuizen, H.M., van Kempen, R., Roeleveld, P., 2014. Full-Scale Experience with the Sharon Process through the Eyes of the Operators. *Proc. Water Environ. Fed.* 2006, 5256–5270. <https://doi.org/10.2175/193864706783763444>

Nagy, J., Kaljunen, J., Toth, A.J., 2019. Nitrogen recovery from wastewater and human urine with hydrophobic gas separation membrane: experiments and modelling. *Chem. Pap.* 73, 1903–1915. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00740-x>

National Parks of Lake Superior Foundation, 2010. Sodium Hydroxide (NaOH) Practically Study. Seattle.

Nguyen, N.C., Chen, S.-S., Yang, H.-Y., Hau, N.T., 2013. Application of forward osmosis on dewatering of high nutrient sludge. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.028>

Ni, S.-Q., Zhang, J., 2013. Anaerobic Ammonium Oxidation: From Laboratory to Full-Scale Application. *Biomed Res. Int.* 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/469360>

Norddahl, B., Horn, V.G., Larsson, M., Du Preez, J.H., Christensen, K., 2006. A membrane contactor for ammonia stripping, pilot scale experience and modeling.

Desalination 199, 172–174. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.037>

Noriega-Hevia, G., Serralta, J., Borrás, L., Seco, A., Ferrer, J., 2020. Nitrogen recovery using a membrane contactor: Modelling nitrogen and pH evolution. *J. Environ. Chem. Eng.* 8. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103880>

Nosratinia, F., Ghadiri, M., Ghahremani, H., 2014. Mathematical modeling and numerical simulation of ammonia removal from wastewaters using membrane contactors. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 2958–2963. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.065>

Parlamento Europeo, 2020a. Gestión de residuos en la UE: hechos y cifras (Infografía) [WWW Document]. URL <https://www.europarl.europa.eu/news/es/headlines/society/20180328STO00751/gestion-de-residuos-en-la-ue-hechos-y-cifras-infografia> (accessed 1.19.21).

Parlamento Europeo, 2020b. Economía circular: definición, importancia y beneficios [WWW Document]. URL <https://www.europarl.europa.eu/news/es/headlines/economy/20151201STO05603/economia-circular-definicion-importancia-y-beneficios> (accessed 1.19.21).

Patel, A., Mungray, A.A., Mungray, A.K., 2020. Technologies for the recovery of nutrients, water and energy from human urine: A review. *Chemosphere.* <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127372>

Puyol, D., Batstone, D.J., Hülsen, T., Astals, S., Peces, M., Krömer, J.O., 2016. Resource Recovery from Wastewater by Biological Technologies: Opportunities, Challenges, and Prospects. *Front. Microbiol.* 7, 2106. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.02106>

Qian, F., Wang, J., Shen, Y., Wang, Y., Wang, S., Chen, X., 2017. Achieving high performance completely autotrophic nitrogen removal in a continuous granular sludge reactor. *Biochem. Eng. J.* 118, 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.11.017>

Qin, M., Molitor, H., Brazil, B., Novak, J.T., He, Z., 2016. Recovery of nitrogen and water from landfill leachate by a microbial electrolysis cell–forward osmosis system.

- Bioresour. Technol. 200, 485–492. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.066>
- Qu, D., Sun, D., Wang, H., Yun, Y., 2013. Experimental study of ammonia removal from water by modified direct contact membrane distillation. *Desalination* 326, 135–140. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.07.021>
- Razon, L.F., 2014. Life cycle analysis of an alternative to the haber-bosch process: Non-renewable energy usage and global warming potential of liquid ammonia from cyanobacteria. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 33, 618–624. <https://doi.org/10.1002/ep.11817>
- Rezaei, M., Warsinger, D.M., Lienhard V, J.H., Duke, M.C., Matsuura, T., Samhaber, W.M., 2018. Wetting phenomena in membrane distillation: Mechanisms, reversal, and prevention. *Water Res.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.058>
- Richter, L., Wichern, M., Grömping, M., Robecke, U., Haberkamp, J., 2019. Nitrogen Recovery from Process Water of Digested Sludge Dewatering with Membrane Contactors, in: 3rd IWA Resource Recovery Conference. Venize, pp. 13–14.
- Robles, Á., Aguado, D., Barat, R., Borrás, L., Bouzas, A., Giménez, J.B., Martí, N., Ribes, J., Ruano, M.V., Serralta, J., Ferrer, J., Seco, A., 2020. New frontiers from removal to recycling of nitrogen and phosphorus from wastewater in the Circular Economy. *Bioresour. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122673>
- Roldán, M., Bouzas, A., Seco, A., Mena, E., Mayor, Barat, R., 2020. An integral approach to sludge handling in a WWTP operated for EBPR aiming phosphorus recovery: Simulation of alternatives, LCA and LCC analyses. *Water Res.* 175. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115647>
- Rongwong, W., Goh, K., 2020. Resource recovery from industrial wastewaters by hydrophobic membrane contactors: A review. *J. Environ. Chem. Eng.* 8, 104242. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104242>
- Rothrock, M.J., Szögi, A.A., Vanotti, M.B., 2013. Recovery of ammonia from poultry litter using flat gas permeable membranes. *Waste Manag.* 33, 1531–1538.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.03.011>

Ruscalleda Beylier, M., Balaguer, M.D., Colprim, J., Pellicer-Nàcher, C., Ni, B.J., Smets, B.F., Sun, S.P., Wang, R.C., 2011. Biological Nitrogen Removal from Domestic Wastewater, in: *Comprehensive Biotechnology*, Second Edition. Elsevier B.V., pp. 329–340. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-088504-9.00533-X>

Salem, S., Berends, D.H.J.G., van der Roest, H.F., van der Kuij, R.J., van Loosdrecht, M.C.M., 2004. Full-scale application of the BABE® technology. *Water Sci. Technol.* 50, 87–96. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0423>

Sancho, I., Licon, E., Valderrama, C., De Arespachoga, N., López-Palau, S., Cortina, J.L., 2017. Recovery of ammonia from domestic wastewater effluents as liquid fertilizers by integration of natural zeolites and hollow fibre membrane contactors. *Sci. Total Environ.* 584–585, 244–251. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.123>

Seco, A., Aparicio, S., González-Camejo, J., Jiménez-Benítez, A., Mateo, O., Mora, J.F.F., Noriega-Hevia, G., Sanchis-Perucho, P., Serna-García, R., Zamorano-López, N., Giménez, J.B.B., Ruiz-Martínez, A., Aguado, D., Barat, R., Borrás, L., Bouzas, A., Martí, N., Pachés, M., Ribes, J., Robles, A., Ruano, M.V. V., Serralta, J., Ferrer, J., 2018. Resource recovery from sulphate-rich sewage through an innovative anaerobic-based water resource recovery facility (WRRF). *Water Sci. Technol.* 78, 1925–1936. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.492>

Seco, A., Mateo, O., Zamorano-López, N., Sanchis-Perucho, P., Serralta, J., Martí, N., Borrás, L., Ferrer, J., 2018. Exploring the limits of anaerobic biodegradability of urban wastewater by AnMBR technology. *Environ. Sci. Water Res. Technol* 4, 1877. <https://doi.org/10.1039/c8ew00313k>

Serna-García, R., Ruiz-Barriga, P., Noriega-Hevia, G., Serralta, J., Pachés, M., Bouzas, A., 2021. Maximising resource recovery from wastewater grown microalgae and primary sludge in an anaerobic membrane co-digestion pilot plant coupled to a composting process. *J. Environ. Manage.* 281, 111890. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111890>

- Serna-Maza, A., Heaven, S., Banks, C.J., 2014. Ammonia removal in food waste anaerobic digestion using a side-stream stripping process. *Bioresour. Technol.* 152, 307–315. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.093>
- Serralta, J., Ferrer, J., Borrás, L., Seco, A., 2004. An extension of ASM2d including pH calculation. *Water Res.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.009>
- Shen, N., Zhou, Y., 2016. Enhanced biological phosphorus removal with different carbon sources. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 100, 4735–4745. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7518-4>
- Shi, L., Hu, Y., Xie, S., Wu, G., Hu, Z., Zhan, X., 2018. Recovery of nutrients and volatile fatty acids from pig manure hydrolysate using two-stage bipolar membrane electro dialysis. *Chem. Eng. J.* 334, 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.010>
- Shi, L., Xie, S., Hu, Z., Wu, G., Morrison, L., Croot, P., Hu, H., Zhan, X., 2019. Nutrient recovery from pig manure digestate using electro dialysis reversal: Membrane fouling and feasibility of long-term operation. *J. Memb. Sci.* 573, 560–569. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.037>
- Singh, N., Dhiman, S., Basu, S., Balakrishnan, M., Petrinic, I., Helix-Nielsen, C., 2019. Dewatering of sewage for nutrients and water recovery by Forward Osmosis (FO) using divalent draw solution. *J. Water Process Eng.* 31, 100853. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100853>
- Smith, C., Hill, A.K., Torrente-Murciano, L., 2020. Current and future role of Haber-Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape †. *Energy Environ. Sci.* 13, 331. <https://doi.org/10.1039/c9ee02873k>
- Solon, K., Volcke, E.I.P., Spérandio, M., Van Loosdrecht, M.C.M., 2019. Resource recovery and wastewater treatment modelling. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 5, 642. <https://doi.org/10.1039/c8ew00765a>
- Soloveichik, G., 2019. Electrochemical synthesis of ammonia as a potential alternative to

the Haber–Bosch process. *Nat. Catal.* 2, 377–380. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0280-0>

Sri Shalini, S., Joseph, K., 2018. Combined SHARON and ANAMMOX processes for ammoniacal nitrogen stabilisation in landfill bioreactors. *Bioresour. Technol.* 250, 723–732. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.077>

Sun, H., Mohammed, A.N., Liu, Y., 2020. Phosphorus recovery from source-diverted blackwater through struvite precipitation. *Sci. Total Environ.* 743, 140747. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140747>

Tan, X., Tan, S.P., Teo, W.K., Li, K., 2006. Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibre membranes for ammonia removal from water. *J. Memb. Sci.* 271, 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.06.057>

Tarpeh, W.A., Barazesh, J.M., Cath, T.Y., Nelson, K.L., 2018. Electrochemical Stripping to Recover Nitrogen from Source-Separated Urine. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05488>

Thompson Brewster, E., Mehta, C.M., Radjenovic, J., Batstone, D.J., 2016. A mechanistic model for electrochemical nutrient recovery systems. *Water Res.* 94, 176–186. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.032>

Thornton, A., Pearce, P., Parsons, S.A., 2007. Ammonium removal from digested sludge liquors using ion exchange. *Water Res.* 41, 433–439. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.10.021>

van der Hoek, J., Duijff, R., Reinstra, O., Van der Hoek, J.P., Duijff, R., Reinstra, O., 2018. Nitrogen Recovery from Wastewater: Possibilities, Competition with Other Resources, and Adaptation Pathways. *Sustainability* 10, 4605. <https://doi.org/10.3390/su10124605>

van Linden, N., Bandinu, G.L., Vermaas, D.A., Spanjers, H., van Lier, J.B., 2020. Bipolar membrane electrodialysis for energetically competitive ammonium removal and dissolved ammonia production. *J. Clean. Prod.* 259.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120788>

- Van Loosdrecht, M.C.M., Salem, S., 2006. Biological treatment of sludge digester liquids. *Water Sci. Technol.* 53, 11–20. <https://doi.org/10.2166/wst.2006.401>
- Vaneekhaute, C., Lebuf, V., Michels, E., Balia, E., Vanrolleghem, P., Tack, F.M., Meers, E., 2017. Nutrient Recovery from Digestate: Systematic Technology Review and Product Classification. *Waste Biomass Valorization* 8, 21–40. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9642-x>
- Vecino, X., Reig, M., Bhushan, B., Gibert, O., Valderrama, C., Cortina, J.L., 2019. Liquid fertilizer production by ammonia recovery from treated ammonia-rich regenerated streams using liquid-liquid membrane contactors. *Chem. Eng. J.* 360, 890–899. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.004>
- Verstraete, W., Clauwaert, P., Vlaeminck, S.E., 2016. Used water and nutrients: Recovery perspectives in a ‘panta rhei’ context. *Bioresour. Technol.* 215, 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.094>
- Vineyard, D., Hicks, A., Karthikeyan, K.G., Barak, P., 2020. Economic analysis of electro dialysis, denitrification, and anammox for nitrogen removal in municipal wastewater treatment. *J. Clean. Prod.* 262. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121145>
- Volpin, F., Chekli, L., Phuntsho, S., Ghaffour, N., Vrouwenvelder, J.S., Shon, H.K., 2019. Optimisation of a forward osmosis and membrane distillation hybrid system for the treatment of source-separated urine. *Sep. Purif. Technol.* 212, 368–375. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.003>
- Wäeger-Baumann, F., Fuchs, W., 2012. The Application of Membrane Contactors for the Removal of Ammonium from Anaerobic Digester Effluent. *Sep. Sci. Technol.* 47, 1436–1442. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.653468>
- Wan, C., Ding, S., Zhang, C., Tan, X., Zou, W., Liu, X., Yang, X., 2017. Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from sludge fermentation liquid by zeolite

adsorption: Mechanism and application.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.031>

Wang, Z., Gong, H., Zhang, Y., Liang, P., Wang, K., 2017. Nitrogen recovery from low-strength wastewater by combined membrane capacitive deionization (MCDI) and ion exchange (IE) process. *Chem. Eng. J.* 316, 1–6.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.082>

Ward, A.J., Arola, K., Thompson Brewster, E., Mehta, C.M., Batstone, D.J., 2018. Nutrient recovery from wastewater through pilot scale electrodialysis. *Water Res.* 135, 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.021>

Wei, S.P., van Rossum, F., van de Pol, G.J., Winkler, M.K.H., 2018. Recovery of phosphorus and nitrogen from human urine by struvite precipitation, air stripping and acid scrubbing: A pilot study. *Chemosphere* 212, 1030–1037.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.154>

Wickramasinghe, S.R., Semmens, M.J., Cussler, E.L., 1993. Hollow fiber modules made with hollow fiber fabric. *J. Memb. Sci.* 84, 1–14. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85046-Y](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85046-Y)

Xie, M., Shon, H.K., Gray, S.R., Elimelech, M., 2016. Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: Technology, challenges, and future direction. *Water Res.* 89, 210–221. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.045>

Xu, Y., Goh, K., Wang, R., Bae, T.H., 2019. A review on polymer-based membranes for gas-liquid membrane contacting processes: Current challenges and future direction. *Sep. Purif. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115791>

Xue, W., Tobino, T., Nakajima, F., Yamamoto, K., 2015. Seawater-driven forward osmosis for enriching nitrogen and phosphorous in treated municipal wastewater: Effect of membrane properties and feed solution chemistry. *Water Res.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.11.007>

Ye, Y., Ngo, H.H., Guo, W., Chang, S.W., Nguyen, D.D., Liu, Y., Ni, B. jie, Zhang, X.,

2019. Microbial fuel cell for nutrient recovery and electricity generation from municipal wastewater under different ammonium concentrations. *Bioresour. Technol.* 292. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121992>
- Yuan, M.-H., Chen, Y.-H., Tsai, J.-Y., Chang, C.-Y., 2016. Ammonia removal from ammonia-rich wastewater by air stripping using a rotating packed bed. *Process Saf. Environ. Prot.* 102, 777–785. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.021>
- Zamora, P., Georgieva, T., Ter Heijne, A., Sleutel, T.H.J.A., Jeremiasse, A.W., Saakes, M., Buisman, C.J.N., Kuntke, P., 2017. Ammonia recovery from urine in a scaled-up Microbial Electrolysis Cell. *J. Power Sources.* <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.089>
- Zhang, J., She, Q., Chang, V.W.C., Tang, C.Y., Webster, R.D., 2014. Mining Nutrients (N, K, P) from Urban Source-Separated Urine by Forward Osmosis Dewatering. *Environ. Sci. Technol.* 48, 3386–3394. <https://doi.org/10.1021/es405266d>
- Zhang, J., Xie, M., Tong, X., Liu, S., Qu, D., Xiao, S., 2020. Recovery of ammonium nitrogen from human urine by an open-loop hollow fiber membrane contactor. *Sep. Purif. Technol.* 239. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116579>
- Zhang, M., Zhang, H., Xu, D., Han, L., Niu, D., Tian, B., Zhang, J., Zhang, L., Wu, W., 2011. Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from fly ash by a fusion method. *DES* 271, 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.021>
- Zhang, W., Fu, R., Wang, L., Zhu, J., Feng, J., Yan, W., 2019. Rapid removal of ammonia nitrogen in low-concentration from wastewater by amorphous sodium titanate nanoparticles. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.051>
- Zhang, Y., Angelidaki, I., 2015. Recovery of ammonia and sulfate from waste streams and bioenergy production via bipolar bioelectrodialysis. *Water Res.* 85, 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.032>
- Zhou, K., Remy, C., Kabbe, C., Barjenbruch, M. 2019. Comparative environmental life

cycle assessment of phosphorus recovery with different generations of the AirPrex
® systems. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16, 2427–2440.
<https://doi.org/10.1007/s13762-018-1881-x>