



VNIVERSITAT
DE VALÈNCIA

Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria **ETSE-UV** 

Tesis Doctoral

Programa de Doctorado en Ingeniería Química, Ambiental y de
Procesos

ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE NUTRIENTES DE LAS AGUAS RESIDUALES MEDIANTE PROCESOS DE ELECTRODIÁLISIS

Patricia Ruiz Barriga

Enero 2024

Directores:

Alberto Bouzas Blanco,

Jordi Carrillo Abad y José Ferrer Polo

Agradecimientos

Creo que he estado retrasando el momento de escribir estas palabras porque no sé cómo incluir, tan solo en unas líneas, a todas las personas que han contribuido a que estos años de tesis hayan sido inolvidables. Intentaré ser breve, aunque no es mi mayor don y no va a ser fácil porque por el despacho de becarios ha pasado mucha gente... ¡allá vamos!

En primer lugar, quiero agradecer a Aurora Seco y a José Ferrer por haberme dado la oportunidad de vivir esta experiencia. Gracias por la pasión que demostráis en cada reunión y por vuestras palabras de ánimo cuando las cosas no salían como esperábamos. Lleváis muchos años en este mundo de la investigación y ver las ganas que tenéis ambos de seguir aprendiendo, es admirable.

En segundo lugar, agradecer a mis directores de tesis Alberto Bouzas y Jordi Carrillo. Alberto, gracias por haberme dado también la oportunidad de formar parte de esto, desde aquellos reactores de compostaje con los que me inicié en este mundillo, hasta ahora. Ha sido un placer trabajar contigo y he aprendido mucho de ti a nivel profesional, enfrentando los retos del día a día con paciencia y de manera meticulosa. Gracias también, por haberme escuchado en los momentos en los que lo necesitaba y haber confiado en mí. Jordi, llegaste al grupo en el momento más oportuno (literalmente) y me has ayudado desde entonces, siempre que lo he necesitado. Gracias por estar siempre ahí y aguantar mis mil preguntas diarias. No solo he aprendido un montón contigo si no que, además, me he reído muchísimo con tus salidas un tanto diferentes

al tono estándar de director de tesis como “loca, vete a casa” o “esto es un mojón”.

Por otro lado, Joaquín, gracias, por estar siempre a una llamada de teléfono de cualquier cosa que necesitaba y por el positivismo con el que enfrentas los nuevos restos como ha sido, este proyecto. Gracias también a todos los demás miembros de Calagua, porque, de alguna manera u otra, siempre que he necesitado algo de vosotros, habéis estado ahí para ayudar. Ramón, Núria, Luis, Josep, Antonio, Juan Bautista, Ana, Vicky y Ángel.

Con respecto a mis compañeros de laboratorio, empezaré por la “old-generation”. Josué, el hiperexperto en microalgas y la vida, gracias por tus consejos. Juan, desde que te conocí en Intercontrol con esas charlas a media tarde para un café, gracias también por tus consejos. Guille, gracias por ayudarme siempre y por traer la alegría a Burja cada vez que venías, con “bueno, ¿hoy se almuerza?”. Miguel, gracias por saber escuchar y por haber ayudado siempre que lo necesité. Pau, aunque tú te definas como una persona antisocial, las charlas contigo siempre han sido enriquecedoras, gracias por escuchar siempre. Óscar, gracias por estar siempre dispuesto a ayudarme y por tu amabilidad. Maria Pachés, cada vez que vienes a Burja eres como un soplo de aire fresco, gracias por tu ayuda siempre. Rebecca y Núria a vosotras os hago mención especial. Núria, gracias por acogerme con los brazos abiertos cuando llegué al grupo y por ser del team café, te eché mucho de menos cuando acabaste porque los que he mencionado arriba eran demasiado sanos. Rebecca, eres la persona más crack que he conocido y tus consejos para mí son importantísimos. Sois las dos, de las personas más importantes que me llevo de esta experiencia. Gracias. Berta, lo que he vivido contigo en estos años va

más allá de una relación laboral. No han sido años muy buenos en algunos aspectos, pero saber que llegaba al trabajo y estabas allí para charlar un rato, hacia que todo fuese mucho mejor. Gracias por atender mis dudas “tontas” siempre, por tantas risas, cafés y charlas. Has sido como mi “hermana mayor” estos años.

De la “new generation”, Jesús y Adri, desde el máster hasta ahora, gracias por todos los momentos compartidos, cervezas y risas y por ayudar siempre. Ivana (miau miau miau), gracias por traer los momentos divertidos al grupo (junto con Yísus) y por ser tan buena compañera. María, gracias por dedicar el tiempo que hiciese falta a ayudar y a escuchar, eres una personita maravillosa. Javier (cubanito 4.0) qué momentos más divertidos hemos pasado y también estresantes, eres una persona admirable, gracias por tu ayuda siempre. De todos vosotros, siento que me llevo buenas amistades. Por muchas más quedadas y celebraciones juntos.

De la “new new generation”, Carlos, fuiste mi pequeño padaguan y ahora, el legado es tuyo, espero que lo aproveches BIEN. Julia, Ángela, Laura, Abril, Juan P., Julio, Enrico, Alejandro, Valeria, Melissa, gracias por los momentos compartidos.

A mis amigos que no han parado de preguntarme todos estos años, “pero, ¿cuándo terminas la tesis?” y que siempre han escuchado mis historias sobre el tema (he sido muy pesada). En especial a mis amigas Ana y Lydia, que en estos últimos meses creo que han aprendido lo mismo de electrodiálisis que yo en estos años, gracias por preocuparos tanto y estar siempre a un audio/podcast de hacerme sentir mejor.

A Malonda, que estos dos últimos meses ha hecho literalmente todo lo posible para ayudarme, para que yo no tuviese que hacer nada más que estar delante el ordenador escribiendo. Gracias por ser el pilar fundamental en todo esto, gracias por tu apoyo y paciencia y por aguantar mis “locuras” cada vez que pensaba que no llegaba. Te adoro. A Pep y a Rosa, que sé que no han parado de preguntar por mí todos los días durante estos meses, gracias.

A mi madre y a mi hermana, que siempre están ahí para escucharme y animarme con las palabras que necesito oír para sentirme mejor. Los momentos con vosotras son revitalizantes, os quiero.

Por último, a mi padre, que, aunque ya no esté, siempre ha sido mi apoyo más importante. Esta tesis va dedicada especialmente a ti, papá.

Resumen

En la actualidad, el nitrógeno y el fósforo son elementos altamente demandados para la producción de fertilizantes. La recuperación y valorización de estos elementos se presenta como una opción cada vez más interesante en el sector del tratamiento de las aguas residuales debido a las elevadas cantidades de nutrientes (nitrógeno y fósforo) presentes en estas. Además, su eliminación es un paso de vital importancia en áreas de vertido categorizadas como sensibles, debido al gran impacto que pueden causar en los ecosistemas acuáticos. En este sentido, la electrodiálisis (ED) se presenta como una tecnología físicoquímica de electromembrana que, aunque se viene utilizando desde hace más de 50 años para la desalinización de aguas, está actualmente atrayendo el interés del sector científico debido a su capacidad de tratar las corrientes residuales, por una parte, y de concentrar, por la otra, los nutrientes contenidos en ellas. El objetivo principal de la presente tesis doctoral, enmarcado dentro de los principios de sostenibilidad y economía circular, es la aplicación de un proceso de ED al efluente de un reactor anaerobio de membranas (AnMBR) para alcanzar, de un lado, los límites de vertido que establece la Directiva 91/271/CEE en la corriente diluida y, del otro, concentrar los nutrientes contenidos en dicho efluente hasta valores por encima de 500 mg N/L y de 60 mg P/L, con el objetivo de aumentar las eficacias de procesos posteriores de recuperación como pueden ser los contactores de membranas o la de cristalización.

En este trabajo se determinaron los parámetros óptimos de operación para el tratamiento del efluente de un reactor AnMBR en un sistema de ED convencional de hasta 10 pares de celda y con un área de membrana de

64 cm², mediante la realización de experimentos de corta duración. Se determinó el efecto de la intensidad aplicada, del tipo de membrana de intercambio aniónica (AEM) utilizada, del número de pares de celda y del modo de operación de la fuente de alimentación (galvanostático o potencioestático). Posteriormente, se realizaron ensayos de mayor duración para evaluar la estabilidad del proceso en la consecución de los objetivos de vertido y de concentración en las corrientes diluida y concentrada, respectivamente. Se evaluaron también los problemas de operación más comunes en los sistemas de electromembrana como son el *scaling* y el *fouling* en las membranas de intercambio iónico, así como la aplicación de diferentes alternativas al proceso de ED convencional para hacer frente a estos fenómenos y alcanzar las concentraciones objetivo en la corriente concentrada, como son: la electrodiálisis reversible (EDR), el pretratamiento de la corriente de entrada con resinas de intercambio iónico y la electrodiálisis selectiva (SED). Se estudió también la aplicación de celdas en serie para el cumplimiento de los límites de vertido en la corriente diluida.

Los resultados obtenidos en esta tesis doctoral demuestran la capacidad del sistema de ED para el tratamiento del efluente de un AnMBR con eficacias de eliminación de nitrógeno y fósforo superiores al 90%. Se confirma también el potencial de concentración de la tecnología, con la obtención de concentraciones en la corriente concentrada de hasta 1233 mg N-NH₄/L y 136 mg P-PO₄/L, valores prometedores para la posterior recuperación de los nutrientes en forma de productos de valor añadido como pueden ser fertilizantes o estruvita.

Resum

En l'actualitat, el nitrogen i el fòsfor són elements altament demandats per a la producció de fertilitzants. La recuperació i valorització d'aquests elements es presenta com una opció cada vegada més interessant en el sector del tractament de les aigües residuals a causa de les elevades quantitats de nutrients (nitrogen i fòsfor) presents en aquestes. A més, la seua eliminació és un pas de vital importància en àrees d'abocament categoritzades com a sensibles, a causa del gran impacte que poden causar en els ecosistemes aquàtics. En aquest sentit, l'electrodialisi (ED) es presenta com una tecnologia fisicoquímica d'electromembrana que, tot i que es ve utilitzant des de fa més de 50 anys per a la dessalinització d'aigües, està actualment cridant l'interès del sector científic a causa de la seua capacitat per tractar les corrents residuals, per una banda, i de concentrar, per l'altra, els nutrients continguts en elles. L'objectiu principal de la present tesi doctoral, emmarcat dins dels principis de sostenibilitat i economia circular, és l'aplicació d'un procés d'electrodialisi a l'efluent d'un reactor anaerobi de membranes (AnMBR) per a aconseguir, d'una banda, els límits d'abocament que estableix la Directiva 91/271/CEE en la corrent diluïda i, d'altra banda, concentrar els nutrients continguts en el efluent fins a valors per damunt dels 500 mg N/L i dels 60 mg P/L, amb l'objectiu d'augmentar les eficàcies dels processos posteriors de recuperació, com poden ser els contactors de membranes o la cristallització.

En aquest treball es van determinar els paràmetres òptims d'operació per al tractament de l'efluent d'un reactor AnMBR en un sistema d'ED convencional de fins a 10 parells de cel·la i amb una àrea de membrana de 64 cm², mitjançant la realització d'experiments de curta durada. Es va determinar l'efecte de la

intensitat aplicada, del tipus de membrana d'intercanvi aniònic (AEM) utilitzada, del nombre de parells de cel·la i del mode d'operació de la font d'alimentació (galvanostàtic o potencioestàtic). Posteriorment, es van realitzar assaigs de major durada per avaluar l'estabilitat del procés en l'assoliment dels objectius d'abocament i de concentració en les corrents diluïda i concentrada, respectivament. També es van avaluar els problemes d'operació més comuns en els sistemes d'electromembrana com són el *scaling* i el *fouling* en les membranes d'intercanvi iònic, així com l'aplicació de diferents alternatives al procés d'ED convencional per a fer front a aquests fenòmens i assolir les concentracions objectiu en la corrent concentrada, com són: l'electrodiàlisi reversible (EDR), el pretractament de la corrent d'entrada amb resines d'intercanvi iònic i l'electrodiàlisi selectiva (SED). Es va estudiar també l'aplicació de cel·les en sèrie per al compliment dels límits d'abocament en la corrent diluïda.

Els resultats obtinguts en aquesta tesi doctoral demostren la capacitat del sistema d'ED per al tractament de l'efluent d'un AnMBR amb eficàcies d'eliminació de nitrogen i fòsfor superiors al 90%. Es confirma també el potencial de concentració de la tecnologia, amb l'obtenció de concentracions en la corrent concentrada de fins a 1233 mg N-NH₄/L i 136 mg P-PO₄/L, valors prometedors per a la posterior recuperació dels nutrients en forma de productes de valor afegit com poden ser fertilitzants o estruvita.

Abstract

Presently, nitrogen and phosphorus are in high demand for fertilizer production. The recovery and valorisation of these elements have become increasingly attractive options in the wastewater treatment industry due to the substantial quantities of nutrients (nitrogen and phosphorus) present in wastewater. Furthermore, their removal is a critical step in environmentally sensitive discharge areas, given the significant impact they can have on aquatic ecosystems. In this context, electrodialysis (ED) emerges as a physicochemical electromembrane technology. While it has been utilized for over 50 years in water desalination, it is currently gaining scientific interest for its ability to treat wastewater streams and concentrate nutrients. The main objective of this doctoral thesis, aligned with the principles of sustainability and circular economy, is to apply an ED process to the effluent coming from an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) pilot plant. This aims to meet the discharge limits set by Directive 91/271/EEC for the diluted stream while simultaneously concentrating nutrients to values above 500 mg N/L and 60 mg P/L in the concentrated stream. This concentration is intended to enhance the efficiency of subsequent recovery processes, such as membrane contactors or crystallization.

The optimal operating parameters for treating the effluent from an AnMBR reactor in a conventional ED system with up to 10 cell pairs and a membrane area of 64 cm², were determined through short-duration experiments. The effects of applied current, the type of anion exchange membrane (AEM) used, the number of cell pairs, and the operating mode of the power supply (galvanostatic or potentiostatic) were examined. Subsequently, longer-term

tests were conducted to assess the stability of the process and with the aim of achieving discharge and concentration objectives in the diluted and concentrated streams, respectively. Common operational issues in electromembrane systems, such as scaling and fouling on ion exchange membranes, were also evaluated. Different alternatives to conventional ED processes were applied to address these phenomena and achieve target concentrations in the concentrated stream. These alternatives included reversible electrodialysis (EDR), pretreatment of the inlet stream with ion exchange resins and selective electrodialysis (SED). The application of ED cells connected in series was also evaluated to meet discharge limits in the diluted stream.

This doctoral thesis demonstrates the effectiveness of the studied ED process to treat AnMBR effluent with nitrogen and phosphorus removal efficiencies up to 90%. The potential concentration of the ED technology is also confirmed, achieving concentrations in the concentrated stream of up to 1233 mg $\text{NH}_4\text{-N}$ /L and 136 mg $\text{PO}_4\text{-P}$ /L, which are promising values for subsequent nutrient recovery as value-added products such as fertilizers or struvite.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. CONTEXTO ACTUAL DEL PRESENTE TRABAJO.....	1
1.1.1. <i>Marco legal del vertido y de la reutilización de las aguas residuales.</i>	5
1.2. EFLUENTES CON POTENCIAL PARA LA RECUPERACIÓN DE NUTRIENTES: ANMBR.....	10
1.3. RECUPERACIÓN DE NUTRIENTES DE LAS AGUAS RESIDUALES	12
1.3.2. <i>Tecnologías para la recuperación de nutrientes.....</i>	13
1.3.3. <i>Tecnologías para la concentración de nutrientes</i>	16
1.4. ELECTRODIÁLISIS	21
1.4.1. <i>Proceso de electrodiálisis convencional.....</i>	22
1.4.2. <i>Membranas de intercambio iónico</i>	26
1.4.3. <i>Mecanismos de transferencia de materia del proceso de ED.</i>	28
1.4.4. <i>Procesos derivados de la ED convencional.....</i>	33
1.4.5. <i>Electrodiálisis para la recuperación de nutrientes.....</i>	36
2. PLAN DE TRABAJO Y OBJETIVOS.....	42
2.1. OBJETIVOS GENERALES Y ESPECÍFICOS	43
3. MATERIALES Y MÉTODOS	49
3.1. CORRIENTE DE ENTRADA AL SISTEMA DE ELECTRODIÁLISIS: PERMEADO DEL REACTOR ANMBR.	49
3.2. MONTAJES A ESCALA LABORATORIO	53
3.2.1. <i>Montaje de electrodiálisis convencional a escala laboratorio: celda 64-002.....</i>	54

3.2.2.	<i>Montaje de selectrodialisis a escala laboratorio.....</i>	59
3.2.3.	<i>Membranas de intercambio iónico</i>	62
3.3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	68
3.3.1.	<i>Cronopotenciometrias para la construcción de la curva de polarización: celda 64-002.</i>	69
3.3.2.	<i>Ensayos mediante electrodialisis convencional.....</i>	70
3.3.2.1.	<i>Condición final de ciclo.....</i>	71
3.3.2.2.	<i>Condición final de experimento.....</i>	72
3.3.3.	<i>Electrodialisis Reversible (EDR).....</i>	75
3.3.4.	<i>Combinación del proceso de ED convencional con dos celdas en serie.....</i>	76
3.3.5.	<i>Combinación de un proceso de ED convencional con el pretratamiento de la corriente de entrada mediante resinas de intercambio catiónico.....</i>	77
3.3.6.	<i>Ensayos mediante electrodialisis selectiva: celda 64-004..</i>	79
3.4.	MÉTODOS ANALÍTICOS	80
3.4.1.	<i>Analíticas principales de los experimentos de electrodialisis</i>	80
3.4.2.	<i>Análisis de precipitados.....</i>	81
3.4.3.	<i>Análisis de las membranas de intercambio iónico.....</i>	82
3.5.	CÁLCULOS REALIZADOS	83
3.5.1.	<i>Consumo energético</i>	83
3.5.2.	<i>Factores de dilución y de concentración</i>	83
3.5.3.	<i>Eficacias de recuperación y de eliminación</i>	84
3.5.4.	<i>Balances de materia</i>	85

4. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS ÓPTIMOS DE OPERACIÓN..... 89

4.1. DETERMINACIÓN DE LA INTENSIDAD LÍMITE DEL SISTEMA (I_{LIM})	90
4.2. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA INTENSIDAD APLICADA	96
4.3. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA MEMBRANA ANIÓNICA	108
4.4. ESTUDIO DEL EFECTO DEL NÚMERO DE PARES DE CELDA	118
4.5. EFECTO DEL MODO DE TRABAJO DE LA FUENTE DE ALIMENTACIÓN...	131
4.6. ESTUDIO DE LA RETENCIÓN DE FOSFATO EN MEMBRANAS ACID 100 OT	142
4.7. CONCLUSIONES	145

5. EVALUACIÓN DEL PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS A TIEMPOS DE OPERACIÓN PROLONGADOS..... 150

5.1. ENSAYO DE LARGA DURACIÓN CON ACIDIFICACIÓN DE LA CORRIENTE CONCENTRADA CON ÁCIDO SULFÚRICO: LD-H ₂ SO ₄	153
5.2. ENSAYO DE LARGA DURACIÓN CON ACIDIFICACIÓN DE LA CORRIENTE CONCENTRADA CON ÁCIDO CLORHÍDRICO: LD-HCL.	164
5.3. ENSAYO OPERANDO CON ED REVERSIBLE: LD-EDR.....	172
5.4. ENSAYO CON AGUA DE CARACTERÍSTICAS BLANDAS: LD-BLANDA. .	179
5.5. COMPARACIÓN DE LOS ENSAYOS REALIZADOS CON TIEMPOS DE OPERACIÓN PROLONGADOS.	188
5.5.1. <i>Factores de dilución y eficacias de eliminación.....</i>	188
5.5.2. <i>Factores de concentración y eficacias de recuperación...</i>	192
5.5.3. <i>Consumos energéticos</i>	196
5.5.4. <i>Diagramas de equilibrio.....</i>	200
5.6. CONCLUSIONES	205

6. CONFIGURACIÓN DEL PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS PARA LA OPERACIÓN CON AGUAS DE ELEVADA DUREZA Y LA OBTENCIÓN DE EFLUENTES CON CALIDAD DE VERTIDO O REUTILIZACIÓN..... 210

6.1. CONFIGURACIÓN DE CELDAS EN SERIE PARA EL CUMPLIMIENTO DE LOS LÍMITES DE VERTIDO SEGÚN LA DIRECTIVA 91/271/CEE: CELDA 64-002. 213

6.1.1. *Configuración de celdas en serie: primera etapa. Operación de la celda 1 en modo galvanostático. 216*

6.1.2. *Configuración de celdas en serie: segunda etapa. Operación de la celda 2 en modo potencioestático. 222*

6.1.3. *Configuración de celdas en serie: combinación de modos galvanostático y potencioestático. 227*

6.2. ELIMINACIÓN DEL CALCIO A PARTIR DE UN PRETRATAMIENTO CON RESINAS DE INTERCAMBIO CATIÓNICO..... 236

6.2.1. *Efluente con bajas concentraciones de calcio: operación en modo galvanostático. 237*

6.2.2. *Estimación del proceso global si se hubiera realizado la segunda etapa operando en modo potencioestático. 244*

6.3. SELECTRODIÁLISIS PARA LA SEPARACIÓN SELECTIVA DE IONES EN DIFERENTES CORRIENTES PRODUCTO: CELDA 64-004. 248

6.4. CONCLUSIONES 259

7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS 264

7.1. CONCLUSIONES 264

7.2. PERSPECTIVAS FUTURAS 267

ANEXO I: CÁLCULO DE LAS VELOCIDADES DE MIGRACIÓN DE LAS DIFERENTES ESPECIES IÓNICAS.....	292
ANEXO II: ESTUDIO DE LA RETENCIÓN DE MAGNESIO Y CALCIO EN LAS MEMBRANAS CATIÓNICAS PC-SK.....	295
ANEXO III: ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO.....	297
ANEXO IV: BALANCES DE MATERIA	301

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Contexto actual del presente trabajo

Actualmente, el planeta atraviesa una fuerte crisis climática en la que la integridad del mismo se está viendo fuertemente afectada, debido a una apertura del mercado global sin precedentes. El aumento de los flujos de comercio e inversión internacionales en los últimos años, derivaron en la denominada “globalización”: el rápido crecimiento e integración de mercados, instituciones y culturas [1]. Así, las necesidades de la población mundial que, a fecha de noviembre de 2022 ascendió a 8000 mil millones de personas [2], han resultado en una desmesurada aceleración de la explotación de los **recursos naturales**.

En este sentido, el **agua es un recurso esencial** para la vida, necesaria para la supervivencia del ser humano, así como para el desarrollo de los ecosistemas naturales. Se encuentra relacionada directamente con la mayoría de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) [3] y es uno de los motores del desarrollo económico. Como consecuencia, a diario se desprenden enormes cantidades de aguas cargadas con contaminantes orgánicos e inorgánicos, que, en el mejor de los casos llegan a las Estaciones de Tratamiento de Aguas Residuales (EDAR) y en el peor, son vertidos directamente a cauce público (aguas marítimas y continentales).

Esto genera dos problemáticas de elevada importancia; por un lado, las aguas están perdiendo la capacidad natural de regeneración dadas las elevadas **cargas**

contaminantes que llegan a ellas. Por el otro lado, el elevado consumo de agua asociado a las actividades económicas del ser humano, ligado a la mayor duración de las épocas de sequía debido al cambio climático, está produciendo una preocupante **escasez de agua a nivel mundial**. La distribución del agua a nivel mundial se presenta en la Figura 1.1. Del total de agua del planeta, solo el 2,5 % está disponible en forma de agua dulce. De ésta, solo se puede usar el 30,3 %, lo que hace que, del agua total disponible en el planeta, sólo un 0,007 % sea accesible. Se estima que el producto interior bruto (PIB) de algunas regiones podría reducirse hasta un 6% en el año 2050 a causa de pérdidas asociadas al agua en sectores como la agricultura o el sanitario [4].

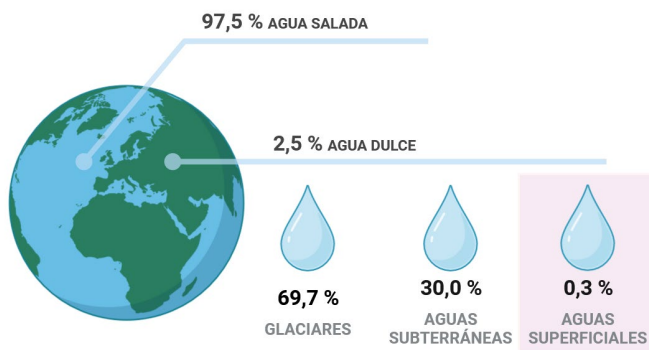


Figura 1.1. Distribución del agua en el planeta. [5]

Unos de los principales problemas de la contaminación de las aguas es el aporte de grandes cantidades de nutriente inorgánicos, mayoritariamente **nitrógeno (N)** y **fósforo (P)**, que puede desencadenar en el conocido fenómeno de la **eutrofización**. El exceso de nutrientes contribuye a la proliferación

descontrolada de algas fitoplanctónicas, que, con el paso del tiempo impiden el paso de la luz al resto del ecosistema acuático. Esto hace que el resto de las algas y plantas mueran, sirviendo de alimento a los microorganismos aerobios presentes que, a su vez, agotaran el oxígeno del agua. Esto provocará efectos adversos en las masas de agua afectadas y conducirá a una disminución significativa de la calidad del agua. Los principales **aportes de nutrientes** a las aguas son los realizados debido al uso doméstico – excreciones humanas y urea, así como el uso de detergentes fosfatados –, a la ganadería – excrementos animales – y a la **agricultura intensiva**.

La **agricultura** es una actividad esencial para la supervivencia del ser humano. Hasta mediados del siglo XX, la explotación de los cultivos no exigía la adición de ningún tipo de producto químico, ya que con los elementos contenidos en el suelo y la adición de estiércol o heces era suficiente para el crecimiento de estos. Sin embargo, entre 1940 y 1960 se produjo un importante incremento de la producción agrícola, la llamada revolución verde [6] derivada de la globalización y, en consecuencia, de las mayores necesidades de productos de origen agrícola.

El uso de **fertilizantes inorgánicos** es, desde entonces, habitual en el sector de la agricultura. Los principales componentes de los fertilizantes químicos son el **nitrógeno (N)**, el **fósforo (P)** y el **potasio (K)**, siendo el N el más usado a nivel mundial (59%), seguido del P y del K [7]. El uso extendido de estos productos arroja datos preocupantes al respecto. En el año 2021 el empleo de fertilizantes derivó en el uso de 109 millones de toneladas de nitrógeno, 46 millones de toneladas de fósforo y 40 millones de toneladas de potasio, siendo estos valores un 1% menores que en el año 2019, debido al incremento de los

precios de los fertilizantes por la pandemia mundial de la Covid-19 [8]. En las dos últimas décadas, la media anual del uso de fertilizantes creció 2,5 millones de toneladas por año y, aunque frente a los 3,7 millones utilizados entre 1961 y 1990 se haya producido un descenso, este valor sigue siendo un dato alarmante [8].

La obtención de estos nutrientes genera, además, un impacto negativo sobre los recursos naturales. El **nitrógeno** – el gas más abundante en la atmósfera (78%, N_2) – es transformado en amoníaco mediante el mundialmente conocido proceso **Haber-Bosh** (1909). El proceso combina el N_2 con el H_2 mediante el uso de un catalizador de hierro y la aplicación de elevadas presiones y temperaturas, para la generación de amoníaco, resultando en un elevado aporte energético. Se estima que un 1-2% de la energía consumida en todo el mundo cada año, se destina a la producción de fertilizantes de base nitrogenada mediante el proceso Haber-Bosh y sus modificaciones [9,10]. El **fósforo** proviene mayoritariamente de la roca fosfórica y los datos en torno a este elemento son alarmantes, ya que se estima que las reservas de fósforo se agotarán en los próximos 50-100 años, ya que su demanda está aumentando gradualmente un 2,5% por año [11].

Por otro lado, la agricultura es uno de los sectores con mayor consumo de agua a nivel global. Se estima que en torno a un **70% del agua dulce es usada en la agricultura**. En este sentido, el uso inapropiado y excesivo de los fertilizantes, junto con el agua consumida para el mantenimiento de los cultivos, tiene como consecuencia la acumulación de nitrógeno y fósforo en el suelo que, por escorrentía, puede llegar, por una parte, a las aguas subterráneas,

contaminándolas, y por la otra, a las aguas superficiales, derivando en la eutrofización de las mismas [12].

Por todo ello, dentro del marco de la **economía circular** surgen dos necesidades. Por una parte, **tratar las aguas residuales contaminadas** para reutilizarlas o devolverlas al medio natural en condiciones óptimas para el correcto desarrollo de los ecosistemas acuáticos. Por la otra, **recuperar los nutrientes contenidos en las aguas**, hasta ahora entendidos como residuos, para generar productos de valor añadido como pueden ser los fertilizantes. Esto último, supone un cambio de paradigma de las conocidas EDAR al nuevo concepto de **Estación de Recuperación de Recursos** (ERR). Así, el agua regenerada podría ser reutilizada por los propios agricultores, disminuyendo el consumo de esta y ayudando, de esta forma, a erradicar la escasez de agua a nivel mundial. Por otro lado, la recuperación y reutilización de los nutrientes contenidos en las aguas supondría una disminución en la intensiva explotación de materias primas y, por lo tanto, una deceleración del agotamiento de los recursos naturales no renovables.

1.1.1. Marco legal del vertido y de la reutilización de las aguas residuales.

Para mantener el buen estado de los ecosistemas acuáticos es importante tomar en consideración la legislación europea que rige los vertidos a cauce público.

En este sentido, la **Directiva 91/271/CEE**, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas [13], establece las medidas necesarias que han de adoptar los Estados miembros para el vertido de las aguas residuales. Concretamente, en el Anexo I del documento se especifican los requisitos que deben cumplir los vertidos, así como las instalaciones de tratamiento de las aguas residuales.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se especifican dichos requisitos para las instalaciones de depuración más comunes (con tratamiento secundario) y en la Tabla 1.2 se presentan los requisitos que han de cumplirse, además de los especificados en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, cuando el vertido se realiza en una zona calificada como sensible.

Tabla 1.1. *Requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas mediante tratamiento secundario.*

Parámetros	Concentración	Porcentaje mínimo de reducción
DBO ₅ (a 20°C sin nitrificación)	25 mg/L O ₂	70 - 90 %
DQO	125 mg/L O ₂	75%
Total sólidos en suspensión	35 mg/L (d)	90%

Tabla 1.2. *Requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas mediante tratamiento más riguroso (zonas sensibles).*

Parámetros	Concentración		Porcentaje mínimo de reducción
	10,000 a 100,000 h-e	> 100,000 h-e	
Fósforo total	2 mg/L P	1 mg/L P	70%
Nitrógeno total	15 mg/L N	10 mg/L N	70 - 80%

La definición de zona sensible que aparece en el Anexo II de la Directiva 91/271/CEE califica un medio acuático como sensible cuando puede incluirse dentro de los siguientes grupos:

- (i). Lagos, lagunas, embalses, estuarios y aguas marítimas que sean eutróficos o que podrían llegar a ser eutróficos en un futuro próximo si no se adoptan medidas de protección.
- (ii). Aguas continentales superficiales destinadas a la obtención de agua potable que podrían contener una concentración de nitratos superior a la que establecen las disposiciones pertinentes del Real Decreto 927/1988, de 29 de julio, por el que se aprueba el Reglamento de la Administración Pública del Agua y de la Planificación Hidrológica [14].
- (iii). Masas de agua en las que sea necesario un tratamiento adicional al tratamiento secundario.

Por otro lado, se define un medio acuático como “zona menos sensible” cuando el vertido realizado no tenga efectos negativos sobre este debido a la morfología, hidrología o condiciones hidráulicas específicas de la zona.

Una vez definidos los estándares de vertido para las estaciones de tratamiento, es importante valorar también si el agua residual generada podría ser reutilizada en algunos sectores en vistas al aprovechamiento máximo de los recursos, como se establece en los principios del desarrollo sostenible [3].

En relación con esto último aparece el **Reglamento 2020/741 del Parlamento Europeo y del Consejo del 25 de mayo de 2020** relativo a los requisitos mínimos para la reutilización del agua [15]. Específicamente, este reglamento establece los requisitos mínimos de calidad y control del agua y disposiciones sobre gestión del riesgo, para la utilización segura de las aguas regeneradas en el contexto de una gestión integrada del agua. En la Tabla 1.3 se muestran los

requisitos mínimos necesarios para la reutilización de efluentes residuales destinados a riego.

Tabla 1.3. *Requisitos mínimos de calidad para riego de las aguas regeneradas.*

Clase de la calidad de las aguas regeneradas	Requisitos de calidad			
	<i>E.coli</i> (número/100ml)	DBO ₅ (mg/L)	STS (mg/L)	Turbidez (UNT)
A	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 5
B	≤ 100	De conformidad con la Directiva 91/271/CEE (Anexo I, cuadro 1)	De conformidad con la Directiva 91/271/CEE (Anexo I, cuadro 1)	-
C	≤ 1.000			-
D	≤ 10.000			-

El cuadro 1 del Anexo I de la Directiva 91/271/CEE corresponde a la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. del presente documento.*

Donde A, B, C y D es la clasificación de la categoría de cultivo y el método de riego, siendo:

- (A) todos los cultivos de alimentos que se consumen crudos en los que la parte comestible está en contacto directo con las aguas regeneradas y los tubérculos que se consumen crudos y es aplicable para todos los métodos de riego.
- (B) Los cultivos de alimentos que se consumen crudos cuando la parte comestible se produce por encima del nivel del suelo y no está en contacto directo con las aguas regeneradas, los cultivos de alimentos transformados y los cultivos no alimenticios, incluidos los cultivos utilizados para alimentar a animales productores de carne o leche para todos los métodos de riego.

- (C) La misma categoría de cultivo que (B) pero para método de riego por goteo o cualquier tipo de riego que evite el contacto directo con el alimento.
- (D) Cultivos destinados a la industria y a la producción de energía y de semillas para cualquier método de riego.

Se ha de tener en cuenta también para la valoración de los requisitos de calidad de las aguas regeneradas, el **Real Decreto 1620/2007**, por el que se establece el régimen jurídico para la reutilización de las aguas depuradas [16]. No obstante, al tratarse de un documento anterior al Reglamento Europeo 2020/741, algunos parámetros son menos exigentes que en este último, con lo que rigen los valores establecidos en la normativa europea. Los criterios de calidad para la reutilización de las aguas del Real Decreto 1620/2007 aparecen en el Anexo I.A de dicho documento.

Por último, es importante destacar que actualmente se encuentra en revisión el borrador de la nueva Directiva Europea de Tratamiento de las Aguas Residuales, que sustituirá a la actualmente vigente Directiva 91/271/CEE. Entre otras muchas modificaciones, en esta nueva directiva se establecerán límites más estrictos para el vertido de nitrógeno y fósforo (6 mg N/L y 0,5 mg P/L), con lo que todos los procesos de tratamiento tendrán que ser optimizados en vista a cumplir con las nuevas exigencias impuestas en ella.

1.2. Efluentes con potencial para la recuperación de nutrientes: AnMBR.

En los últimos años, se viene observando una transformación en el concepto de EDAR, pasando de modelos tradicionales a plantas de tratamiento que emplean tecnologías alternativas. Este cambio se debe a la creciente necesidad de abordar diversos desafíos, tales como restricciones de espacio, estándares de calidad más exigentes y consideraciones económicas asociadas a los procesos de tratamiento [17]. En relación con lo mencionado en el apartado 1.1, existe un cambio de paradigma hacia la economía circular en el que las aguas residuales son consideradas una fuente de recursos, entre los que se incluyen agua tratada que puede ser devuelta a cauce público, energía renovable y nutrientes [18,19].

En este sentido, los reactores anaerobios de membranas (AnMBR, del inglés *Anaerobic Membrane BioReactor*) representan un avance significativo en términos de energía y de eliminación de la materia orgánica. En este proceso, las bacterias anaerobias llevan a cabo una serie de reacciones biológicas consecutivas, donde transforman, sin la presencia de oxígeno, los compuestos orgánicos complejos presentes en el agua, en productos como el biogás y fangos digeridos [20]. Con la descomposición de la materia orgánica, el nitrógeno y el fósforo orgánico es mineralizado a NH_4^+ y PO_4^{3-} , quedando disponibles como nutrientes en el efluente.

Los AnMBR combinan los procesos anaerobios de degradación de la materia orgánica con un sistema de membranas que permite la separación de la materia particulada (fango) y de la materia soluble (permeado). Esta combinación

resulta en una reducción significativa del volumen de reactor – en comparación con los digestores anaerobios tradicionales – consecuencia del desacoplamiento entre el tiempo de retención hidráulico (TRH) y el celular (TRC), que se consigue gracias a la retención de la biomasa por parte de la membrana. Esto permite, además, la ampliación del TRC sin necesidad de aumentar significativamente el volumen del reactor [21]. Dependiendo del tamaño de poro de la membrana utilizada se pueden conseguir eliminar hasta virus y patógenos, como es el caso de las membranas de ultrafiltración (0,002 – 0,05 μm) [21] .

Por otro lado, los procesos anaerobios convencionales se limitan al tratamiento de aguas residuales urbanas en climas cálidos y con corrientes con elevadas cargas orgánicas – como pueden ser las aguas residuales industriales o los fangos resultantes de los tratamientos primarios de aguas residuales – mientras que la tecnología AnMBR permite operar con aguas con menor carga orgánica, trabajando a temperatura ambiente [22], como puede ser la entrada de agua bruta a una EDAR.

Así las principales ventajas de esta tecnología son [22,23]:

- Menor producción de fangos atribuida al menor rendimiento de los microorganismos anaerobios.
- Menor demanda energética asociada al coste nulo en aireación.
- Valorización de la materia orgánica en forma de biogás que puede emplearse como vector energético.
- Desacoplamiento del TRC y TRH.
- Mayor eliminación de materia orgánica.

- Reducción de la huella ambiental.
- Generación de un efluente de calidad, libre de sólidos y rico en nutrientes.

Algunas de las desventajas son [24]:

- Necesidad de recuperación del metano disuelto en el permeado de las membranas (corriente efluente) para evitar la emisión de éste a la atmósfera.
- Ensuciamiento y limpieza de las membranas (como la mayoría de las tecnologías de membrana).
- Aplicación de un postratamiento en el efluente, para la recuperación de nutrientes en función del medio receptor al que sea destinado.

En cualquier caso, el efluente de los reactores AnMBR representa una potencial fuente de nutrientes (nitrógeno y fósforo) y, en combinación con tecnologías para la recuperación de estos, emerge como una perspectiva prometedora para cumplir con los principios de la economía circular, donde cada residuo se transforma en un recurso.

1.3. Recuperación de nutrientes de las aguas residuales

La recuperación de nutrientes de las aguas residuales es una estrategia prometedora para reducir la explotación de los recursos naturales no renovables y para evitar los efectos adversos que la obtención de estos tiene sobre el medio ambiente [25].

En la actualidad, son muchos los trabajos de investigación destinados a la búsqueda de tecnologías óptimas para la recuperación de nutrientes. Otros, se centran únicamente en la concentración de los mismos con la finalidad de aumentar la eficacia de las posteriores tecnologías de recuperación. A continuación, se detallan las tecnologías más prometedoras estudiadas hasta ahora para la recuperación/concentración de nitrógeno y fósforo que pueden ser aplicadas a efluentes con elevado potencial de recuperación, debido a su elevado contenido en nutrientes.

1.3.2. Tecnologías para la recuperación de nutrientes

Se entiende por tecnologías de recuperación aquellas que persiguen la recuperación directa de N y/o P en forma de un producto con valor añadido.

- **Contactores de membranas de fibra hueca (HFMC)**

Los contactores de membrana de fibra hueca (HFMC, del inglés, *Hollow Fiber Membrane Contactors*) son una de las tecnologías más prometedoras para la recuperación de nitrógeno en forma de producto de valor añadido para las aguas residuales. Su funcionamiento implica la exposición de una corriente rica en nitrógeno amoniacal a un pH elevado – provocando el desplazamiento del amonio (NH_4^+) a su forma gaseosa (NH_3) – con una corriente ácida que, generalmente es ácido sulfúrico. Ambas corrientes se encuentran separadas por una membrana porosa, cuyos poros permiten la difusión del amoníaco desde la corriente de entrada a la corriente ácida. La fuerza impulsora en este caso es el gradiente de concentraciones existente entre ambas corrientes. Así, cuanto mayor sea la concentración de amonio de la corriente de entrada, mayor eficacia de recuperación se obtendrá. Ambas corrientes (entrada y ácida) suelen

hacerse circular a contracorriente para favorecer la transferencia de materia [26–28]. Las membranas de fibra hueca son hidrofóbicas y permeables a los gases y pueden estar compuestas por materiales como el polipropileno (PP), fluoruro de polivinilideno (PCFD) o politetrafluoroetileno (PTFE), según su aplicación [26,27].

Cuando el amoníaco llega a la solución ácida, se transforma en amonio soluble reduciendo la concentración de protones en la disolución y favoreciendo la formación del sulfato amónico (fertilizante) a pH neutro [26,28]. A medida que las concentraciones de amonio de ambas corrientes se van igualando, disminuye la transferencia de materia entre estas, siendo necesario el mantenimiento de la corriente de entrada en valores de pH por encima de 8,6 [29].

Las principales ventajas de esta tecnología son: elevadas eficacias de recuperación de amonio, aun partiendo de concentraciones relativamente bajas; bajo consumo energético; se trata de equipos compactos, de forma que las necesidades de espacio son pequeñas; presentan un escalado sencillo [26]. Sin embargo, se les pueden atribuir algunas desventajas como la necesidad de reactivos – disolución básica para aumentar el pH de la corriente de entrada y disolución ácida para la corriente de recuperación – las posibles formaciones de *fouling*, debido a la afinidad de los compuestos orgánicos de las aguas residuales por las membranas hidrofóbicas – que pueden colmatar los poros o la superficie de la membrana limitando la transferencia de materia – y el *wetting*, fenómeno en el que total o parcialmente los poros de las membranas se encuentran rellenos de líquido de alguna de las corrientes, impidiendo el paso de las moléculas gaseosas [28].

Son muchos los autores que han trabajado con contactores de membranas de fibra hueca. Así, por ejemplo, Noriega-Hevia et al. [29] utilizaron un HFMC para la recuperación de nitrógeno del sobrenadante de un digestor anaerobio con eficacias de recuperación del 99%, concluyendo que el pH es uno de los factores más importantes para el desarrollo del proceso. Por otro lado, Yang et al. [30] obtuvieron eficacias de recuperación de nitrógeno superiores al 94 % usando orina como corriente de entrada a un HFMC. Este último autor también consiguió, gracias a un proceso de precipitación posterior, recuperar P y K de dicha corriente obteniendo una corriente de salida con un 89,75% de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y un 10,25% de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

▪ **Cristalización de estruvita**

La cristalización de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MAP) permite la recuperación simultánea de N y P. La estruvita está compuesta por un 28,9% de P_2O_5 , un 5,7% N- NH_4 y un 16,4% de MgO. La necesidad de un mayor aporte de fósforo para la formación de la estruvita es evidente y dadas las bajas cargas de este elemento en las aguas residuales, resulta interesante la concentración previa de las corrientes de entrada al proceso para obtener una mayor eficacia durante la precipitación de estruvita. Se recomiendan valores de entrada de fósforo mayores a los 50-60 mg/L para la obtención de estruvita [31,32].

La presencia de amonio y magnesio en el material recuperado, unido a su baja solubilidad en agua, hacen que la estruvita tenga mayor interés como fertilizante que los fertilizantes a base de fosfato cálcico [33]. Adicionalmente, precipitaciones incontroladas de estruvita en diferentes puntos de la línea de fangos de las EDAR han hecho que la cristalización de forma controlada sea

de gran interés en el sector. Por esta razón su aplicación ha sido y sigue siendo estudiada por diversos autores en el campo de las aguas residuales [34,35].

Bouzas et al. [35], propusieron la modificación de la línea de fangos de la EDAR de Calahorra (La Rioja) mediante la elutriación en espesador del fango mixto (fango primario y secundario), previo a la etapa de digestión anaerobia. Esta modificación tuvo como objetivo la producción de estruvita de manera externa en un cristalizador de mezcla completa, evitando la precipitación incontrolada dentro del digestor anaerobio. Integrando la producción de estruvita a partir de esta corriente de elutriación con el escurrido de la centrífuga y el sobrenadante del espesador, lograron obtener 103 kg de estruvita al día, representando un 19% del fósforo total que ingresaba a la EDAR. Por otro lado, Zhou et al. [36] examinaron la recuperación de fósforo en forma de estruvita mediante el uso de un cristalizador AirPrex® a nivel industrial, que trababa el fango mixto directamente del digestor anaerobio de la EDAR. Su característica principal radica en que es un reactor aireado con un flujo central que permite establecer un circuito de convección dentro del mismo, el cual determina el tamaño de los cristales facilitando su depósito en el fondo del reactor con mayor facilidad de recogida. Consiguieron un contenido de P del 13% al 21% en la estruvita obtenida.

1.3.3. Tecnologías para la concentración de nutrientes

Se entiende por tecnologías de concentración aquellas que únicamente tienen como objetivo obtener efluentes con elevadas concentraciones de nutrientes. Estos efluentes, después, pueden ser usados como corriente entrada en las

tecnologías de recuperación comentadas en el apartado 1.3.2, aumentando así la eficacia de recuperación en estas.

En este apartado se presentan los procesos de ósmosis directa, adsorción e intercambio iónico y los sistemas bioelectroquímicos. Dada la temática del presente trabajo, el proceso de electrodiálisis, clasificado dentro de las tecnologías de concentración, se presentará de manera más amplia en el apartado 1.4.

▪ Ósmosis directa

La ósmosis directa es un proceso prometedor debido al bajo consumo energético que se le atribuye [37,38]. El proceso consiste en el uso del gradiente de presión osmótica que ocurre de forma natural entre una disolución concentrada (solución extractora, en inglés, *draw solution*) y una solución menos concentrada (solución alimento, en inglés, *feed solution*), separadas por una membrana semipermeable que rechaza el paso de los iones de soluto [39]. Las principales ventajas de la tecnología son una elevada tasa de recuperación de agua, un bajo consumo energético, un ensuciamiento de las membranas bajo (fouling) que, además, es reversible y, por último, un bajo coste operacional y de inversión [39].

La ósmosis directa ha mostrado un creciente interés en el sector del tratamiento de las aguas residuales en los últimos años. Luo et al. [40] estudiaron la recuperación de fósforo y agua tratada de manera simultánea mediante el uso de un biorreactor osmótico de membrana combinado con un proceso de ósmosis inversa. La membrana de ósmosis directa se utilizó para recuperar el fósforo contenido en el biorreactor, que posteriormente fue extraído mediante

el uso de membranas de microfiltración y recuperado en forma de fosfato cálcico, con un contenido entre el 15% y el 20% de fósforo en dicho precipitado. Jafarinejad et al. [41] estudiaron un proceso de ósmosis directa en el que modificaron la superficie de la membrana de nanofiltración para concentrar el amonio contenido en aguas residuales reales. La membrana presentó porcentajes de rechazo del 99%, mostrando así la viabilidad de recuperación de amonio mediante la aplicación de esta tecnología.

▪ Adsorción – Intercambio iónico

Existen ciertos materiales con la capacidad de intercambiar unos iones por otros, adsorbiéndolos. Los procesos de adsorción se llevan a cabo en columnas o lechos, donde una solución entra en contacto con el material adsorbente y este, retiene selectivamente los nutrientes (N o P) mientras se desprende de los iones que contiene. Se genera una corriente limpia de nutrientes y tras un proceso de regeneración de la columna, se obtiene una corriente concentrada en los iones de interés.

Se han estudiado diferentes materiales con esta finalidad: minerales naturales como las zeolitas [42] y resinas poliméricas comerciales [43].

Esta tecnología presenta una elevada selectividad por los iones de interés y una elevada eficacia de eliminación. Además, los costes de inversión no son elevados y se trata de una tecnología simple y de fácil operación. Es apropiada para efluentes con bajas cargas de nutrientes [44]. Sin embargo, una de las desventajas principales son los costes asociados a la regeneración y al reemplazo periódico del material adsorbente.

Hermassi et al. [45] estudiaron la capacidad de K-zeolitas con contenido en calcio, sintetizadas a partir de cenizas volantes, para la recuperación del fosfato presente en las aguas residuales y el posterior uso de las zeolitas cargadas como fertilizante de liberación lenta. Se alcanzaron adsorciones para los productos generados entre 142 mg P-PO₄/g y mg 250 P-PO₄/g. Por otro lado, Mullen et al. [46] evaluaron el uso de resinas de intercambio iónico para la recuperación de nutrientes del permeado de un reactor AnMBR, usando resinas de intercambio iónico para la recuperación selectiva de fosfato y un tipo de zeolitas (clinoptilolite), para la eliminación y recuperación de amonio. Los nutrientes se concentraron en las soluciones regenerantes y luego, fueron precipitadas en forma de estruvita. Se consiguieron recuperaciones de un 79% para el P-PO₄ y menores al 50% para N-NH₄.

▪ **Sistemas bioelectroquímicos**

En 1911, M.C. Potter [47] descubrió la capacidad de algunas bacterias para intercambiar electrones directamente con materiales conductores (electrodos). Décadas después, la investigación alrededor de este tipo de bacterias ha evolucionado considerablemente, derivando en los conocidos sistemas bioelectroquímicos.

Los primeros sistemas bioelectroquímicos fueron las "celdas de combustible microbianas" o Microbial Fuel Cells (MFCs). En estas celdas, las bacterias electroactivas oxidan la materia orgánica en el ánodo (cámara anódica, anaerobia), liberando electrones y cediéndolos al ánodo. Estos electrones se transfieren al cátodo (cámara catódica, aerobia) a través de un material conductor conectado al ánodo. Simultáneamente, los protones de la cámara

anódica atraviesan una membrana de intercambio catiónico hasta llegar a la cámara catódica, donde, junto con el oxígeno, se forma agua. Dado que se trata de una reacción termodinámicamente espontánea, se genera energía [48]. Con los años estas celdas han evolucionado hasta convertirse en las hoy en día denominadas Microbial Electrolysis Cells (MEC), en las que, gracias a un aporte externo de energía y en algunos casos, eliminando la entrada de oxígeno en la cámara catódica, se pueden obtener diferentes productos de interés comercial (hidrógeno, metano, peróxido de hidrógeno) [49].

Otra vía valorada en los últimos años ha sido el uso de los sistemas bioelectroquímicos (MFC y MEC) para la eliminación/recuperación de nutrientes. Lei et al. [50] estudiaron la recuperación de fósforo mediante la aplicación de sistemas bioelectroquímicos, haciéndolo precipitar con los iones calcio disponibles (fosfato cálcico) en la cámara catódica gracias a la subida de pH provocada por la reducción del agua en el cátodo. Se obtuvieron eficacias de eliminación del 73,9% y consumos energéticos de $56,6 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ P}$ eliminado, cuando se trabajó con concentraciones de fosfato elevadas en el corriente de entrada y con volúmenes de 900 ml de reactor. Chen et al. [51] estudiaron la recuperación de amonio y fósforo simultáneamente gracias la utilización de una membrana de intercambio aniónico (AEM, del inglés, *Anion Exchange Membrane*) colocada cerca del cátodo y una membrana de intercambio catiónico (CEM, del inglés, *Cation Exchange Membrane*) colocada cerca del ánodo formando una cámara de “recuperación” entre ambas membranas. El agua residual se hizo circular alrededor de los electrodos haciendo migrar al amonio a través de la CEM y al fosfato a través de la AEM. Se obtuvieron porcentajes de recuperación superiores al 96% y al

64% para el N-NH₄ y P-PO₄ simultáneamente, trabajando con un volumen total de 100 mL.

Así las principales ventajas de estos sistemas son las elevadas tasas de recuperación de amonio y fosfato obtenidas y los consumos energéticos relativamente bajos cuando se combinan sistemas MFC y MEC. Además, no se requiere el uso de reactivos adicionales. Sin embargo, el escalado de estos sistemas a niveles mayores que el de laboratorio sigue sin ser viable para la mayoría de las aplicaciones [52,53].

1.4. Electrodialisis

La Electrodialisis (ED) es un proceso electroquímico de membrana que permite, bajo la influencia de un campo eléctrico, la separación y/o concentración de iones mediante la alternancia de membranas de intercambio iónico [54–56].

Se trata de un proceso con muchos años de historia. En 1890, Maigrot and Sabates emplearon un proceso muy preliminar para la desmineralización del azúcar usando electrodos de carbón y membranas de papel a base de permanganato, con un dinamo como fuente de electricidad [57]. No fue hasta el año 1900 que esta tecnología fue patentada por el científico Schollmeyer, que intentó purificar el sirope de azúcar usando la de Maigrot and Sabates, pero utilizando como electrodos zinc y hierro. Sin embargo, en la comunidad científica no se denominó al proceso de ED como tal hasta que, en 1911, Donnan presentó el principio de exclusión, que dio lugar a las actualmente conocidas membranas de intercambio iónico [57,58]. Este principio establece que es posible producir membranas selectivas al paso de los cationes mediante

el uso de cargas negativas fijas y, del mismo modo, membranas selectivas al paso de los aniones, mediante el uso de cargas positivas fijas. Este descubrimiento estableció los principios de los fenómenos que gobiernan el funcionamiento de las membranas de intercambio iónico (IEMs, del inglés, *Ion Exchange Membranes*), dando lugar al concepto de un electrodializador con múltiples compartimentos [57]. Finalmente, fue en 1950, cuando W. Juda and W. A. McRay comercializaron las primeras IEM, que fueron más tarde usadas por la empresa estadounidense Ionics (1954) para la construcción de la primera planta de desalinización mediante ED para la empresa petrolera Aramco (Arabia Saudí). Desde ese momento, la tecnología fue evolucionando exitosamente. Surgió la ED reversible (EDR, del inglés, *electrodialysis reversal*) (1974) con la que, gracias al cambio de polaridades de los electrodos, se evitaron los procesos de *fouling*, dando lugar al despegue de la tecnología a nivel industrial [57,58].

Así, desde hace 50 años, esta tecnología se viene usando a nivel industrial fundamentalmente para la obtención de agua de consumo humano a partir de aguas salobres [54]. A pesar de la antigüedad de la tecnología, su aplicación en el campo de las aguas residuales es relativamente nueva y, por lo tanto, se encuentra todavía en auge.

1.4.1. Proceso de electrodialisis convencional

Como se comentó antes, la ED es un proceso electroquímico en el que se produce la separación, por un lado, y la concentración, por el otro, de los iones contenidos en una disolución gracias a la aplicación de un campo eléctrico entre dos electrodos – ánodo (+) y cátodo (-) – y a la alternancia de membranas

de intercambio aniónico (AEM) y catiónico (CEM) que se encuentran situadas entre ambos electrodos. Al conjunto de electrodos y membranas se les denomina pila de ED, aunque más comúnmente se utiliza su nombre en inglés, *ED stack*.

En la Figura 1.2 se muestra un esquema de un *stack* de ED convencional.

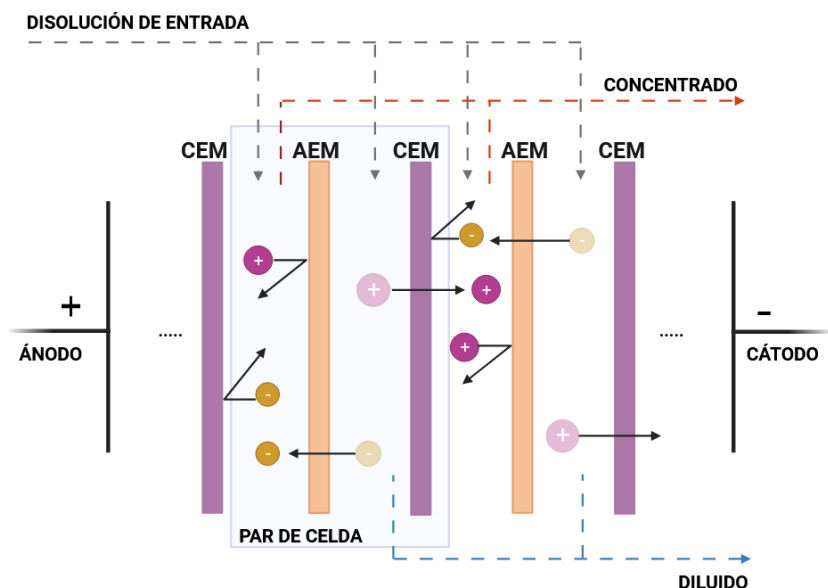


Figura 1.2. *Proceso convencional de electrodialisis.*

Los aniones migran desde el compartimento diluido al concentrado hacia el ánodo (atraídos por la carga de este) a través de las AEM, dónde quedan atrapados debido a la repulsión electrostática con las CEM. Por el contrario, los cationes migran hacia el cátodo (atraídos por su carga) a través de las CEM, desde el compartimento diluido al concentrado dónde también quedan

atrapados por la repulsión con las AEM. De esta forma se generan dos corrientes de salida: una concentrada en iones y la otra, diluida en estos.

La disolución viaja a través de los canales de transporte de la celda y se distribuye de manera uniforme a cada uno de los compartimentos gracias a la incorporación de espaciadores (en inglés, *spacer gaskets*) entre membranas. Estos elementos son materiales plásticos en forma de malla y sus funciones son, además de la distribución del flujo, actuar como promotores de turbulencia y fijar o sellar las membranas evitando fugas en el stack.

La unidad de repetición compuesta por compartimento concentrado - AEM - compartimento diluido - CEM, se denomina par de celda. Así, un stack con 10 pares de celda constará de 10 AEM, 10 CEM, 10 compartimentos concentrados y 10 diluidos, dando lugar a las dos corrientes de salida. En algunos casos, en función de los iones de interés, se colocan membranas de cierre (CEM o AEM) para evitar la pérdida de estos hacia el electrolito, cambiando el número de membranas de cada tipo.

Alrededor de los electrodos se hace circular una disolución llamada electrolito, que mantienen a estos últimos libres de fenómenos como el *scaling* (la precipitación de sales durante el proceso) o el *fouling*, en caso de trabajar con aguas con elevado contenido orgánico. El electrolito puede ser el mismo para ambos electrodos o pueden usarse disoluciones diferentes para ánodo y cátodo (anolito y catolito, respectivamente) en función de los materiales de estos. El electrolito más común es el sulfato de sodio, pero también se utilizan disoluciones ácidas en casos de *scaling* o *fouling* en los electrodos.

Por otro lado, el proceso de ED puede ser operado mediante dos modos diferenciados establecidos por la fuente de alimentación: el modo galvanostático (CC, del inglés, *constant current*) en el que la intensidad del proceso se mantiene constante y el voltaje varía, y el modo potencioestático (CV, del inglés, *constant voltage*) en el que se mantiene el voltaje constante, pero varía la intensidad del proceso. Según establece la Ley de Ohm (Ecuación 1), si la intensidad del *stack* se mantiene constante (CC) y la resistencia del sistema aumenta, el voltaje también aumentará. Por otro lado, si se mantiene constante el voltaje (CV) y la resistencia aumenta, la intensidad del *stack* disminuirá. En el apartado 1.4.3 se comentarán de manera más detallada los fenómenos asociados a los valores de intensidad y voltaje elevados.

La ley de Ohm se define como:

$$V = I \cdot R \quad (1)$$

Donde V es el voltaje o diferencia de potencial expresado en voltios (V), I es la intensidad de corriente expresada en amperios (A) y R es la resistencia eléctrica medida en ohmios (Ω).

Por último, otro concepto importante en procesos de ED es la velocidad de migración de los iones. Este parámetro es directamente proporcional a la intensidad de corriente aplicada al sistema. Depende también además de la carga de los iones y del radio hidratado de estos (ver Anexo I: Cálculo de las

velocidades de migración de las diferentes especies iónicas.). La ecuación para el cálculo de la velocidad de migración se especifica a continuación:

$$J \left(\frac{mg}{cm^2 \cdot h} \right) = \frac{V \cdot (C_{f_t} - C_{i_t})}{A \cdot t} \quad (2)$$

Donde, J es el flujo o velocidad de migración expresado en miligramos por superficie de membrana y tiempo; V es el volumen del compartimento concentrado expresado en litros, C_{f_t} la concentración final en el tiempo t y C_{i_t} la concentración inicial en el tiempo t, expresadas ambas en mg/L; A es el área de membrana en cm^2 ; y t es el tiempo expresado en horas.

1.4.2. Membranas de intercambio iónico

Las membranas de intercambio iónico se componen de una estructura polimérica orgánica entrecruzada con grupos intercambiadores de iones conectados a ellas. El entrecruzamiento es necesario para evitar que los polímeros que portan a los grupos intercambiadores se disuelvan en agua [49, 54].

En las **membranas catiónicas (CEM)** los grupos intercambiadores son cargas negativas, de forma que permiten el paso de los contraiones (cationes) e impiden el paso de los co-iones (aniones) [57]. Comercialmente, los grupos intercambiadores más usados para las CEM son el sulfonato ($-SO_3^-$) y el carboxilato ($-COO^-$) [59].

En las **membranas aniónicas (AEM)** ocurre lo contrario, siendo los grupos intercambiadores cargas positivas para permitir el paso de los contraiones (aniones) e impedir el de los co-iones (cationes) [57]. Los grupos intercambiadores más comunes a nivel comercial para la AEM son el amonio cuaternario ($-NR_3^+$) y las aminas terciarias ($-NR_2^+$) [59].

En la Figura 1.3 se muestra el mecanismo de transporte de una membrana aniónica. En este caso concreto, los aniones (contraiones) cercanos al cátodo migrarán hacia el ánodo atravesando la AEM a través de los intersticios de la membrana polimérica, debido a la atracción electrostática por la carga de la membrana. Al contrario, los cationes del lado del ánodo (co-iones) quieren atravesar la AEM para llegar hasta el cátodo, pero la repulsión electrostática se lo impide, debido a la igualdad de cargas con la membrana. Los cationes que se encuentran cerca del cátodo, así como los aniones del lado del ánodo no atraviesan la membrana ya que se encuentran atraídos por la carga de los electrodos [54,59].

Las principales propiedades que ha de presentar una IEM son: estabilidad a largo plazo, elevada selectividad a los contraiones de interés, baja selectividad por los co-iones, elevadas conductividades iónicas o lo que es lo mismo, bajas resistencias eléctricas, y elevadas resistencias mecánicas [54, 55]. Esto permitirá obtener procesos con elevadas eficacias de recuperación/eliminación, así como menores consumos energéticos.

La mayoría de las membranas utilizadas en ED son homogéneas, sin embargo, existen también membranas heterogéneas constituidas por dos fases poliméricas. Estas presentan desventajas frente a las membranas homogéneas: baja resistencia eléctrica, elevada resistencia mecánica y canales de flujo

elevados que derivan en una transferencia de agua significativa debido al proceso de ósmosis.

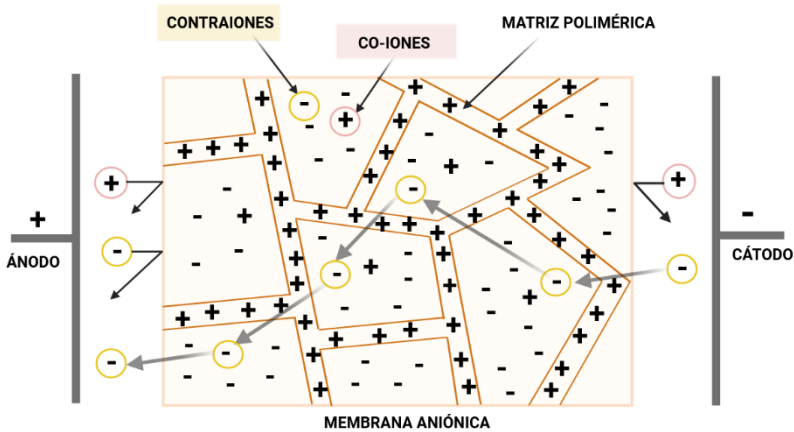


Figura 1.3. Mecanismo de transporte de una membrana aniónica. Adaptada [59].

1.4.3. Mecanismos de transferencia de materia del proceso de ED.

En el proceso de ED intervienen simultáneamente tres fenómenos de transporte: migración, difusión y convección.

La **migración** es el fenómeno de transferencia de materia que domina la electrodiálisis y se define como el movimiento de los iones (especies cargadas) a consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico.

La **difusión** es la transferencia de especies debido al gradiente de concentraciones entre la superficie de la membrana y la interfase de la

disolución. Este fenómeno se encuentra descrito matemáticamente por las Leyes de Fick, sin embargo, no se desarrollarán en este apartado.

La **convección (electroconvección)** es la transferencia de especies debido a fuerzas mecánicas, como puede ser el movimiento de las partículas debido al aumento de temperatura en la disolución.

Para que tenga lugar el proceso de ED ha de gobernar la migración, sin embargo, a lo largo del proceso, la variabilidad de concentraciones en los diferentes compartimentos, así como las intensidades o voltajes alcanzados pueden derivar en que la difusión o la electroconvección dominen el proceso.

Uno de los fenómenos más importantes en los procesos de electromembrana es el fenómeno de **polarización por concentración**. Este fenómeno tiene lugar cuando el gradiente de concentraciones entre la superficie de la membrana y la interfase de la disolución es elevado. En la Figura 1.4 se muestra un esquema en el que se describe este proceso a partir de una membrana aniónica.

El compartimento concentrado se encuentra en el lado del ánodo y el compartimento diluido en el lado del cátodo. Dado que se trata de una membrana aniónica, en el compartimento diluido los aniones atraídos por la carga positiva de la AEM migrarán a través de esta adquiriendo concentraciones en la superficie de la membrana que serán cada vez menores, aumentando así el gradiente de concentraciones entre la interfase de la disolución y la superficie de la membrana. La zona cercana a la superficie de la membrana se denomina capa límite de difusión (DBL, del inglés, Diffusion Boundary Layer). En el lado contrario (concentrado), serán los cationes los que, atraídos por la carga negativa del cátodo, migren hacia este. Sin embargo,

la repulsión con la membrana aniónica les impedirá el paso, quedando los cationes acumulados en la DBL y produciéndose un aumento en el gradiente de concentraciones entre la interfase de la disolución y la superficie de la membrana. Cuando la concentración de los iones en la DBL del compartimento concentrado supera los límites de solubilidad de la sal, tendrá lugar la precipitación de esta en la superficie de la membrana (*scaling*) [54,60]. El fenómeno de polarización por concentración será más pronunciado a medida que se aumente la intensidad aplicada al sistema y se manifestará mediante una subida abrupta del voltaje del *stack*, consecuencia de un aumento de la resistencia de este, bien debido al descenso de iones en la superficie de la capa límite en el compartimento diluido, bien debido al *scaling* generado por el aumento de estos en el compartimento concentrado.

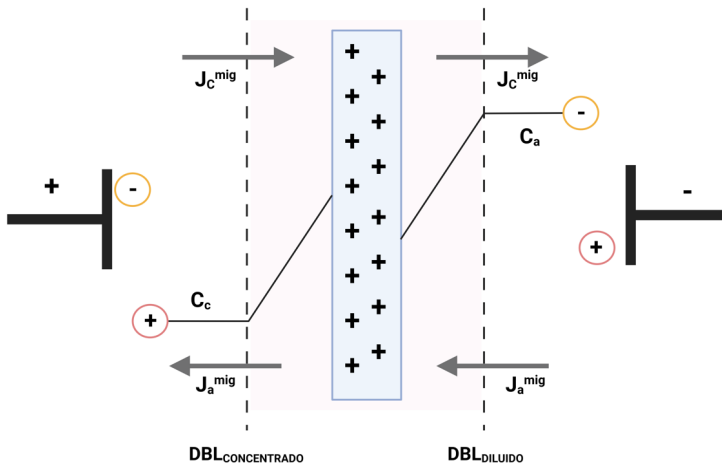


Figura 1.4. Fenómeno de polarización por concentración. Adaptada [61].

A la intensidad a la que tiene lugar el fenómeno de polarización por concentración en el compartimento diluido se le denomina intensidad límite (I_{lim}). Este parámetro (I_{lim}) es crítico en sistemas de electrodiálisis y lo ideal es operar por debajo de dicho valor para no incrementar los costes energéticos y obtener un proceso estable a largo plazo [60].

Para la determinación de la I_{lim} se ha de representar la curva de polarización, para la construcción de la cual es necesaria la realización de una serie de cronopotenciometrías – donde se mide voltaje frente al tiempo – a diferentes valores de intensidad. Para cada valor de intensidad, se alcanzará un valor estable de voltaje y, posteriormente representando cada intensidad con el correspondiente valor de voltaje asociado, se obtendrá la curva de polarización del sistema.

En la Figura 1.5 se presenta la curva de polarización de un sistema ideal, en la que se distinguen 3 zonas perfectamente diferenciadas: la zona óhmica, la zona *plateau* y la zona sobrelimitante.

La zona óhmica se rige por la ley de Ohm, esto es, la intensidad aumenta linealmente con el voltaje pues la resistencia del *stack* se mantiene constante. A un determinado valor de intensidad, la intensidad límite (I_{lim}), se produce un cambio de pendiente asociado a un aumento drástico de la resistencia del *stack*, debido a que se alcanzan concentraciones cercanas a cero en la DBL del compartimento diluido. Esto hace que un aumento significativo del voltaje no se traduzca en un aumento de la intensidad. La zona donde esto ocurre es denominada *plateau* y gráficamente se puede determinar la I_{lim} como la intersección entre la tangente de la zona óhmica y de la zona *plateau*.

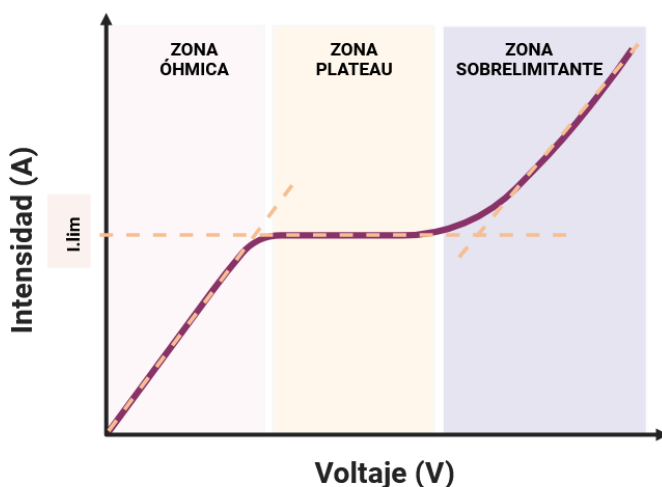


Figura 1.5. Curva de polarización ideal para un proceso de ED.

Finalmente, si se sigue aumentando el valor del voltaje se alcanzará un determinado valor en el que se produzca un aumento sustancial de la intensidad debido a una disminución de la resistencia del sistema, lo que se denomina zona sobrelimitante [54,62–64]. Esto último, se asocia al fenómeno de electroconvección – la formación de vórtices que rompen la DBL – y a la disociación del agua. No se conoce mucho acerca de los fenómenos que se dan en la zona sobrelimitante, sin embargo, son cada vez más los autores que buscan acortar la longitud de la zona plateau para trabajar a intensidades por encima del límite sin que esto implique un aumento del consumo energético del sistema [60,65,66].

1.4.4. Procesos derivados de la ED convencional

Derivados de la ED convencional, se presentan a continuación diferentes procesos de ED, todas con un uso actualmente extendido en el campo de las aguas residuales.

- **Electrodialisis con membranas bipolares (EDBM)**

Es la combinación de la ED convencional con membranas de tipo bipolar. Estas membranas son básicamente una AEM y una CEM unidas; la cara aniónica se coloca de cara al ánodo y la catiónica se coloca de cara al cátodo. La membrana es permeable al agua, de forma que la interfase de esta se encuentra rellena de agua. Cuando se aplica la diferencia de voltaje entre los electrodos, se produce la electrólisis del agua en la interfase de las membranas, que produce protones e hidroxilos que viajan hacia el cátodo, atravesando la cara catiónica de la membrana y, hacia el ánodo, atravesando la cara aniónica, respectivamente. De esta forma en los compartimentos contiguos se producen ácidos y bases [54,67].

Se trata de un proceso muy interesante a nivel económico asociado a la producción de elementos de valor añadido y con aplicaciones tanto en la industria química como en el sector del tratamiento de aguas residuales [59]. Además, la generación de gases en comparación con la ED convencional es menor y es posible la operación del proceso aplicando mayores intensidades. Sin embargo, las membranas bipolares son menos estables que las de intercambio iónico convencionales y tienen un mayor coste [68].

Actualmente muchas investigaciones en el campo de la ED utilizan este proceso. Wang et al. [69] utilizaron membranas bipolares combinadas con

membranas aniónicas monovalentes (selectivas únicamente al paso de los aniones monovalentes) para la purificación de ácidos orgánicos provenientes de los procesos de fermentación de las aguas residuales mediante un agua sintética conteniendo ácido láctico y cítricos, consiguiendo un corriente producto de ácido láctico con una pureza del 95%. Sin embargo, no tuvieron en cuenta la posible formación de *fouling* en las membranas cuando se trabaja con aguas residuales reales. Por otro lado, Herrero-González et al. [70] combinaron la tecnología EDBM y el proceso de destilación a la salmuera resultante de un proceso de ósmosis inversa con agua de mar para la producción de HCl y NaOH alcanzando concentraciones de $3,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y $3,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Los consumos energéticos alcanzados se encontraron en el rango de $40\text{-}60 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ de HCl.

- **Electrodialisis selectiva (SED)**

La electrodialisis selectiva o selectrodialisis es una derivación de la ED convencional en la que, gracias a la alternancia de las AEM y CEM con membranas iónicas monovalentes, se pueden separar los iones polivalentes de los monovalentes. Esto puede ser una ventaja importante si las corrientes producto obtenidas han de ser llevadas a algún proceso específico en el que se requiera la ausencia de determinadas especies o en el caso de que se produzca la precipitación de determinadas sales. Sin embargo, la separación de estos iones dependerá directamente de la selectividad de las membranas que puede ser elevada en disoluciones sintéticas, pero puede disminuir cuando se trabaja con soluciones multiónicas o aguas residuales reales.

Cui et al. [71] utilizaron un proceso SED para la desalinización de agua residual salina a partir de una disolución sintética de sulfato de sodio y cloruro

de sodio utilizando membranas aniónicas monovalentes. La recuperación de ambas sales fue mayor al 90% en ambos casos con consumos energéticos en torno a 0,13-0,15 kWh·kg⁻¹ operando a 200 A·m⁻². Tran et al [72] utilizaron la SED como pretratamiento para la concentración del fosfato contenido en una disolución sintética de KH₂PO₄ and NaCl, simulando un agua residual, para aumentar la eficacia de la precipitación de estruvita que se llevó a cabo, posteriormente, en un reactor de cristalización. La pureza obtenida en la corriente de producto fue del 44%. La eficacia de corriente para transportar el fosfato a través de la membrana aniónica monovalente fue del 26,6 %.

▪ Electrodialísis reversible (EDR)

La EDR se viene usando desde los años 70 y es comúnmente utilizada en la desmineralización de aguas salobres. Su aplicación es común, principalmente, para evitar el *scaling* en membranas. Aunque con menor frecuencia, también es usada para evitar incrustaciones de materia orgánica de elevado peso molecular en las membranas aniónicas. Se basa en el cambio de polaridades de los electrodos alternada en el tiempo durante la operación del proceso. Así, el compartimento diluido se vuelve concentrado y viceversa, removiendo las sales formadas en la superficie de las membranas evitando así su precipitación.

El cambio de dirección de las corrientes de diluido y concentrado se realiza mediante válvulas automáticas tanto a la salida como a la entrada del stack. Sin embargo, una de las desventajas principales es el mezclado de corrientes residuales durante el cambio de polaridades, que normalmente, cuando se opera a nivel industrial, son desechadas o bien recirculadas de nuevo, a la entrada del stack. Otra solución para evitar el mezclado de corrientes es

optimizar la frecuencia de cambio de polaridades, esto es, realizar el menor número de cambios posibles siempre que se evite el scaling.

Dada la antigüedad de la tecnología, son muchos los autores que han trabajado con ella. Más recientemente, Shi et al. [73] usaron un sistema de EDR a escala laboratorio para la recuperación de nutrientes de un agua residual proveniente de un proceso de digestión de estiércol porcino, evitando el *fouling* en membranas debido al elevado contenido de la corriente tratada. Obtuvieron eficacias de eliminación en el compartimento diluido del 100% y del 84% para el amonio y fosfato, respectivamente. Goodman et al. [74] usaron un proceso de EDR en dos etapas para eliminar las sales de un agua residual proveniente de un tratamiento terciario de una EDAR, con el objetivo de obtener un efluente apto para aplicación en la horticultura. Se redujo la conductividad de la corriente en un 78%.

Como se ha comentado las principales ventajas de la EDR con la reducción de los procesos de scaling y fouling y, en consecuencia, la reducción de aditivos químicos o de la necesidad de pretratamiento previo. Sin embargo, las principales desventajas son la pérdida de volumen durante el cambio de polaridades y un sistema hidráulico más complejo [59].

1.4.5. Electrodialisis para la recuperación de nutrientes

La ED es una tecnología de concentración que, combinada con tecnologías de recuperación, como pueden ser los contactores de membranas (HFMC) o el proceso de cristalización de estruvita, resulta en un prometedor avance en el campo de la recuperación de nutrientes de las aguas residuales. La obtención simultánea de una corriente diluida, por una parte, y de una corriente

concentrada en nutrientes con potencial de recuperación, por la otra, se traducen en una generación de residuo cero, cumpliendo con los estándares de la economía circular.

Sin embargo, el desarrollo de la tecnología en el campo de la recuperación de nutrientes debe seguir evolucionando para encontrar soluciones cada vez más eficientes y hacer frente así a los principales problemas de la tecnología, como son los fenómenos de *scaling* y *fouling*, así como para reducir el consumo energético de la misma.

A continuación se describen brevemente algunas de las investigaciones más relevantes de los últimos años. Zhang et al. [75] trabajaron con electrodialisis selectiva (SED) para aumentar la eficacia de recuperación de fosfato en el efluente de un reactor de cristalización de estruvita (simulado mediante el uso de un agua sintética), alcanzando eficacias de recuperación del 93%. Por su parte, Tarpeh et al. [76], utilizaron un montaje a escala laboratorio combinando la ED convencional con una membrana hidrofóbica para la recuperación de amonio de la orina, obteniendo sulfato de amonio con eficacias de recuperación del 93% tras 24 horas de operación y con consumos energéticos de $8,5 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ N}$. Ye et al [77] desarrollaron un sistema de SED para fraccionar y concentrar simultáneamente los iones contenidos en una disolución de agua sintética obteniendo tres corrientes producto, mediante el uso de membranas monovalentes aniónicas y catiónicas. Las corrientes finales fueron mezcladas para obtener fosfato cálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) y fosfato de magnesio ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) en valores aproximados del 80% para el primero y del 20% para el segundo. Ward et al [78] operaron una planta piloto con un *stack* de 30 pares de celda para concentrar el nitrógeno contenido en el

sobrenadante de un proceso de digestión anaerobia. Las concentraciones de nitrógeno alcanzadas aumentaron 8 veces con respecto a los valores iniciales. Los consumos energéticos fueron de $4,9 \pm 1,5 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ N-NH}_4$. Guo et al. [79] utilizaron un sistema de electrodiálisis con membranas bipolares acoplado a un contactor de membranas (IE-EDBM-MC) para la recuperación de amonio a partir de un agua sintética. Obtuvieron eficacias de eliminación del 99% del amonio contenido en la corriente de entrada y eficacias de recuperación del 74% de N-NH_4 con un consumo energético de $11,9 \text{ kWh} \cdot \text{kgN}^{-1}$ recuperados.

La mayoría de las investigaciones realizadas para la recuperación de nutrientes a partir de la tecnología de electrodiálisis usaron agua sintética en lugar de aguas reales. Trabajar con aguas reales para entender el funcionamiento del sistema es de vital importancia dada la elevada cantidad de iones presentes en ellas (soluciones multiónicas), así como de otras sustancias, que pueden cambiar todas ellas considerablemente la evolución del proceso, así como derivar en procesos de *scaling* y/o *fouling* – dependiendo del tipo de agua residual – siendo estos últimos los problemas principales de este tipo de sistemas.

CAPÍTULO 2

2. PLAN DE TRABAJO Y OBJETIVOS

Esta tesis doctoral se ha estructurado en 7 capítulos:

Capítulo 1: Este capítulo proporciona una introducción exhaustiva al contexto teórico actual sobre la recuperación de nutrientes de las aguas residuales y describe el estado del arte de la tecnología de electrodiálisis.

Capítulo 2: Se exponen el objetivo general de la tesis y del proyecto en el que ésta se enmarca, así como los objetivos específicos.

Capítulo 3: A lo largo de este capítulo se describe la planta piloto AnMBR de la cual se obtiene el efluente a tratar, así como los montajes experimentales de electrodiálisis empleados. Se detallan los métodos analíticos y los cálculos realizados para el desarrollo de este trabajo.

Capítulo 4: Se describen y se discuten los resultados obtenidos en la determinación de los parámetros óptimos de operación del proceso de electrodiálisis para el tratamiento del efluente del AnMBR mediante ensayos de corta duración.

Capítulo 5: En este capítulo se presenta la evolución de los ensayos realizados, aplicando los parámetros de operación determinados en el capítulo 4, aplicando mayores tiempos de operación.

Capítulo 6: Se integran diferentes soluciones para abordar la consecución de los objetivos principales del trabajo tanto en la corriente diluida como en la corriente concentrada, demostrando la viabilidad de la tecnología de

electrodiálisis para la concentración de nutrientes de un efluente de un reactor AnMBR.

Capítulo 7: En este capítulo final se presentan las conclusiones globales de los diferentes resultados obtenidos y las perspectivas futuras en el campo de la electrodiálisis para la recuperación de nutrientes de las aguas residuales.

2.1. Objetivos generales y específicos

El efluente de la planta AnMBR es una potencial fuente de nutrientes y podría ser reutilizada para riego o fertirrigación, ya que cumple con los requisitos de reutilización establecidos en el Reglamento Europeo 2020/741 (ver apartado 1.1.1). Sin embargo, según las necesidades de los cultivos, no todo el efluente del AnMBR tiene por qué ser destinado a riego/fertirrigación – atendiendo a factores como las necesidades de agua y nutrientes según el tipo de cultivo y la época del año –, siendo finalmente vertido a cauce público. En los casos en los que la reutilización del efluente del AnMBR, así como el vertido del mismo a cauce público, sean realizados en una zona catalogada como sensible, será necesario cumplir con los parámetros de vertido para nitrógeno y fósforo establecidos en la Directiva 91/271/CEE (ver apartado 1.1.1).

Por tanto, la utilización de un sistema AnMBR como tratamiento principal del agua residual podría requerir de una etapa de postratamiento para acondicionar la calidad del efluente a las necesidades del momento y del entorno. En este sentido, los procesos fisicoquímicos como la electrodiálisis son una alternativa prometedora de postratamiento gracias a su gran adaptabilidad, es decir, permiten poner en funcionamiento el proceso o no según las necesidades de

tratamiento del efluente, sin necesidad de mantenerlo en funcionamiento constante, como sería el caso de los procesos biológicos. Además, la electrodiálisis permitiría concentrar compuestos de interés presentes en el efluente del AnMBR, como amonio y fosfato, para su recuperación en forma de productos fertilizantes de interés comercial.

Según lo expuesto, el **objetivo principal** perseguido en esta tesis doctoral es la **aplicación del proceso de electrodiálisis** para **tratar**, por una parte, el efluente de una planta piloto AnMBR y, **concentrar**, por la otra, los nutrientes contenidos en él de manera simultánea (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** Concretamente, en la corriente tratada se persigue cumplir con los requisitos de vertido establecidos en la Directiva 91/271/CEE. Por otro lado, en la corriente concentrada se busca alcanzar valores de nitrógeno y fósforo adecuados – superiores a 500 mg/L y 60 mg/L de nitrógeno amoniacal y de fosfato, respectivamente – que permitan una posterior recuperación de estos nutrientes en forma de productos de valor añadido, como son los fertilizantes inorgánicos, aplicando tecnologías como los contactores de membranas (HFMC) o el proceso de cristalización de estruvita ((NH₄)MgPO₄·6H₂O). Para la consecución del objetivo principal de la tesis se han propuesto los siguientes **objetivos específicos**:

Capítulo 4:

- Determinar la intensidad límite del sistema mediante la construcción de la curva de polarización y a partir de esta, determinar la intensidad de trabajo óptima.
- Estudiar el efecto de la intensidad aplicada al proceso de ED.

- Evaluar la membrana de intercambio aniónico más apropiada para la recuperación de fosfatos.
- Estudiar el efecto del número de pares de celda.
- Determinar el modo de funcionamiento óptimo de la fuente de alimentación: modo galvanostático o modo potencioestático.

Capítulo 5:

- Evaluar la estabilidad del proceso mediante la realización de ensayos con tiempos de operación prolongados y aplicando los parámetros óptimos de operación determinados en el capítulo 4.
- Evaluar el efecto de la acidificación del compartimento concentrado.
- Evaluar el proceso de ED reversible para disminuir el *scaling* en membranas.
- Determinar el efecto de la reducción de iones propensos a la precipitación en la corriente de entrada al proceso de ED.
- Determinar la retención de fosfato, calcio y magnesio en las membranas de intercambio iónico.

Capítulo 6:

- Evaluar la configuración de celdas en serie como alternativa para el tratamiento de la corriente diluida.
- Evaluar el uso de resinas de intercambio catiónico como alternativa para la concentración de nutrientes en la corriente concentrada.
- Evaluar la ED selectiva como alternativa para la separación de los cationes divalentes de la corriente concentrada.

CAPÍTULO 3

3. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describe, por una parte, la corriente de entrada al proceso de electrodiálisis, así como los montajes a escala laboratorio utilizados para el desarrollo del presente trabajo y, por otra parte, se describe con detalle el procedimiento experimental para cada bloque de ensayos realizado, así como los métodos analíticos y equipos usados para la determinación de los parámetros analizados.

3.1. Corriente de entrada al sistema de electrodiálisis: permeado del reactor AnMBR.

En el presente trabajo se utilizó el efluente de un reactor AnMBR como corriente de entrada al proceso de electrodiálisis (ED). La planta AnMBR se encuentra situada en la EDAR de la Conca del Carraixet (Alboraya, Valencia) y es alimentada con agua residual urbana proveniente del proceso de desarenado/desengrasado de la propia EDAR. En la Figura 3.1, se presenta un diagrama de flujo de la planta AnMBR y en la Figura 3.2 se muestra una imagen de la misma. El agua residual, tras pasar por las etapas de desbaste y desareando/desengrasado instaladas en la EDAR, es llevada a un rototamiz (1) con tamaño de paso 0,5 mm para evitar daños en las membranas. El hundido del rototamiz es introducido en un tanque de regulación (2) para ser llevado, manteniendo un caudal constante, al reactor AnMBR (3). El reactor tiene un volumen de 1,3 m³, con un espacio de cabeza para la acumulación del biogás de 0,4 m³ y dispone de dos módulos de membranas externos de un volumen de 0,8 m³ cada uno (4 y 5) (espacio de cabeza de 0,2 m³ cada uno), resultando en

un volumen total de reactor de $2,1 \text{ m}^3$. Los módulos de membrana están compuestos por membranas de ultrafiltración de fibra hueca (PURON © Koch Membrane Systems (PUR-PSH31), USA) y presentan un tamaño de poro de $0,03 \text{ }\mu\text{m}$. Para recuperar el metano disuelto del permeado de las membranas (agua tratada), la planta piloto cuenta con un sistema de desgasificación constituido por un módulo comercial de membranas no porosas de polidimetilsiloxano (PDMS) con un área útil de $2,1 \text{ m}^2$ (PermSelect®, MedArray Inc. USA). El permeado obtenido es acumulado en un tanque Clean-In-Place (CIP) de $0,2 \text{ m}^3$ (6).

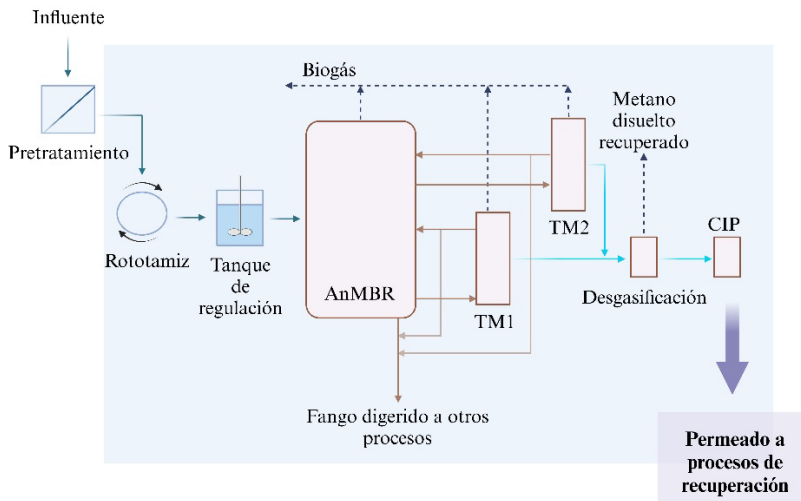


Figura 3.1. Diagrama de flujo de la planta piloto AnMBR.



Figura 3.2. *Planta piloto AnMBR situada en la EDAR de la Conca del Carraixet.*

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presentan las concentraciones promedio de entrada al proceso AnMBR (corriente afluyente) así como la salida del mismo, que será finalmente la corriente de entrada al proceso de ED. Destacar que, en el transporte de las muestras de permeado de AnMBR desde la EDAR hasta el laboratorio y durante la ejecución del experimento (depósitos abiertos al aire y recirculación constante de las disoluciones), la concentración de sulfuros final no fue detectada, debido a la oxidación de estos a sulfato. Por esta razón, no se incluye este elemento en las tablas de resultados presentadas.

Tabla 3.1. *Afluente y efluente del reactor AnMBR.*

	Afluente AnMBR			Efluente AnMBR / Entrada ED		
pH	7,71	±	0,18	6,82	±	0,11
Conductividad (mS/cm)	1,91	±	0,15	1,81	±	0,43
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	332,3	±	61,9	642,1	±	97,4
DQO _{sol} (mg/L)	84	±	22,2	61	±	25,2
N-NH ₄ (mg/L)	35,7	±	3,7	56,0	±	5,2
P-PO ₄ (mg/L)	4,3	±	0,3	8,1	±	1,5
S-SO ₄ (mg/L)	157,5	±	16,5	122,4	±	46,6
Cl (mg/L)	239	±	34,6	263,5	±	53,7
Na (mg/L)	151	±	23,9	126,1	±	18,5
K (mg/L)	19,3	±	2,9	13,1	±	3,4
Mg (mg/L)	49,2	±	2,7	43,7	±	4,1
Ca (mg/L)	169,8	±	9,6	165,9	±	10,9

3.2. Montajes a escala laboratorio

Durante el desarrollo de la presente tesis doctoral se trabajó con dos montajes de electrodialisis a escala laboratorio con el objetivo de concentrar, por una parte, el amonio y el fosfato contenidos en el efluente del reactor AnMBR, y, por otra parte, obtener un efluente tratado apto para su vertido a cauce público, según establece la Directiva 91/271/CEE, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas (1991). Cada montaje se compone de una celda de ED comercial, concretamente una celda **64-002** y una **celda 64-004** (PCCell GmbH, Alemania).

La celda 64-002, celda de electrodialisis convencional, permite la generación de dos corrientes básicas: una corriente concentrada tanto en aniones como en cationes, y una corriente diluida también en aniones y cationes. El sistema de bombeo, sensores de conductividad y temperatura, así como el software de control del proceso fueron proporcionados por el mismo proveedor.

La celda 64-004, celda de selectrodialisis, permite la separación de los cationes divalentes del resto de iones mediante la generación de cuatro corrientes. Sin embargo, para el objetivo concreto de este trabajo sólo fue necesario el uso de tres de las cuatro corrientes disponibles, siendo éstas: una corriente concentrada en aniones y cationes monovalentes, otra corriente concentrada en cationes divalentes y, finalmente, una corriente diluida. Para poder trabajar con esta celda, se realizó una ampliación del montaje ya existente gracias a la adición de dos sistemas de bombeo y dos sensores de conductividad y temperatura. Además, se realizó una actualización del software de control. En

los siguientes apartados, se incluye una explicación exhaustiva de las partes de cada uno de estos montajes y de su funcionamiento.

3.2.1. Montaje de electrodiálisis convencional a escala laboratorio: celda 64-002.

El montaje de electrodiálisis a escala laboratorio se compone de la celda 64-002 y del sistema de bombeo, sensores y elementos necesarios para el correcto funcionamiento del proceso (este último denominado como conjunto BED 1-2, según proveedor). En la Figura 3.3 se muestra una imagen de la celda 64-002 a la izquierda (a) y del montaje completo BED 1-2 (sistema de bombeo, tanques, sensores, etc.) a la derecha (b).

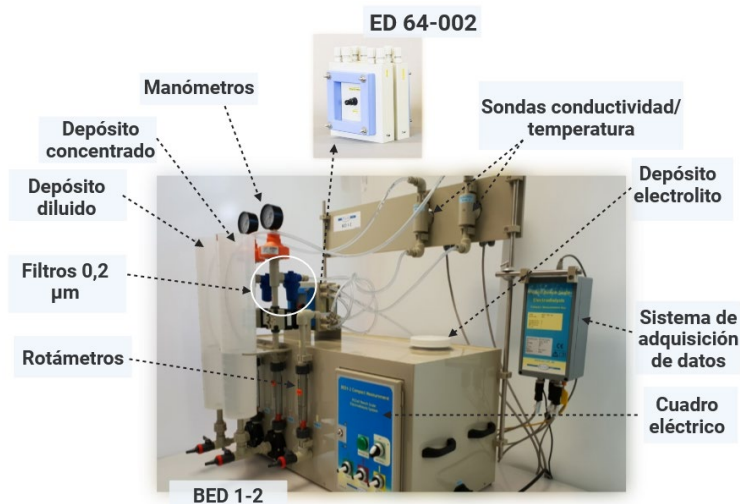


Figura 3.3. Montaje de electrodiálisis convencional a escala laboratorio (conjunto BED 1-2 y celda 64-002).

La celda 64-002 se compone de cuatro bucles de entrada y de salida: uno para la corriente concentrada, otro para la corriente diluida, y dos para analito y catolito, respectivamente. En este caso, el electrolito usado fue el mismo para ambos electrodos, así pues, se unieron ambas corrientes en una única corriente de electrolito. El *stack* de ED (110 x 110 cm) permite trabajar con un máximo de 10 pares de celda, siendo un par de celda la unidad de repetición compuesta por un compartimento concentrado, una membrana de intercambio aniónico (AEM, del inglés, *Anionic Exchange Membrane*), un compartimento diluido y una membrana de intercambio catiónico (CEM, del inglés, *Cationic Exchange Membrane*) (ver Figura 3.5). Esto se traduce en un total de 21 membranas (10 AEM, 9 CEM y 2 CEM de cierre). Los electrodos DSA (del inglés, *Dimensionally Stable Anode*), tanto para el ánodo como el cátodo, están compuestos por una aleación de titanio recubierto de óxido de rutenio. Esto permite el cambio de polaridades del electrodo en caso de querer operar el sistema de forma reversible (electrodiálisis reversible, EDR). El caudal nominal de las corrientes de concentrado y de diluido oscila entre 4 y 8 L/h, lo que supone que, trabajando con el número máximo de pares de celda, el caudal total tratado para cada corriente variará entre 40 L/h y 80 L/h. El caudal de electrolito puede variarse entre los 125 L/h y los 150 L/h. Los tanques de concentrado y diluido tienen una capacidad de 2 L y el tanque de electrolito de 5 L. En la Figura 3.4 se muestra un esquema del funcionamiento del montaje de electrodiálisis en cuestión, una vez realizada la alimentación al sistema.

El sistema de bombeo para las corrientes de concentrado y diluido (BED 1-2) está compuesto por dos sensores de conductividad y temperatura (CTI-500, JUMO GmbH & Co, Germany), dos rotámetros para la visualización del caudal (DFM 165, Stubbe GmbH & Co, Germany) y dos

bombas centrífugas (NDP 14/12, ITS-Betzel, Germany). El control de caudal de entrada a la celda se realiza gracias a una válvula de diafragma (Gemu 617, GmbH & Co, Germany).

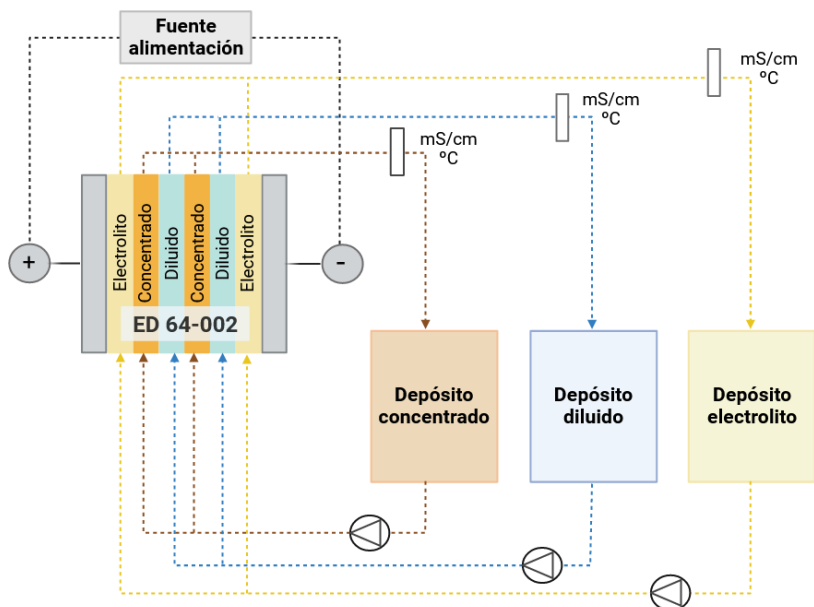


Figura 3.4. Diagrama de funcionamiento del montaje de electrodiálisis a escala laboratorio (celda 64-002).

Previo a la entrada de las corrientes de diluido y de concentrado de la celda, se colocó un filtro con tamaño de poro de $0,2\ \mu\text{m}$ para la prevención del fouling en las membranas de intercambio iónico. La corriente de electrolito (NDP 25/4, ITS-Betzel, Germany) no dispone de control de conductividad ni de temperatura, y estos parámetros fueron medidos a partir una sonda portátil de conductividad/temperatura (TetraCon® 325, WTW, Germany). Las medidas

de pH de todas las corrientes se realizaron con una sonda portátil (Sentix® 41, WTW, Germany). Así mismo, el sistema dispone de una fuente de alimentación (Votcraft PPS-11815 power supply, Conrad Electronics, Germany) que permite obtener una corriente máxima de 5 A y un voltaje máximo de 36 V. El sistema permite el control hidráulico automático y todos los parámetros de operación fueron controlados desde el software suministrado por la empresa (PCCell GmbH, Alemania). En la Figura 3.5 se representa el funcionamiento de la celda 64-002 con mayor detalle.

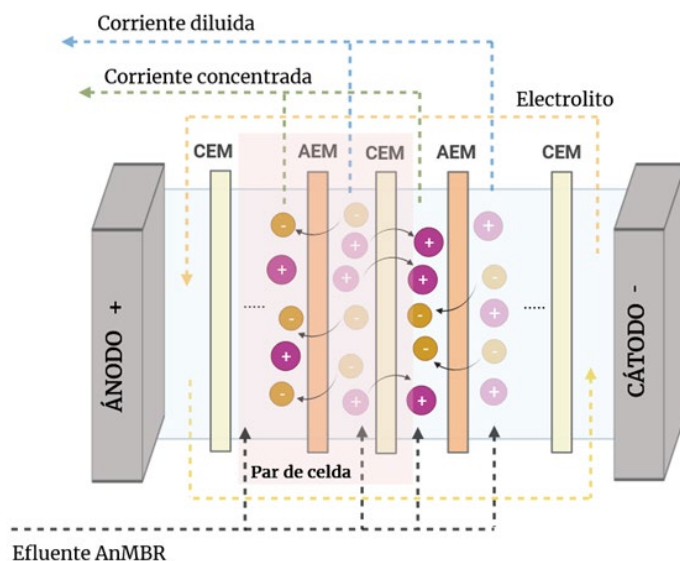


Figura 3.5. Esquema del funcionamiento interno de la celda 64-002 con dos corrientes de salida, una corriente diluida y una concentrada.

Mirando la Figura 3.5 de izquierda a derecha, esto es desde el ánodo hacia el cátodo, el compartimento concentrado se genera entre las membranas catiónica

(CEM) y aniónica (AEM), y el compartimento diluido lo hace entra las membranas aniónica (AEM) y catiónica (CEM). La corriente de entrada al proceso de ED (efluente del AnMBR) se introduce inicialmente en los compartimentos diluido y concentrado, sin embargo, durante el transcurso de los experimentos, únicamente se rellenó el compartimento diluido tras la finalización de cada ciclo de trabajo (como se explicará en el apartado 3.3.2.1). Este compartimento se encuentra entre una AEM y una CEM y los iones migrarán hacia los compartimentos concentrados contiguos. Concretamente, los aniones atraídos por la carga del ánodo atravesarán la AEM concentrándose en el compartimento concentrado contiguo, del lado del ánodo. Por el contrario, los cationes, atraídos por la carga del cátodo, migrarán hacia éste atravesando la CEM y concentrándose en el compartimento concentrado del lado del cátodo. A su vez, el compartimento diluido, irá disminuyendo su concentración.

Las corrientes concentrada y diluida son recirculadas de manera continua hasta que se da por finalizado el proceso. Por otro lado, la corriente de electrolito es recirculada alrededor de los electrodos. La colocación de membranas catiónicas a ambos extremos permite evitar la pérdida de iones de interés hacia el electrolito, en este caso el fosfato, dada su menor proporción con respecto al amonio. No obstante, parte de los cationes migrarán hasta esta corriente, por ello, en los extremos del *stack* se colocarán membranas CEM de cierre, pues presentan una mayor resistencia al paso de los cationes (ver), de forma que se minimizará la pérdida de estos hacia el electrolito. La distribución de cada una de las corrientes es posible gracias a la introducción de espaciadores entre cada una de las membranas que componen el *stack*, que según como se coloquen dirigirán el flujo de las diferentes corrientes hacia un compartimento u otro.

3.2.2. *Montaje de selectrodialisis a escala laboratorio: celda 64-004.*

Para poder operar con la celda 64-004 se realizó una ampliación del montaje BED 1-2 empleado durante la operación de la celda 64-002. Esta ampliación consistió en la adquisición de dos sistemas de bombeo adicionales (NDP 25/4, ITS-Betzel, Germany) con las respectivas sondas de conductividad y temperatura (CTI-500, JUMO GmbH & Co, Germany), además de una actualización del software de control ya existente. En la Figura 3.6, se puede ver la ampliación del montaje anterior junto con la celda 64-004. Los depósitos adicionales disponen de una capacidad de 2 L.

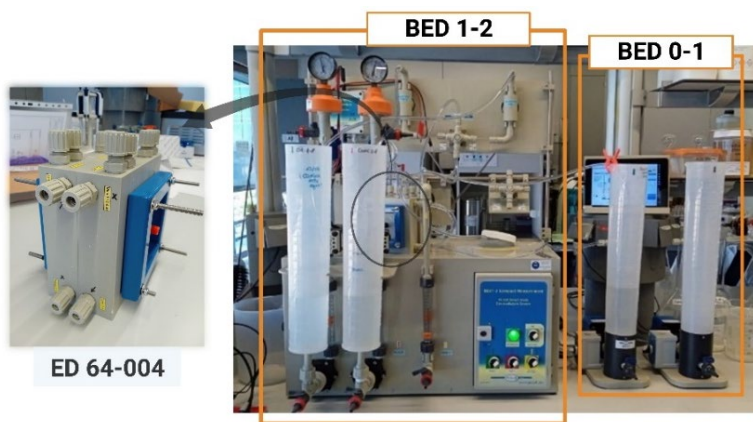


Figura 3.6. *Montaje de selectrodialisis a escala laboratorio para la celda 64-004.*

Las características de la celda 64-004 son las mismas que las de la celda 64-002, salvo que se dispone de seis bucles para la generación de cuatro corrientes distintas, además de las dos de electrolito. Estas últimas, del mismo

producto catiónico, y una corriente concentrada en el resto de los iones. Para ello, fue necesario el uso de membranas catiónicas monovalentes (MVK).

Por otro lado, en la Figura 3.8 se muestra el esquema de funcionamiento de la celda 64-004.

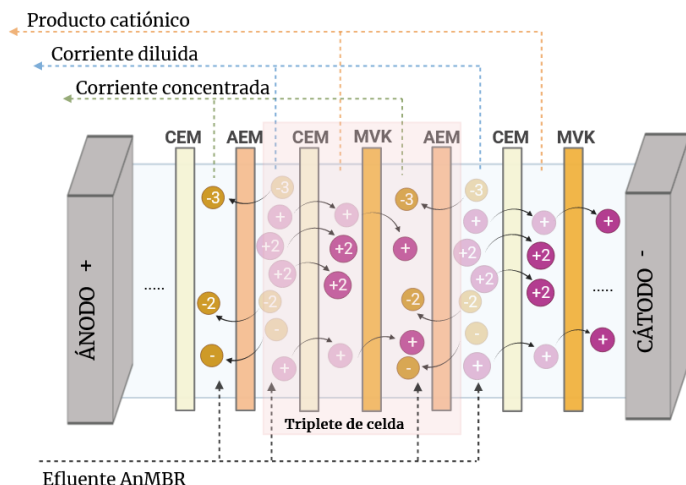


Figura 3.8. Esquema del funcionamiento interno de la celda 64-004, con tres corrientes de salida; una corriente concentrada, una corriente diluida y un producto catiónico.

Las corrientes diluida y concentrada se generan de la misma forma que se ha comentado para la celda ED 64-002. El efluente del AnMBR es introducido inicialmente en los compartimentos diluido y concentrado y durante el transcurso de los diferentes experimentos, se introduce únicamente en el compartimento diluido, tras la finalización de cada ciclo de trabajo. El producto catiónico (cationes divalentes) se generará entre una CEM y una

membrana monovalente catiónica (MVK). Los cationes migrarán desde la entrada del efluente del AnMBR (compartimento diluido, AEM-CEM) hacia el cátodo, atravesando la CEM. Después, los cationes monovalentes atravesarán, de la misma forma, la MVK, quedando los cationes divalentes retenidos entre la CEM-MVK.

3.2.3. *Membranas de intercambio iónico*

En los ensayos realizados con la celda 64-002 se emplearon dos tipos de membrana catiónica y tres de modelos de membrana aniónica. Las CEM empleadas fueron la PC-SK y la MTE (membrana catiónica de cierre). La membrana PC-SK es una membrana homogénea con una base orgánica de ácido sulfónico como parte activa y un refuerzo de poliéster como parte inactiva. Las membranas MTE presentan también la misma estructura y composición que las PC-SK, pero el refuerzo de esta última es de polietileno y, además, presentan una resistencia eléctrica mayor, con el objetivo de impedir el paso de los cationes al electrolito. Además, presenta un espesor mayor que la PC-SK. En cuanto a las AEM, los tres modelos que se utilizaron se diferenciaron por su resistencia eléctrica y por su selectividad al paso de los iones fosfato. Concretamente, los modelos empleados fueron: Acid 100, Acid 60 y Acid 100 OT. Las AEM presentan una estructura orgánica homogénea de amonio cuaternario, parte activa o selectiva de la membrana, y un refuerzo de poliéster, parte inactiva o estructural de la misma.

Por otro lado, en los ensayos realizados con la celda 64-004 se utilizaron tres tipos de membranas catiónicas: las membranas PC-SK y MTE nombradas en el párrafo anterior; y las membranas monovalentes catiónicas, MVK, para la

separación de los cationes divalentes y monovalentes. La membrana MVK tiene la misma composición y estructura que la membrana PC-SK. Sin embargo, para evitar el paso de los cationes divalentes, a esta membrana se le agrega una fina capa de iones de carga contraria a los de la propia membrana. De esta forma, se fomenta la repulsión electrostática de los cationes en disolución con mayor carga (cationes divalentes) pero se permite el paso a los de menor carga (cationes monovalentes). La adición de esta capa de contraiones a la membrana catiónica MVK resulta en una mayor resistencia eléctrica de la misma. Finalmente, en estos ensayos se utilizó como membrana aniónica la membrana Acid 100 OT, comentada en el párrafo anterior. Todas las membranas presentaron unas dimensiones de 110 x 110 cm y un área activa de 64 cm². En la Tabla 3.2 se presentan las principales características de las membranas utilizadas y en la Figura 3.9 se pueden ver imágenes de cada una de las membranas.

Tabla 3.2. *Características de las membranas empleadas en el proceso de ED.*

Tipo de membrana	PC-SK	MVK	MTE	Acid 100	Acid 60	Acid 100 OT
Uso general	Desalinización estándar	Cationes monovalentes	Membrana de cierre	Ácido sulfúrico	Ácidos monovalentes	Eliminación fosfato
Composición	Ácido sulfónico	Ácido sulfónico	Ácido sulfónico	Amonio	Amonio	Amonio
Resistencia ($\Omega \text{ cm}^2$)	~ 2.5	~ 6	~ 4,5	~ 5	~ 2	~ 4
Intervalo de pH	0-11	0-10	0-13	0-10	0-9	0-10
Espesor (μm)	100-120	100-120	220	80	100-110	100-110
T _{máxima} (°C)	50	45	40	60	60	40
Refuerzo	Poliéster	Poliéster	Polietileno	Poliéster	Poliéster	Poliéster

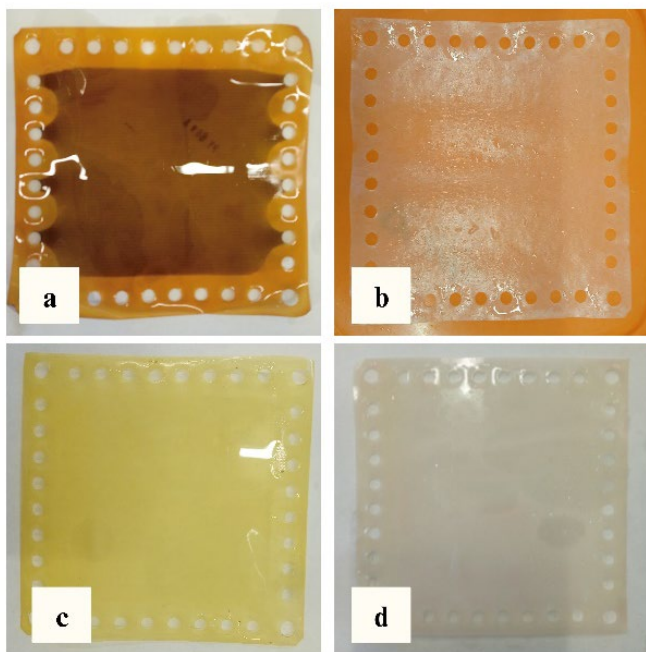


Figura 3.9. a) *Membrana Acid 100 OT (AEM).* b) *Membrana PC-SK (CEM).* c) *Membrana monovalente catiónica (MVK).* d) *Membrana catiónica de cierre.*

Por último, se introdujeron tantos espaciadores como membranas había en el *stack*. Los espaciadores tienen la función de guiar el flujo al compartimento correspondiente según en la posición en la que se coloquen, además de mantener fija la distancia entre membranas. Los espaciadores están fabricados de polipropileno y tienen un espesor de 0,45 mm y dimensiones de 110 x 110 cm. En la Figura 3.10 se muestra una fotografía de la celda 64-002 con los espaciadores y membranas ya colocados sobre la cara del ánodo. En

esta última figura se puede ver el espaciador de cierre final, donde no existe paso de flujo hacia los orificios para evitar el contacto de las disoluciones de los diferentes compartimentos con el electrolito. Al inicio del stack se coloca, de la misma manera, un espaciador de cierre. En la Figura 3.11 se muestran, de izquierda a derecha, los espaciadores colocados sobre la cara del ánodo, en la posición en la que permiten la entrada de la corriente concentrada, diluida y del producto catiónico, respectivamente. Como se puede ver en la Figura 3.11, los orificios rodeados dejan fluir la disolución y los que no se encuentran rodeados impiden el paso de esta.

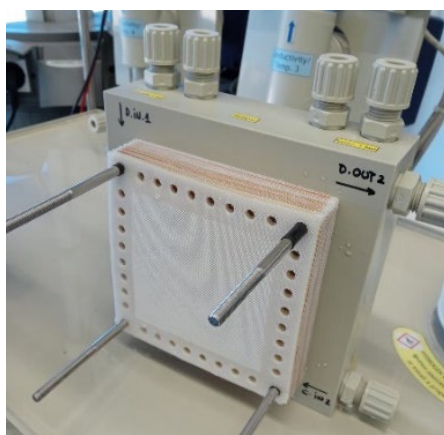


Figura 3.10. Celda con espaciadores y membranas.

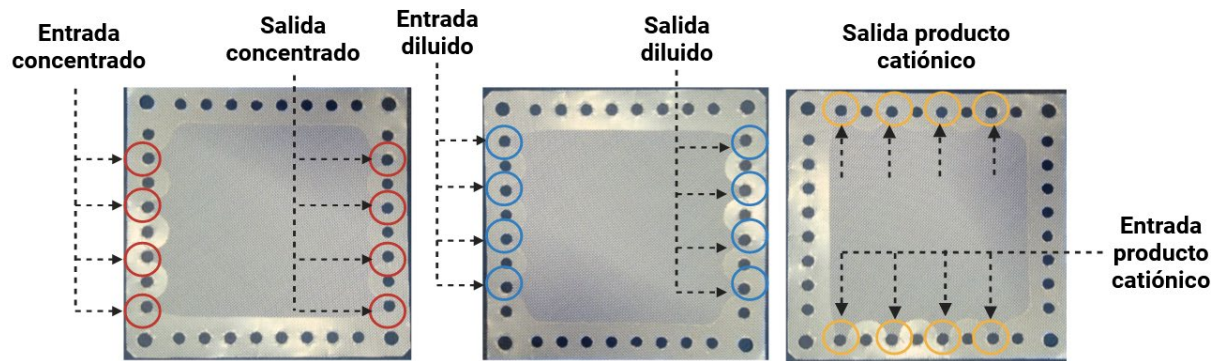


Figura 3.11. Espaciadores colocados para dirigir el flujo al compartimento concentrado (a), al compartimento diluido (b) y al compartimento del producto catiónico (c).

3.3. Procedimiento experimental

El trabajo experimental desarrollado en esta tesis se ha dividido en tres capítulos diferenciados, los cuales son enumerados a continuación.

- **Estudios preliminares** a partir de los cuales se obtuvieron los parámetros óptimos de operación para el proceso de ED. Inicialmente se trabajó con la celda 64-002 para obtener la curva de polarización y determinar la intensidad límite del sistema ($I_{lim.}$), y así la intensidad óptima del mismo. Posteriormente, se realizaron experimentos de corta duración en un proceso de ED convencional (generación de dos corrientes: diluida y concentrada) con el fin de determinar los parámetros de operación restantes (intensidad aplicada, modelo de membrana aniónica, número de pares de celda y modo de operación de la fuente de alimentación) y estudiar su efecto sobre el proceso de ED.
- **Ensayos prolongados en el tiempo** para evaluar la viabilidad de un proceso de ED convencional para alcanzar los objetivos de concentración y calidad de vertido propuestos, operando una celda 64-002 bajo los parámetros óptimos de operación obtenidos en los estudios preliminares.
- **Configuración del proceso de ED** con el fin de **abordar diferentes problemas** derivados de la operación a largo plazo, para así cumplir con los objetivos fijados tanto en la corriente diluida (o tratada) como en la corriente concentrada (o recuperada). Se utilizó la celda 64-002 para la realización de dos ensayos: un proceso de ED convencional

combinando dos celdas en serie y un proceso de ED convencional, el afluente del cual fue pretratado con resinas de intercambio catiónico. Por otro lado, se utilizó la celda 64-004 para llevar a cabo un proceso de electrodiálisis selectiva.

En los siguientes apartados se expondrá el procedimiento experimental seguido para abordar los 3 bloques de experimentación recién descritos. En todos los ensayos realizados se usó una disolución de H_2SO_4 0,01M como electrolito de soporte para evitar problemas de operación como el *scaling* en los electrodos y membranas. Para las corrientes de concentrado y diluido se usó permeado proveniente de la planta AnMBR situada en la EDAR de la Conca del Carraixet (Alboraya, Valencia).

3.3.1. Cronopotenciometrías para la construcción de la curva de polarización: celda 64-002.

Se determinó la curva de polarización del sistema, a partir de la cual, se obtuvo la I_{lim} , del mismo trabajando con la celda 64-002. Para ello, se realizaron cronopotenciometrías a diferentes valores de intensidad y para cada uno de estos valores se determinó el potencial de equilibrio, esto es, el valor al cual el voltaje se vuelve estable para una intensidad dada. La celda se operó desde 0,1 A hasta 1,1 A y, en este caso, los ensayos fueron realizados de manera continua (sin recirculación de las corrientes) para mantener las condiciones iniciales de concentración a la entrada del *stack* durante todo el experimento.

Para cada cronopotenciometría se llenaron los depósitos de diluido, de concentrado y de electrolito, se conectaron las bombas pertinentes y se estableció el primer valor de intensidad. Cuando el voltaje mostrado para la

intensidad establecida no varió, se anotó dicho valor, se apagó la fuente de alimentación y se desconectaron las bombas para permitir la relajación del sistema y poder comenzar así, una nueva cronopotenciometría. Se repitió el procedimiento descrito para todos los valores de intensidad.

3.3.2. Ensayos mediante electrodiálisis convencional: celda 64-002.

Los ensayos realizados mediante ED convencional fueron aquellos en los que se trabajó con la celda 64-002 y el montaje BED 1-2, descrito en el apartado 3.2.1.

Al inicio de cada ensayo se rellenaron los depósitos de concentrado y de diluido con 1,5 L y 2 L de permeado del reactor AnMBR, respectivamente, y el electrolito se rellenó con 2 L de disolución H_2SO_4 0,01 M. Antes de iniciar el experimento, todas las corrientes se hicieron recircular por el sistema hasta comprobar que la conductividad fuese estable en cada una de ellas. Después, se conectó la fuente de alimentación en función del modo de trabajo, esto es galvanostático o potencioestático, y se empezó a contabilizar el tiempo de experimento. En los experimentos realizados en este trabajo se operó por ciclos, es decir, las corrientes se recircularon continuamente hasta finalizar el experimento. Al acabar, se desconectó primero la fuente de alimentación y después las bombas, para evitar que electrodos y membranas pudiesen sufrir daño alguno. El final de cada ciclo se estableció en función del modo de operación empleado, esto es, galvanostático o potencioestático. Del mismo modo, el final de un experimento vino dado en función de si el experimento fue de corta duración o de larga duración.

La toma de muestras se realizó a mitad y a final de cada uno de los ciclos del experimento para las corrientes de concentrado, diluido y electrolito. El volumen de las muestras fue de 5 ml para la corriente concentrada y para el electrolito, tanto para las muestras a mitad como a final de ciclo. Para la corriente diluida se tomaron 10 ml para las muestras a mitad de ciclo y 15 ml para las muestras a final del mismo. Los volúmenes de muestra se establecieron de acuerdo a las diluciones necesarias para su posterior análisis.

La concentración del alimento (permeado del AnMBR) se determinó diariamente, previamente a su introducción en el sistema de ED. De esta forma, se pudo controlar la evolución de los iones dentro de un mismo ciclo, así como a lo largo de todo el proceso.

3.3.2.1. Condición final de ciclo

Cuando la celda es operada en modo **galvanostático**, se fija la intensidad de trabajo y según establece la Ley de Ohm, el potencial de ésta va aumentando, debido al aumento de la resistencia del sistema, hasta alcanzar valores elevados que pueden resultar perjudiciales para los electrodos y las membranas (22 V, según proveedor). La resistencia del sistema aumenta debido a la disminución de iones en la capa de difusión límite de la superficie de la membrana (DBL) del lado diluido y, por lo tanto, al fenómeno de polarización por concentración. En este momento, se considera que ha finalizado un ciclo de trabajo. Por su parte, cuando la celda es operada en modo **potenciostático**, se fija el potencial de trabajo y en este caso, según establece la Ley de Ohm, la intensidad va disminuyendo hasta alcanzar valores tan bajos en los que no se observa ningún cambio significativo en los valores de concentración de las

diferentes corrientes. Llegado este punto se considera finalizado un ciclo de trabajo operando en modo potencioestático.

Así pues, la consigna de finalización de ciclo fue el límite de voltaje, operando en modo galvanostático, y las bajas conductividades en el compartimento diluido, operando en modo potencioestático. En cualquiera de los dos casos, tras alcanzar las consignas de paro descritas, se vació el compartimento diluido y se rellenó con nuevo permeado del reactor AnMBR, con el objetivo de aumentar la conductividad en dicho compartimento. De esta forma, se fuerza la disminución de la resistencia del sistema, lo que se traduce en la disminución del potencial de celda, cuando el sistema es operado en modo galvanostático y en el aumento de la intensidad, en el caso de que el sistema sea operado en modo potencioestático, comenzando así, un nuevo ciclo de trabajo.

Cabe puntualizar que, con la finalidad de no parar las bombas ni el equipo cada vez que se alcanzaba el final de ciclo, en lugar de vaciar la totalidad del depósito, se dejó un remanente de 200 mL en este. De esta forma se evitó que la bomba aspirase aire y no fue necesaria la parada de la fuente de alimentación ni del bombeo.

3.3.2.2. Condición final de experimento

La condición de final de experimento vino determinada en función de los objetivos del mismo. Se realizaron dos tipos de experimentos clasificados en función del tiempo de duración de estos: experimentos de corta duración (CD) o preliminares y experimentos de larga duración (LD).

Los experimentos CD fueron realizados para establecer los parámetros óptimos de operación y establecer su efecto sobre el sistema:

- i. Intensidad aplicada a la celda: se trabajó con 1 par de celda con configuración CEM/AEM/CEM, siendo la membrana aniónica la Acid 100 y la catiónica del tipo PC-SK. Se estudiaron 4 intensidades distintas: 0,48 A, 0,40 A, 0,33 A y 0,24 A.
- ii. Membrana aniónica: se trabajó con 1 par de celda y una intensidad de 0,24 A. Se usaron 3 membranas aniónicas diferentes (PC Acid 100, PC Acid 100 OT y PC Acid 60) y la membrana PC-SK como membrana catiónica.
- iii. Número de pares de celda: se trabajó con 1, 5 y 10 pares de celda, usando la membrana aniónica Acid 100 OT y 0,24 A de intensidad. El caudal de trabajo fue de 5 l/h, 25 l/h y 50 l/h para 1, 5 y 10 pares de celda, respectivamente.
- iv. Modo de operación empleado: galvanostático o potencioestático. Se realizaron experimentos a diferentes potenciales (7,5 V, 10 V y 12 V) para compararlos con los ensayos anteriores realizados a intensidad constante (0,24 A). En la Tabla 3.3 se presenta un resumen de los experimentos realizados para esta batería de ensayos.

Tabla 3.3. *Condiciones experimentales de los ensayos preliminares.*

Batería de ensayos	Caudal (L/h)	Intensidad aplicada (A)	Potencial aplicado (V)	Membrana aniónica	Pares de celda
Efecto de la intensidad aplicada	5	0,48	I cte	PC Acid 100	1
		0,40	I cte	PC Acid 100	1
		0,33	I cte	PC Acid 100	1
		0,24	I cte	PC Acid 100	1
Efecto del tipo de membrana aniónica	5	0,24	I cte	PC Acid 100	1
		0,24	I cte	PC Acid 60	1
		0,24	I cte	PC Acid 100 OT	1
Efecto de los pares de celda	5	0,24	I cte	PC Acid 100 OT	1
	25	0,24	I cte	PC Acid 100 OT	5
	50	0,24	I cte	PC Acid 100 OT	10
Efecto del modo de operación	50	U cte	7,5	PC Acid 100 OT	10
		U cte	10,0	PC Acid 100 OT	10
		U cte	12,5	PC Acid 100 OT	10
		0,24	I cte	PC Acid 100 OT	10

**siendo I la intensidad aplicada y U el voltaje aplicado,*

Para la determinación de los parámetros óptimos de operación, se aplicaron tiempo de operación cortos (experimentos CD), bien fijando el número de ciclos a realizar, bien fijando la duración total del experimento.

En cambio, en los experimentos LD se operó sin límite de tiempo, es decir, se trabajó el tiempo necesario para alcanzar las concentraciones objetivo en el compartimento concentrado y para reducir las concentraciones en la corriente diluida hasta los límites de vertido establecidos en la normativa europea.

A lo largo de la tesis y como consecuencia de los resultados obtenidos en parte de los ensayos realizados con el esquema de ED convencional descrito en este apartado, se planteó la realización de experimentos bajo otras configuraciones de operación. A continuación, se describen las modificaciones realizadas sobre la ED convencional.

3.3.3. *Electrodiálisis Reversible (EDR)*

Se aplicó un proceso de EDR durante los ensayos LD, aunque este proceso no supuso ningún cambio en el montaje experimental a escala laboratorio y se operó de la misma forma que el proceso de ED convencional descrito en el apartado 3.3.2 . Desde el software del sistema se seleccionaba el cambio de polaridades de los electrodos para trabajar en modo reversible (ánodo (-) y cátodo (+)) apretando el botón “*EDR Reversal*” y se volvía al modo convencional (ánodo (+) y cátodo (-)) apretando el botón “*ED Conventional*”. El cambio de polaridades se realizó cada mitad de ciclo.

Cuando se realiza el cambio de polaridades de los electrodos es también necesario el cambio de las corrientes a la entrada y a la salida del stack,

convirtiéndose el compartimento diluido en concentrado y viceversa. Este cambio se realizaba de manera automática – al seleccionar los botones del software arriba indicados – a la entrada del stack, gracias al uso de válvulas automáticas. Sin embargo, a la salida del mismo fue necesario realizar el cambio de forma manual cada vez que se cambiaba el modo de trabajo.

3.3.4. Combinación del proceso de ED convencional con dos celdas en serie.

Para potenciar la reducción de las concentraciones de amonio y fosfato, en la corriente diluida del proceso de ED, se llevaron a cabo experimentos combinando dos celdas de ED en serie (64-002) operando en modo galvanostático la primera celda y en modo potenciostático la segunda. En la Figura 3.12 se muestra el esquema del proceso.

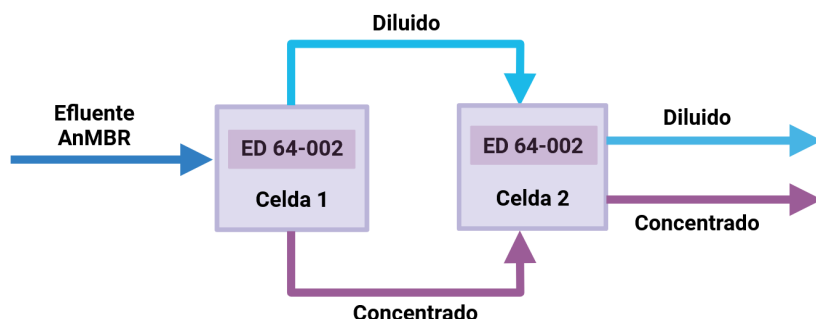


Figura 3.12. Combinación del proceso de ED convencional con dos celdas en serie.

Dado que el montaje de ED a escala laboratorio empleado en los ensayos no permitía el trabajo simultáneo con dos celdas, se simuló la operación de las dos celdas en serie realizando el proceso de ED en dos etapas experimentales

consecutivas trabajando con una única celda 64-002. Para ello, en una primera etapa, operando la celda en modo galvanostático a 0,24 A, se trató el permeado del AnMBR hasta alcanzar la concentración deseada en el compartimento concentrado, fijando como condición de final de ciclo un valor de la conductividad en el compartimento diluido en torno a 1 mS/cm. El volumen total de diluido generado en la primera etapa se trató en una segunda etapa donde la celda 64-002 se operó en modo potencioestático a 7,5 V hasta alcanzar, en el compartimento diluido, concentraciones de amonio y fosfato por debajo de los valores límites establecidos en la (Directiva 91/271/CEE para el nitrógeno y el fósforo).

3.3.5. Combinación de un proceso de ED convencional con el pretratamiento de la corriente de entrada mediante resinas de intercambio catiónico.

Con el objetivo de incrementar las concentraciones de los analitos de interés (amonio y fosfato) en el compartimento concentrado, se puso en marcha un experimento de larga duración combinado con un pretratamiento del permeado del AnMBR mediante el uso de resinas de intercambio catiónico, este último con el objetivo de reducir la concentración de calcio a la entrada del proceso de ED. Tras el pretratamiento, se operó aplicando un proceso de ED convencional de larga duración como el descrito anteriormente. En la Figura 3.13 se presenta un esquema del proceso descrito.

Concretamente, se emplearon resinas de intercambio catiónico (Shallow Cell™ SSTC60, SST® Purolite, USA) en forma de esferas con tamaños entre 300 y 1200 μm . Estas resinas presentan una estructura polimérica de gel reticulado de poliestireno con divinilbenceno con grupos funcionales de ácido

sulfónico e iones de intercambio Na^+ . Se trataron 71 litros de permeado del AnMBR en dos columnas en paralelo con un BV de 65,4 mL/columna (volumen útil de columna, del inglés, *Bed Volume*), con un caudal de trabajo de 64 mL/min.

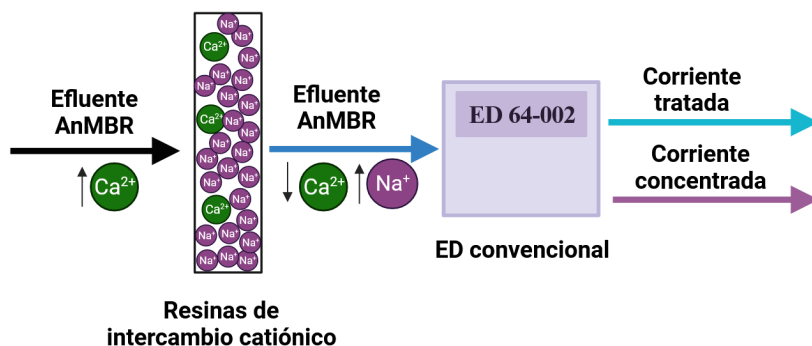


Figura 3.13. *Combinación de un pretratamiento del permeado del AnMBR con resinas de intercambio catiónico y un proceso de ED convencional.*

El trabajo correspondiente al pretratamiento mediante el uso resinas de intercambio iónico no fue desarrollado en la presente tesis doctoral si no que se realizó en colaboración con Laura Ruiz, doctoranda del grupo de investigación CALAGUA, que se encuentra actualmente realizando su tesis doctoral sobre la aplicación de diferentes tipos de resinas de intercambio iónico al efluente de un reactor AnMBR.

3.3.6. *Ensayos mediante electrodiálisis selectiva: celda 64-004.*

Para lograr la separación selectiva de cationes divalentes y monovalentes de la corriente de entrada, se empleó la celda 64-004. El procedimiento seguido para la realización de estos ensayos fue el mismo que para la ED convencional de larga duración (apartado 3.3.2). La única diferencia existente entre ambos procesos fue la generación de una tercera corriente – producto catiónico – tal y como se ha explicado en el apartado 3.2.2, resultando el proceso en dos corrientes concentradas (producto catiónico y concentrado del resto de iones) y una corriente diluida o tratada. Los caudales de las corrientes diluida, concentrada y producto catiónico fueron de 50 L/h y la corriente de electrolito varió entre 125 L/h y 150 L/h.

La corriente de producto catiónico fue inicialmente rellena con 2 L de NaCl 0,025 M – dado que los iones resultantes Na^+ y Cl^- no son iones de interés, ni intervienen en la formación de compuestos con tendencia a la precipitación –. A medida que el proceso avanzó, la corriente de producto catiónico fue concentrándose en cationes divalentes. Del mismo modo que el resto de las corrientes, la corriente de producto catiónico fue recirculada durante todo el experimento y de igual manera que la corriente concentrada de la ED convencional, el volumen de ésta se mantuvo constante a lo largo de todo el ensayo. Se puede consultar el diagrama del proceso en cuestión en el apartado 3.2.2.

Este proceso se realizó en modo galvanostático a 0,24 A, con 10 tripletes de celda y con las membranas Acid 100 OT, MVK y PC-SK descritas en el apartado 3.2.3.

3.4. Métodos analíticos

En este apartado se detallan, en primer lugar, los métodos analíticos empleados para el análisis de todas las muestras recogidas durante los ensayos de ED. En segundo lugar, se especifican los métodos analíticos utilizados de manera puntual para la determinación de la composición de los precipitados generados durante el proceso de ED. Por último, se describen los métodos analíticos empleados para el análisis de las membranas de intercambio iónico.

3.4.1. Analíticas principales de los experimentos de electrodiálisis

La composición iónica de las muestras recogidas durante los ensayos se analizó en un cromatógrafo iónico (CI) (883 Basic IC Plus, Metrohm, Suiza) según el método ASTM D4327 (*American Society for Testing and Materials*) para la determinación de aniones en agua y la norma DIN EN ISO 14911 (*International Standardization Organization*) para cationes en agua y aguas residuales. La columna de aniones (Metrosep A supp 5 250/4, Metrohm, Suiza) empleó una solución de 3,2 mM Na_2CO_3 / 1,0 mM NaHCO_3 como eluyente con un caudal de 0,7 ml/min y H_2SO_4 200 mM como supresor químico. En la columna de cationes (C4 150/4, Metrohm, Suiza) se utilizó como eluyente una mezcla de ácido oxálico 1 mM y HNO_3 3 mM con un caudal de 0,9 ml/min.

El pH se midió en cada una de las corrientes con un pH-metro (Sentix® 41, WTW) y la conductividad en la corriente de electrolito se midió con un conductímetro (TetraCon® 325, WTW, Alemania). Ambas medidas fueron determinadas según los métodos 4500-B y 2510-B, respectivamente, del *Standard Methods* [80]. La alcalinidad de las muestras del efluente del

AnMBR (corriente de entrada al proceso de ED) fue determinada según el método 2320-B del *Standard Methods* [80]. La Demanda Química de Oxígeno soluble (DQO_s) fue determinada por colorimetría según el método 5220-D del *Standard Methods* [80] y usando un espectrofotómetro Spectroquant® Prove300 (Merck KGaA, Germany).

En general, las muestras de entrada y salida del proceso de electrodiálisis no fueron filtradas para su análisis dado que provenían de un reactor AnMBR con una membrana de ultrafiltración con tamaño de poro de 0,03 µm.

3.4.2. Análisis de precipitados

Para el análisis de precipitados se aplicó la técnica de análisis elemental en la que se determinó el porcentaje de C, H, O, N y S. El resto de los elementos presentes en el sólido (P, K, Mg y Ca) se analizaron mediante espectroscopía de plasma con detector de masas (ICP-MS).

Para el análisis elemental se utilizó el equipo Flashsmart™ Elemental Analyser (Termofisher Scientific, Estados Unidos). El método analítico empleado se basa en la oxidación completa e instantánea de la muestra mediante combustión con oxígeno a una temperatura aproximada de 1020°C. Los productos de combustión son transportados por el gas portador hasta una columna cromatográfica donde se efectúa la separación. Un detector de conductividad térmica proporciona la señal para cada elemento que es traducida a contenido porcentual. Concretamente el porcentaje correspondiente al oxígeno se realizó en ausencia de oxígeno. Previo a su análisis, las muestras fueron secadas en estufa a 105 °C durante 24 horas y molturadas en molino de bolas por cuestiones de homogeneidad.

En el caso de ICP-MS, se utilizó el modelo ICPMS 7900 (Agilent Technologies, Estados Unidos). El método utilizado se basa en el acoplamiento de un método para generar iones (plasma acoplado inductivamente) y un método para separar y detectar los iones (espectrómetro de masas). La muestra, en forma líquida, es transportada hasta un nebulizador donde es transformada en aerosol gracias al gas argón. Los átomos presentes en la muestra son ionizados en la zona de plasma donde se pueden alcanzar temperaturas de hasta 8000 K y posteriormente, son separados según su relación carga/masa. Estas masas llegan al detector donde son cuantificadas. Previo a su análisis, las muestras fueron secadas en estufa a 105 °C durante 24 horas y posteriormente disueltas en agua acidificada y filtradas por 0,45 µm.

3.4.3. Análisis de las membranas de intercambio iónico

Finalizado el ciclo de vida de las membranas CEM y AEM, la estructura y morfología de éstas fue estudiada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un microscopio HITACHI HT7800 (Hitachi, Japón) de 120 kV de alto contraste con filamento de LaB₆.

3.5. Cálculos realizados

En este apartado se presentan los cálculos realizados para el tratamiento de los resultados obtenidos en los ensayos experimentales.

3.5.1. Consumo energético

El consumo energético se determinó mediante la ecuación (3) a partir del registro de datos de voltaje e intensidad del software de control del sistema de ED. Este parámetro se expresó por volumen de permeado del reactor del AnMBR tratado y por kg de N-NH₄ y P-PO₄ recuperado y eliminado. Este parámetro se calculó en cada uno de los experimentos realizados.

$$E = \int_0^t U \cdot I \cdot dt \quad (3)$$

Donde E es el consumo de energía en julios (W·s), I es la corriente aplicada en el instante t en amperios (A) y U es la tensión alcanzada en la celda en cada instante de tiempo, expresada en voltios (V).

3.5.2. Factores de dilución y de concentración

Se calcularon los factores de dilución (F_D) y de concentración (F_C) definidos en las ecuaciones (4) y (5). El factor de dilución expresa las veces que disminuye la concentración de la corriente de diluido o tratada con respecto a la corriente de entrada promedio en todo el experimento. Por el contrario, el factor de concentración expresa las veces que aumenta la concentración de la corriente concentrada con respecto a la corriente de entrada promedio. Estos

parámetros ofrecen una visión directa sobre el comportamiento del sistema tras la finalización de un experimento.

$$F_D = \frac{\bar{C}_{entrada}}{\bar{C}_{dil.t=f}} \quad (4)$$

$$F_C = \frac{C_{conc.t=f}}{\bar{C}_{entrada}} \quad (5)$$

Donde, $\bar{C}_{entrada}$ es la concentración promedio de entrada, $\bar{C}_{dil.t=f}$ es la concentración promedio de la corriente diluida al final de cada ciclo de trabajo y $C_{conc.t=f}$ la concentración final del experimento en el compartimento concentrado.

3.5.3. Eficacias de recuperación y de eliminación

Las eficacias de recuperación y de eliminación se presentan a continuación.

$$\eta_{recuperación} (\%) = \frac{m_{conc.t=f} - m_{conc.t=i}}{m_{entrada} - m_{dil.t=f}} \cdot 100 \quad (6)$$

$$\eta_{eliminación} (\%) = \frac{m_{entrada} - m_{dil.t=f}}{m_{entrada}} \cdot 100 \quad (7)$$

Donde $m_{entrada}$ son los gramos totales de entrada al sistema, $m_{dil.t=f}$ son los gramos totales acumulados en la corriente diluida al final de cada ciclo de trabajo, $m_{conc.t=f}$ los gramos totales en el compartimento concentrado al

finalizar el experimento y $g_{\text{conc.}, t=i}$ los gramos iniciales en el compartimento concentrado.

3.5.4. *Balances de materia*

Se realizaron balances de materia en estado estacionario al sistema global de ED a partir de las concentraciones y volúmenes tratados para cada una de las corrientes obtenidas, tras el análisis por cromatografía iónica, para cada uno de los iones. En la Figura 3.14 se muestra el esquema aplicado a los balances de materia.

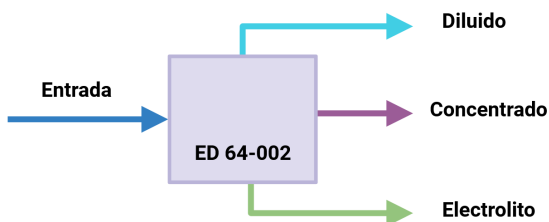


Figura 3.14. Esquema de los balances de materia aplicados al sistema de ED.

Los balances de materia responden a la fórmula:

$$m_{\text{entrada}} = m_{\text{diluido}} + m_{\text{concentrado}} + m_{\text{electrolito}} \quad (8)$$

Los gramos de las muestras recogidas durante todo el proceso para cada una de las corrientes fueron incluidos en los gramos de cada una de las corrientes de salida.

CAPÍTULO 4

4. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS ÓPTIMOS DE OPERACIÓN

En este capítulo se describen los experimentos preliminares o de corta duración (CD) realizados para determinar los parámetros óptimos de operación del proceso de electrodiálisis (ED) empleando la celda 64-002. Primero, se describen las cronopotenciometrías realizadas para la determinación de la intensidad límite ($I_{lim.}$) del sistema (apartado 4.1). Después, se describe el efecto de los principales parámetros de operación como son la intensidad aplicada – determinada a partir de la $I_{lim.}$ – (apartado 4.2) el tipo de membrana aniónica (apartado 4.3), el número de pares de celda (apartado 4.4) y el modo de trabajo de la fuente de alimentación– galvanostático o potencioestático– (apartado 4.5).

Es importante resaltar, que los parámetros analizados durante los diferentes experimentos se evaluaron solo para los iones N y P (iones de interés), con el fin de ofrecer una visión más sencilla de las decisiones tomadas a lo largo de cada ensayo. Sin embargo, una vez determinados los parámetros óptimos de operación y conociendo la importancia de la interacción de los diferentes iones presentes en el agua real tratada (permeado del AnMBR), se presentarán y evaluarán, en posteriores capítulos, el resto de los iones presentes en el agua tratada.

4.1. Determinación de la intensidad límite del sistema (I_{lim})

La I_{lim} , fue determinada con el fin de establecer la intensidad de trabajo del sistema para la operación de la planta de ED a escala laboratorio. Se realizaron cronopotenciometrías a diferentes valores de intensidad que fueron desde 0,13 A hasta 1,13 A (Figura 4.1) y para cada uno de estos valores, se determinó el valor del voltaje de la celda al cual el sistema se estabilizó (U_m). La representación de la intensidad aplicada con respecto al valor del voltaje correspondiente dio lugar a la curva de polarización (Figura 4.2), típicamente utilizada para la determinación de la I_{lim} . Para estos experimentos, las corrientes de concentrado y de diluido se hicieron pasar una sola vez por el *stack* de ED. De esta forma, se mantuvieron las condiciones de entrada estables para la determinación del voltaje. Las concentraciones de la corriente de entrada (permeado del AnMBR) son las mostradas en la Tabla 3.1.

En la Figura 4.1 se puede observar que los valores alrededor de 0,80 A experimentaron un mayor aumento de voltaje con respecto a un mismo rango de incremento de la corriente aplicada, esto es 0,1 A, coincidiendo con el cambio de pendiente observado en la Figura 4.2. Esto podría indicar que la zona límite se encuentra cercana a los 0,80 A y se puede asociar a la disminución de iones cerca de la superficie de la membrana (DBL) y, por lo tanto, al aumento de la resistencia del *stack* y al aumento del voltaje [81].

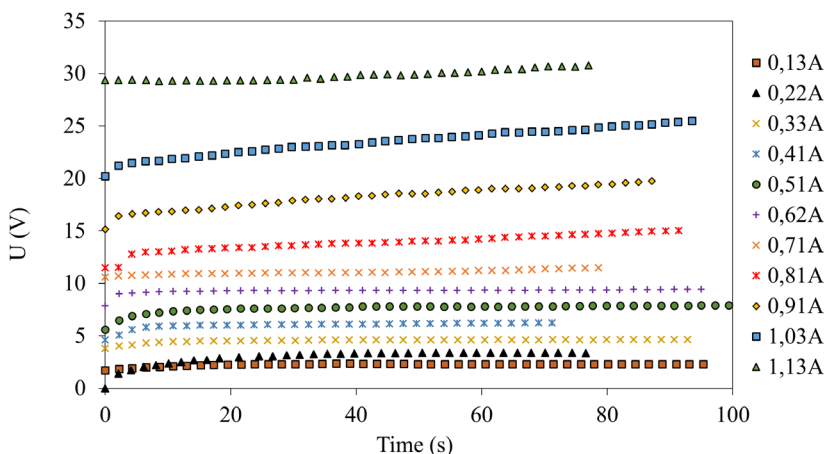


Figura 4.1. Cronopotenciometrías para la determinación del valor del voltaje estabilizado para cada valor de intensidad estudiado.

En la Figura 4.2 se identifica un cambio bien definido de pendiente para un valor de 0,87 A, entre la primera y la segunda región lineal, experimentando esta última una disminución en la pendiente con respecto a la primera, mostrando incrementos de voltaje mayores para un mismo incremento de intensidad. Así, la primera región, hasta 0,87 A, se definió como la región óhmica, y la segunda como la región *plateau*, a pesar de que la región *plateau* no presenta la tendencia típica de esta zona definida en la teoría; esto es, una región marcada con una pendiente cercana a cero [64]. La región sobrelimitante no pudo ser determinada debido a las limitaciones de la fuente de alimentación.

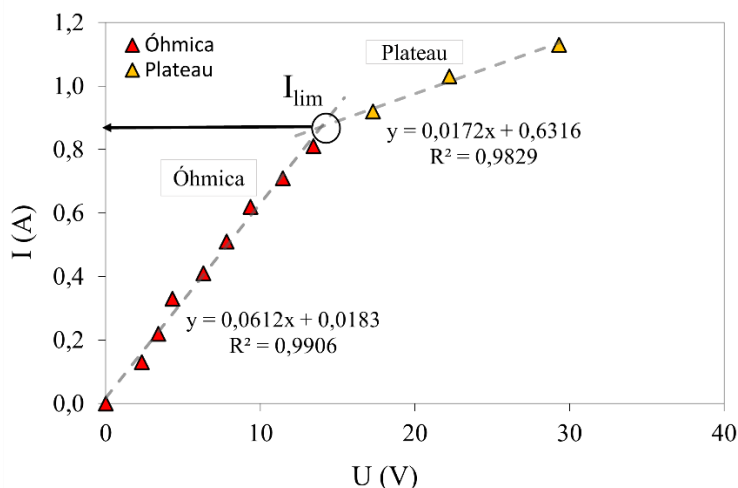


Figura 4.2. Curva de polarización del sistema estudiado.

Por otro lado, la investigación realizada por Maletzki et al. [82] estableció que en *stacks* de ED comerciales es complicado distinguir una zona *plateau* típicamente marcada en la curva de polarización. Sin embargo, sí que es común encontrar una región caracterizada por un aumento gradual de voltaje, que es precisamente lo que se observa en la curva de polarización obtenida para el sistema estudiado.

De manera similar, Cerva et al. [64] establecieron que la región *plateau* “marcada”, tal y como se describe en la teoría, solo puede ser observada en celdas electroquímicas simples donde una sola disolución se encuentra en contacto directo con los electrodos. En este sentido, la celda 64-002 no permite el contacto entre la disolución de trabajo y los electrodos dado que, como se especifica en el apartado 3.2.3, se utilizan espaciadores de cierre que impiden

el contacto entre ambas. Además, la adición de espaciadores al sistema aumenta la turbulencia dentro de cada compartimento del *stack*, reduciendo el grosor de la DBL y, dando lugar a un comportamiento aparentemente óhmico, incluso sin serlo. Por último, cabe añadir que la mayoría de las publicaciones en las que se presenta una curva de polarización con una región *plateau* típicamente marcada – con pendientes cercanas a 0 –, utilizan disoluciones sintéticas preparadas a partir de sales binarias. En este trabajo, se utilizó un agua real, esto es una solución con numerosos iones, lo que hace más compleja la determinación de este parámetro por las interacciones entre los diferentes iones.

Para confirmar que el valor de I_{lim} , obtenido mediante la construcción de la curva de polarización fue correcto, se utilizaron los métodos propuestos por Isaacson y Sonin [83] y Cowan y Brown [62]. El primer método se basa en la representación de la densidad de corriente frente al incremento de voltaje y el segundo, en la representación de la resistencia del sistema frente a la inversa de la densidad de corriente (Figura 4.3, a y b). La intersección entre las dos líneas de tendencia extrapoladas representa la densidad de corriente límite, en el primer caso, y la resistencia límite, en el segundo caso.

Para el método de Isaacson y Sonin se obtuvo una densidad de corriente de 41,1 A/m² y para el método de Cowan y Brown, la relación $\Delta V/i$ obtenida fue de 0,043 $\Omega \cdot m^2$. Teniendo en cuenta que el área de membrana fue de 0,0064 m² y que se usó una configuración CEM/AEM/CEM para estos ensayos, ambos valores resultaron en una corriente de 0,81 A. Así pues, la I_{lim} del sistema, resultado del valor promedio obtenido entre los valores de ambos métodos y el valor obtenido en la curva de polarización, se determinó en 0,84 A.

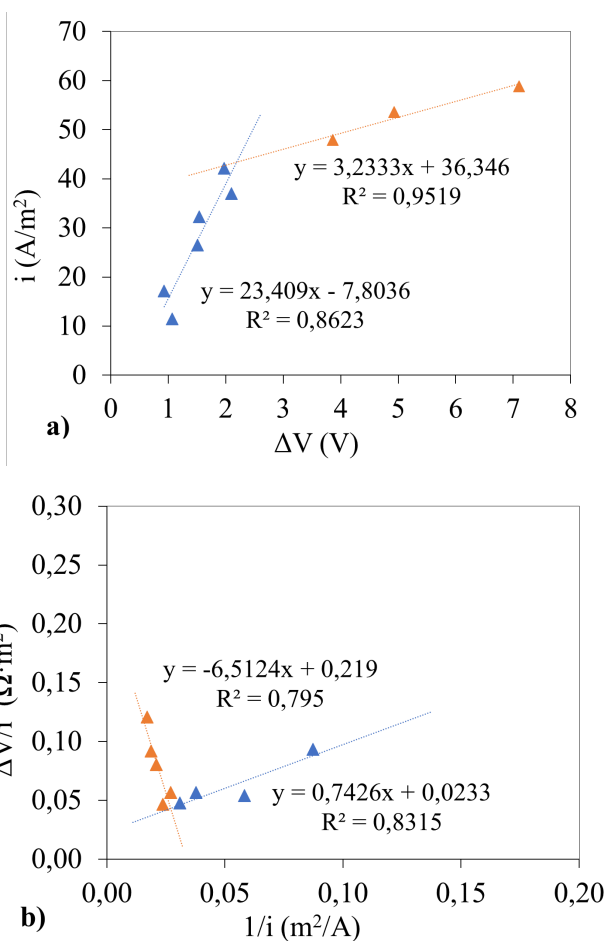


Figura 4.3. a) Método de Isaacson y Sonin. Representación de la densidad de corriente frente al incremento de voltaje. b) Método de Cowan y Brown. Representación de la resistencia del sistema frente a la inversa de la densidad de corriente.

Los *stacks* de ED suelen ser operados por debajo del valor de I_{lim} , para disminuir los costes energéticos del sistema [60]. Además, según Strathmann [54], la operación óptima para un proceso de ED se lleva a cabo entre el 60-80% del valor de la I_{lim} . Con todo esto, se decidió aplicar un valor de aproximadamente el 60% de la I_{lim} – lo cual implicaría menores consumos energéticos al tratarse una intensidad menor – lo que resultó en una corriente de 0,50 A. Sin embargo, teniendo en cuenta la precisión de la fuente de alimentación la intensidad real aplicada fue de 0,48 A.

Finalmente, es importante señalar que, dado que el agua a tratar procedía de una planta AnMBR tratando agua residual real, los niveles de concentración en esta variaron a lo largo del tiempo. Esta variabilidad podría haber influido en los valores reales de la I_{lim} en cada uno de los experimentos llevados a cabo durante el desarrollo de la presente tesis doctoral, en comparación con los valores calculados en esta determinación. Estos últimos se considerarán como valores de referencia para comprender las intensidades que deben aplicarse al sistema objeto de estudio.

4.2. Estudio del efecto de la intensidad aplicada

Tras la determinación de la I_{lim} , en un valor de 0,84 A y tras definir 0,48 A como la intensidad de trabajo para el proceso de ED estudiado (apartado 4.1), se probaron cuatro valores de intensidad diferentes para evaluar el efecto de este parámetro en el proceso de ED. Los valores elegidos para este estudio se encontraron todos por debajo de la intensidad de trabajo establecida (0,48 A) debido a la inestabilidad que mostró el proceso al aplicar dicha intensidad (ver Figura 4.4a), asumiendo que intensidades mayores mostrarían una mayor inestabilidad. Así, las intensidades estudiadas fueron 0,48 A, 0,40 A, 0,33 A y 0,24 A. La Figura 4.4 muestra la evolución del voltaje para los cuatro valores de intensidad estudiados.

El único ensayo en el que el voltaje se mantuvo en el mismo valor al inicio de cada ciclo fue el realizado a una intensidad de 0,24 A. En el resto de las pruebas, el voltaje inicial no fue estable, aumentando bruscamente al principio de cada nuevo ciclo y alcanzando voltajes iniciales cada vez más cercanos al crítico (22V). La inestabilidad se traduce en un aumento de la resistencia del sistema y, por lo tanto, en una mayor frecuencia de limpieza y parada del proceso, aumentando los costes económicos del mismo. Esto podría estar asociado con el aumento en la concentración de iones cercanos a la DBL de la membrana del lado concentrado, lo que conduce a un aumento en el grosor de la misma y a la aparición de incrustaciones (*scaling*).

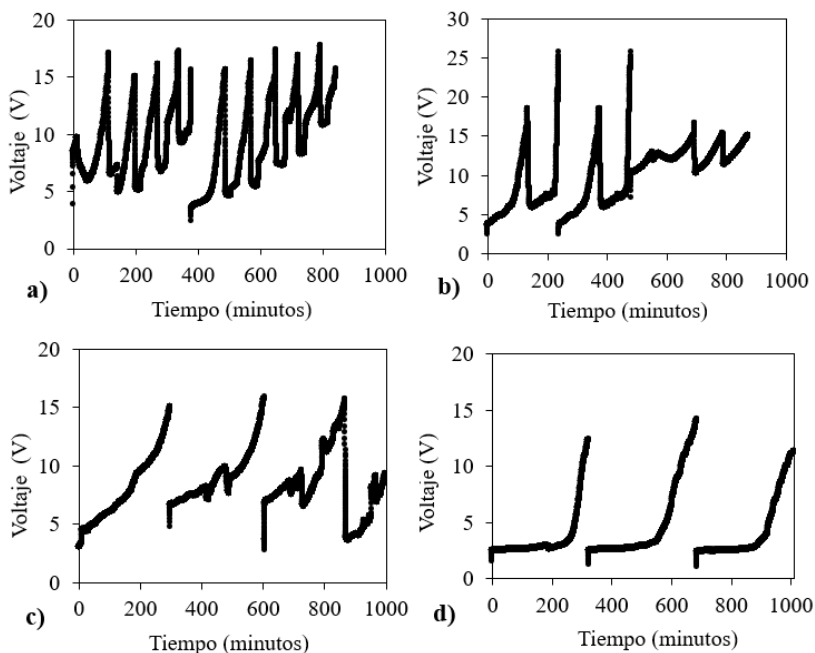


Figura 4.4. Evolución del voltaje para la batería de ensayos que estudian el efecto de la intensidad aplicada: a) 0,48 A. b) 0,40 A. c) 0,33 A. d) 0,24 A.

Por otro lado, como se comentó antes se recomienda trabajar por debajo de la intensidad límite (I_{lim}) para no incrementar en exceso los costes del proceso asociados al consumo energético [60]. Dado que 0,24 A fue un valor de intensidad alejado del establecido inicialmente tras la determinación de la I_{lim} (0,48 A), no se evaluó el efecto de intensidades inferiores a 0,24 A pues se traduciría en un proceso más lento.

La Tabla 4.1 muestra, para aproximadamente el mismo tiempo de experimentación, las concentraciones obtenidas en las corrientes diluida y

concentrada para cada una de las intensidades evaluadas. Los tiempos de experimentación fueron 628 minutos, 685 minutos, 646 minutos y 617 minutos para los ensayos a 0,48 A, 0,40 A, 0,33 A y 0,24 A, respectivamente.

Tabla 4.1. *Efecto de la intensidad aplicada al proceso de ED: concentraciones de la corriente de entrada y de las corrientes de salida (diluido y concentrado).*

Intensidad (A)		Concentración (mg/L)				
		Entrada		Diluido		Concentrado
N-NH ₄	0,48 A	49,99	± 0,77	15,59	± 6,87	267,61
P-PO ₄		4,22	± 0,72	2,84	± 0,51	23,54
N-NH ₄	0,40 A	53,09	± 0,08	11,73	± 5,76	142,47
P-PO ₄		4,80	± 0,14	2,92	± 0,37	17,13
N-NH ₄	0,33 A	54,02	± 1,44	6,79	± 3,41	138,32
P-PO ₄		7,16	± 0,67	3,04	± 0,40	16,05
N-NH ₄	0,24 A	47,81	± 0,23	8,35	± 1,50	78,24
P-PO ₄		10,16	± 0,29	2,76	± 0,23	19,02

Es importante destacar que, a mayor intensidad, mayor volumen de agua tratada para el mismo tiempo de experimento, debido a un aumento en el número de ciclos completados. Por otro lado, a pesar de que, a mayor intensidad aplicada las concentraciones finales fueron mayores en el compartimento concentrado, la inestabilidad observada en los valores de voltaje con el aumento de la intensidad (ver Figura 4.4 a, b y c) impidió el uso de valores superiores a 0,24 A. En cuanto a la corriente diluida, las concentraciones alcanzadas para el amonio se situaron por debajo de los límites

fijados por la Directiva 91/271/CEE¹ (excepto en el experimento a 0,48 A), y para el fosfato las concentraciones alcanzadas en ningún caso se situaron por debajo de los límites fijados.

En la Figura 4.5 se presentan los factores de dilución (F_D) y de concentración (F_C) y en la Figura 4.6 las eficacias de eliminación ($\eta_{\text{eliminación}}$) y de recuperación ($\eta_{\text{recuperación}}$), respectivamente, correspondientes a cada ensayo.

Respecto a los (F_D), estos aumentaron a medida que disminuyó la intensidad aplicada tanto en el caso del amonio como en el caso del fosfato. Esto se atribuyó a las menores velocidades de migración (ver Anexo I) – a menor intensidad de corriente –, que ralentizaron el proceso, retardando el efecto de polarización por concentración, dando más tiempo para que los iones de la corriente diluida migrasen hacia los compartimentos contiguos. Hay que señalar el valor del F_D para el amonio en el ensayo a 0,33 A (8,0), que fue mayor que el obtenido operando a 0,24 A (5,7), lo que se asoció a la inestabilidad que se observó en el ensayo a 0,33 A.

En el caso de los F_C se observó la tendencia contraria, esto es, una disminución de estos valores a medida que se disminuyó la intensidad aplicada tanto para el amonio como para el fosfato. Al trabajar con intensidades más altas se aumenta la velocidad de migración de los iones, es decir, estos migran más rápido desde el compartimento diluido al concentrado. Sin embargo, los fenómenos asociados a la DBL en el lado diluido se aceleran, produciendo un

¹ 15 ppm de N y 2 ppm de P para poblaciones entre 10.000 h.e y 100.000 h.e.

10 ppm de N y 1 ppm de P para poblaciones de más de 100.000 h.e.

agotamiento de iones en este compartimento que aumenta la resistencia del sistema.

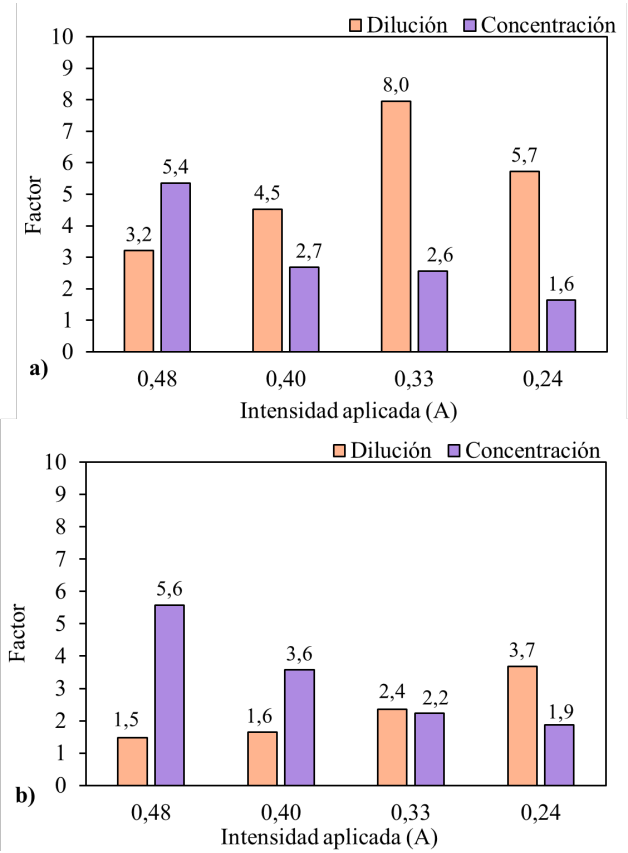


Figura 4.5. Efecto de la intensidad aplicada: factores de dilución y concentración para el amonio (a) y para el fosfato (b).

De esta forma, los ciclos de trabajo se acortan y se realizan un mayor número de ciclos en un tiempo de ensayo similar, que se traduce en una mayor cantidad de iones introducidos en el sistema con respecto a ensayos realizados a intensidades menores. En definitiva, se produjo un incremento de la concentración final en el compartimento concentrado achacada al mayor número de ciclos realizados, lo que aumentó el F_C .

Respecto a los valores de $\eta_{\text{eliminación}}$ y $\eta_{\text{recuperación}}$ (Figura 4.6), el comportamiento para el amonio (Figura 4.6a) fue muy similar al observado para los F_D y F_C anteriormente descritos, y para el fosfato en el caso de las $\eta_{\text{eliminación}}$ (Figura 4.6b). Sin embargo, las $\eta_{\text{recuperación}}$ para el fosfato presentaron la tendencia contraria a la observada para los F_C correspondientes a este elemento; esto es, un aumento de $\eta_{\text{recuperación}}$ a medida que se disminuyó la intensidad aplicada (Figura 4.6), con una recuperación del 51% para el fosfato operando a 0,24 A. Esto se achacó a que, aunque a 0,24 A se llegó a concentraciones finales menores, pues se realizó un menor número de ciclos de trabajo, las intensidades bajas favorecieron la migración del fosfato hacia el compartimento concentrado. Es decir, de los gramos de fosfato eliminados en el compartimento diluido se recuperó un mayor número de estos (el 51%) en el compartimento concentrado operando a 0,24 A.

La preferencia de los iones fosfato por las intensidades de trabajo bajas se atribuye a que es uno de los iones con mayor dificultad para migrar del compartimento diluido al concentrado, debido, por una parte, a su mayor radio hidratado (ver Anexo I) – que dificulta su paso a través de la AEM en comparación con el resto de los iones – y, por otra parte, a su menor

concentración de partida en la corriente de entrada (Tabla 4.1). Las intensidades bajas se traducen en procesos más lentos, dando más tiempo a los iones fosfato a migrar desde el compartimento diluido.

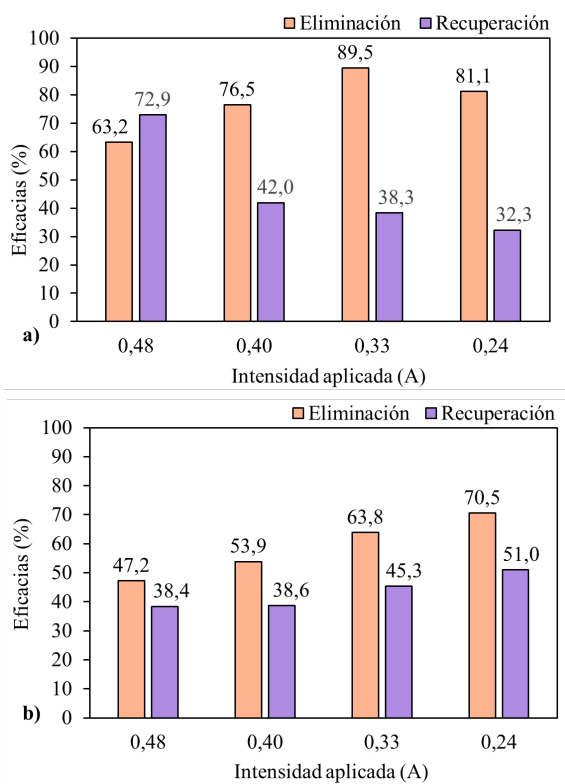


Figura 4.6. Efecto de la intensidad aplicada: eficacias de eliminación y de recuperación para el amonio (a) y para el fosfato (b).

Se puede decir que la intensidad de **0,24 A** presentó los **resultados más viables** teniendo en cuenta que es el único ensayo donde se observó estabilidad

en los valores de voltaje, permitiendo plantear la aplicación del proceso a largo plazo. Además, fue el ensayo que, en general, mostró los mejores valores en términos de dilución/eliminación y que presentó los mejores valores para el fosfato en términos de eliminación y de recuperación. Es importante destacar que estos experimentos no se llevaron a cabo en el mejor escenario posible, dado que solo se trabajó con 1 par de celda. Así pues, cabría esperar que aumentando el número de pares de celda se aumentara la eficacia de recuperación para el amonio y el fosfato (ver apartado 4.3).

En la Tabla 4.2 se presenta, en porcentaje, la distribución de los iones amonio y fosfato en las distintas corrientes implicadas en el proceso de ED (corriente diluida, concentrada y de electrolito) obtenida a partir de los balances de materia en estado estacionario. En la Tabla 4.2 se indica también el porcentaje de error obtenido al aplicar el balance. Un valor negativo implica la "generación" del ion correspondiente, mientras que un valor positivo indica su "desaparición" del sistema. En el Anexo IV se describe la información empleada para la aplicación de los balances.

Los balances de materia mostraron como a mayor intensidad, mayor porcentaje de amonio y fosfato quedó en la corriente final de diluido, con la excepción comentada anteriormente para el amonio en el ensayo de 0,33 A. Al mismo tiempo, se observó para todos los ensayos, un porcentaje de amonio en torno al 40%-50% en la corriente concentrada. Sin embargo, se observó un aumento del porcentaje de fosfato con la aplicación de intensidades menores, como también se comentó para la Figura 4.6b, obteniendo porcentajes del 54,79% de fosfato en el compartimento concentrado operando a 0,24 A.

Tabla 4.2. Efecto de la intensidad aplicada: balances de materia para cada uno de los iones en las corrientes de diluido, concentrado, electrolito y en las muestras recogida. (ver detalles en

Balances (%)					
	Intensidad (A)	Diluido	Concentrado	Electrolito	Error
N-NH ₄	0,48	33,68	51,67	17,75	-3,10
P-PO ₄		48,30	26,57	0,12	25,01
N-NH ₄	0,40	20,32	43,62	16,06	20,00
P-PO ₄		39,96	33,55	0,23	26,26
N-NH ₄	0,33	9,44	45,97	19,70	24,88
P-PO ₄		31,56	41,11	0,00	27,33
N-NH ₄	0,24	13,93	47,91	40,63	-2,47
P-PO ₄		21,53	54,79	0,00	23,68

En la corriente de electrolito se observaron porcentajes de amonio mayores a medida que se disminuyó la intensidad, mostrando que los menores porcentajes de este elemento en el compartimento diluido operando a intensidades bajas son resultado de su transferencia al compartimento de electrolito y no a su recuperación en el compartimento concentrado. Este hecho también se puso de manifiesto en las $\eta_{\text{recuperación}}$ del amonio mostradas en la Figura 4.6 a. No obstante, a excepción del experimento a 0,48 A, en los experimentos con intensidades superiores a los 0,24 A el error resultante del balance para el ion amonio mostró valores superiores al 20%, describiendo una pérdida de este elemento en algún punto del sistema. Esto puede estar relacionado con los fenómenos asociados a la DBL en el compartimento concentrado al operar con intensidades elevadas. El fosfato en esta corriente fue cero (o prácticamente cero), lo cual era de esperar debido a las membranas CEM de cierre. Destacar también que en todos los ensayos el error asociado al fosfato fue superior al

20%, mostrando también una pérdida de este elemento en algún punto del sistema.

Por último, dado que el consumo energético asociado al proceso de ED es uno de los parámetros más importantes en el estudio de la viabilidad de operación de este, en la Figura 4.7 se muestra el consumo de energía por volumen de agua tratada y por kilogramo de amonio y fosfato recuperado para las cuatro intensidades estudiadas.

El cálculo del consumo energético se realizó para tiempos de operación similares en todos los ensayos, concretamente 628 minutos, 685 minutos, 646 minutos y 617 minutos para 0,48 A, 0,40 A, 0,33 A y 0,24 A, respectivamente. En general, se observa – a excepción del ensayo a 0,48 A – que a medida que disminuye la intensidad aplicada, disminuye también el consumo energético asociado, tanto en términos de volumen tratado como en términos de kilogramos recuperados.

El menor consumo de energía observado a 0,48 A, en comparación con los experimentos a 0,40 A y 0,33 A, se puede atribuir al mayor número de ciclos realizados en este experimento debido a la inestabilidad del proceso (Figura 4.4). Este mayor número de ciclos resultó en el tratamiento de un mayor volumen de agua y a la introducción de una mayor cantidad de amonio y fosfato en el sistema. En consecuencia, se produjo un menor consumo de energía por kilogramo recuperado de amonio y fosfato, en comparación con el resto de las intensidades testadas (0,40 A y 0,33 A), y un menor consumo en términos de volumen de agua tratada, a pesar de la mayor corriente y voltaje aplicados. Además, con este valor de intensidad, se logró una concentración final más elevada en el compartimento concentrado (Tabla 4.1).

No obstante, el menor consumo de energía de todas las intensidades evaluadas coincidió con el experimento en el que se aplicó una intensidad de 0,24 A obteniendo valores de 1,55 kWh·m³, 68,5 kWh·kg⁻¹ de N-NH₄ y 281,7 kWh·kg⁻¹ de P-PO₄. Esto se explica en base al menor valor de intensidad aplicada y a los fenómenos de la capa límite explicados en los apartados 1.4.3 y 4.1. Trabajando a intensidades elevadas se alcanzan antes valores bajos de concentración en el compartimento diluido a medida que avanza un ciclo de trabajo. Esto hace que la intensidad límite del sistema se desplace hacia valores de intensidad menores de la zona óhmica, alcanzando antes los valores críticos de voltaje asociado al fenómeno de polarización por concentración. Además, en el lado concentrado, dada la mayor rapidez de concentración, se pueden generar precipitaciones que contribuyen también al aumento del voltaje, haciendo los ciclos inestables y cada vez con voltajes iniciales mayores. En definitiva, intensidades elevadas contribuyen al aumento del consumo energético del proceso.

Teniendo en cuenta por un lado la inestabilidad observada cuando el sistema fue operado con valores superiores a los 0,24 A, y por el otro, los mejores valores asociados al consumo energético obtenidos cuando el sistema fue operado a 0,24 A, así como los mejores resultados en términos de eliminación y recuperación – este último, principalmente para el fosfato –, se determinó que **la intensidad óptima para el proceso de ED estudiado fue de 0,24 A.**

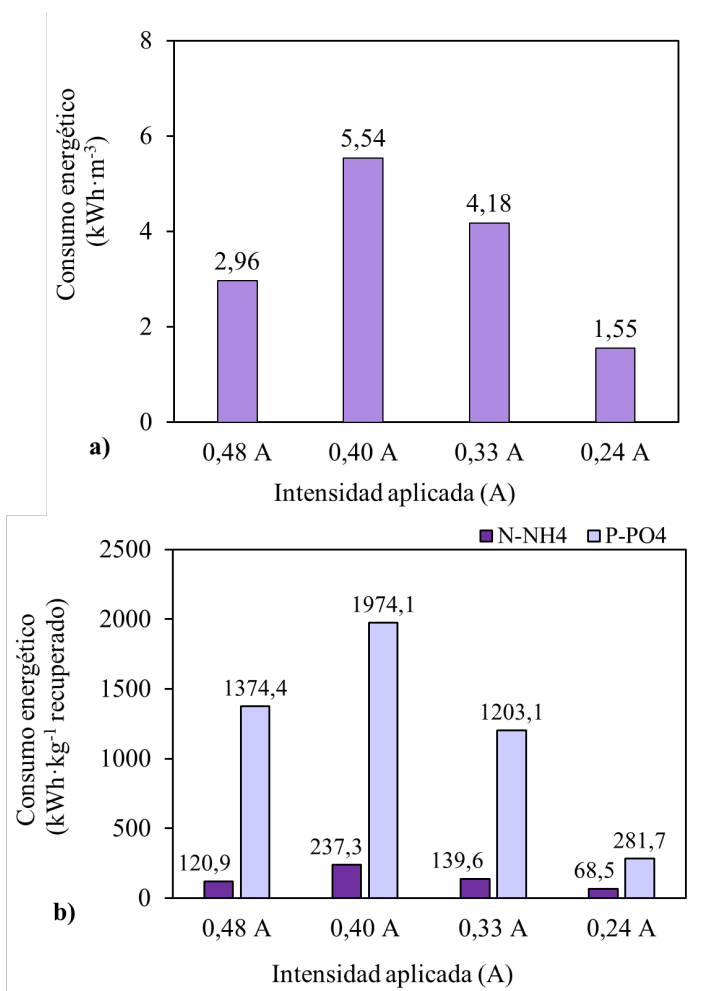


Figura 4.7. Consumo energético para los ensayos realizados a diferentes valores de intensidad de corriente. a) Consumo energético por volumen tratado. b) Consumo energético por kg de amonio y fosfato recuperado.

4.3. Estudio del efecto de la membrana aniónica

Una vez determinada la intensidad de trabajo (0,24 A) se procedió a estudiar el tipo de membrana aniónica (AEM) óptima para el sistema. Se estudiaron tres modelos de membrana aniónica: la membrana Acid 100, la Acid 60 y la Acid 100 OT. Cada una de ellas presentó diferentes características detalladas por el proveedor (apartado 3.2.3, Tabla 3.2). El objetivo de esta serie de experimentos fue dar con la membrana que tuviese una mayor afinidad por el P-PO_4 , pues se trata de uno de los iones más críticos en el proceso llevado a cabo en este estudio debido a: su potencial valor para ser recuperado; su menor concentración en la corriente de entrada al proceso de ED (efluente AnMBR) con respecto al resto de iones (ver Tabla 3.1); y su mayor dificultad para migrar desde el compartimento diluido (ver Anexo I) Con el objetivo de facilitar la comparación, se utilizó una duración experimental similar de aproximadamente 600 minutos para los tres ensayos realizados.

En la Figura 4.8 se presenta la evolución del voltaje del sistema de ED para las 3 membranas estudiadas. Se puede ver como las membranas Acid 100 y Acid 100 OT mostraron voltajes similares al inicio de cada ciclo a medida que transcurrió el experimento, incluso más bajos en el caso de la membrana Acid 100 OT. Por el contrario, la membrana Acid 60 – que presentaba resistencias significativamente más bajas (Tabla 3.2) – mostró una duración de los ciclos mayor que cuando se utilizaron las membranas Acid 100 y Acid 100 OT, así como un aumento considerable del voltaje inicial en el segundo ciclo de trabajo. Esto último podría estar asociado con fenómenos de la capa límite en el compartimento concentrado como puede ser el *scaling* debido a la acumulación de cationes en la cara concentrada de la AEM.

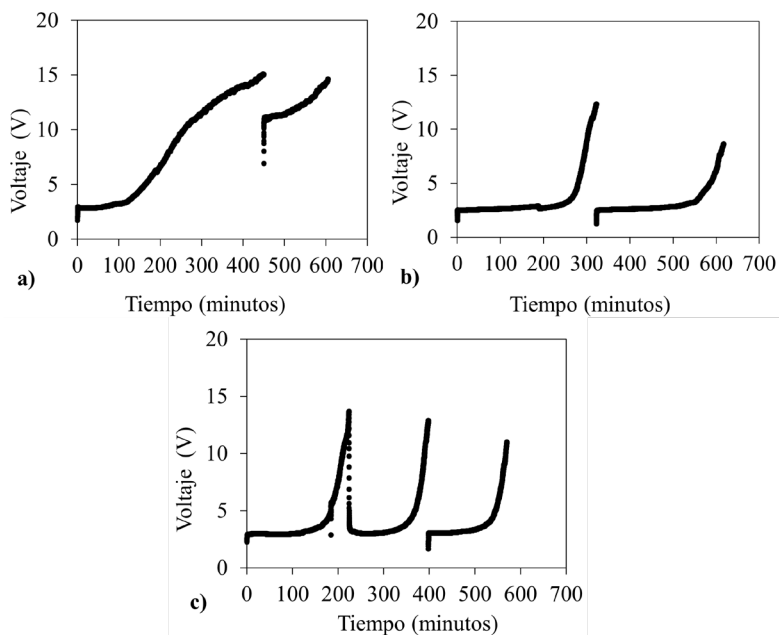


Figura 4.8. Evolución del proceso para el estudio del efecto de la AEM. a) Acid 60. b) Acid 100. c) Acid 100 OT.

En la Tabla 4.3 se muestra la concentración promedio de la corriente de entrada y las concentraciones finales de las corrientes diluida y concentrada para las tres membranas estudiadas.

Tabla 4.3. Efecto de la membrana aniónica en el proceso de ED: concentraciones de la corriente de entrada y de las corrientes de salida (diluido y concentrado).

Membrana		Concentración (mg/L)					
		Entrada		Diluido		Concentrado	
N-NH ₄	Acid 60	47,81	± 0,23	4,28	± 2,31	76,75	
P-PO ₄		10,16	± 0,29	3,31	± 1,93	15,48	
N-NH ₄	Acid 100	47,81	± 0,23	8,35	± 1,50	78,24	
P-PO ₄		10,16	± 0,29	2,76	± 0,23	19,02	
N-NH ₄	Acid 100 OT	54,57	± 0,22	2,49	± 1,35	125,11	
P-PO ₄		10,16	± 0,18	2,59	± 0,50	25,59	

La membrana Acid 100 OT fue la que mostró mayores concentraciones finales en la corriente concentrada alcanzando los 125,11 mg N-NH₄/L y los 25,29 mg P-PO₄/L. En la corriente diluida se alcanzaron valores por debajo de los límites de vertido para el amonio, pero en ninguno de los casos se alcanzaron para el fosfato, siendo el valor obtenido con la membrana Acid 100 OT el más próximo al límite establecido para EDAR entre 10.000 y 100.000 h-e en la Directiva 91/271/CEE (2 mg P/L). Las mayores concentraciones de amonio y fosfato en el ensayo en el que se utilizó la membrana Acid 100 OT se asociaron también al mayor número de ciclos realizados con esta membrana para un mismo tiempo de operación (ver Figura 4.8), lo que supuso la introducción de una mayor cantidad de gramos de estos elementos al sistema.

En la Figura 4.9 se muestran los factores de dilución (F_D) y de concentración (F_C) y, en la Figura 4.10, se presentan las eficacias de eliminación ($\eta_{\text{eliminación}}$) y de recuperación ($\eta_{\text{recuperación}}$) obtenidas en base a los gramos totales del sistema. Respecto a la Figura 4.9 se puede decir que es evidente la mejora del

F_D y del F_C , tanto para amonio como para fosfato, con la membrana Acid 100 OT, aunque principalmente para el F_D del amonio.

Las $\eta_{\text{eliminación}}$ para el amonio y para el fosfato fueron muy similares con las 3 membranas utilizadas. Respecto a las $\eta_{\text{recuperación}}$, se puede decir que fueron mayores para la membrana Acid 100 OT, tanto para el amonio como para el fosfato, aumentando entorno a un 10% respecto de la Acid 100. Los valores obtenidos para la membrana Acid 100 OT fueron de un 39,0 % para el amonio y de un 60,3 % para el fosfato.

Teniendo en cuenta la menor resistencia de la AEM Acid 60 ($\sim 2 \Omega \text{ cm}^2$), se esperaba una mejora considerable en las $\eta_{\text{eliminación}}$ y las $\eta_{\text{recuperación}}$ para ambos elementos, aunque principalmente para el fosfato. Sin embargo, no se obtuvieron mejoras significativas respecto a las membranas Acid 100 y Acid 100 OT, que se caracterizaron por presentar resistencias eléctricas dos veces superiores a la de la Acid 60 (ver Tabla 3.2). La menor resistencia, por otro lado, de la membrana Acid 100 OT ($\sim 4 \Omega \text{ cm}^2$) respecto de la Acid 100 ($\sim 5 \Omega \text{ cm}^2$) explicó las mayores $\eta_{\text{recuperación}}$ de la primera.

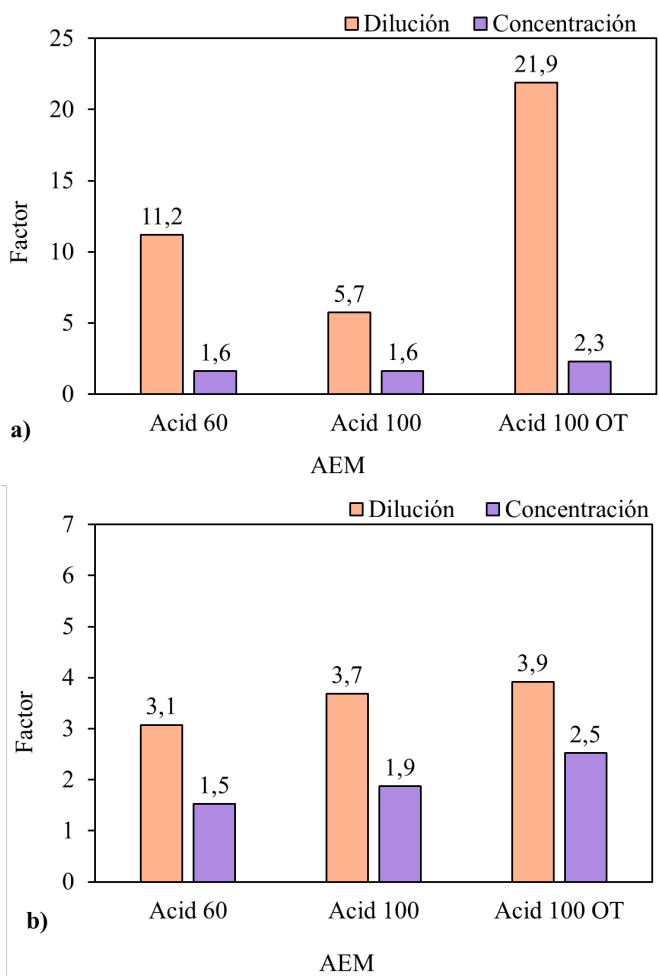


Figura 4.9. Efecto de la AEM: factores de dilución y concentración para el amonio (a) y para el fosfato (b).

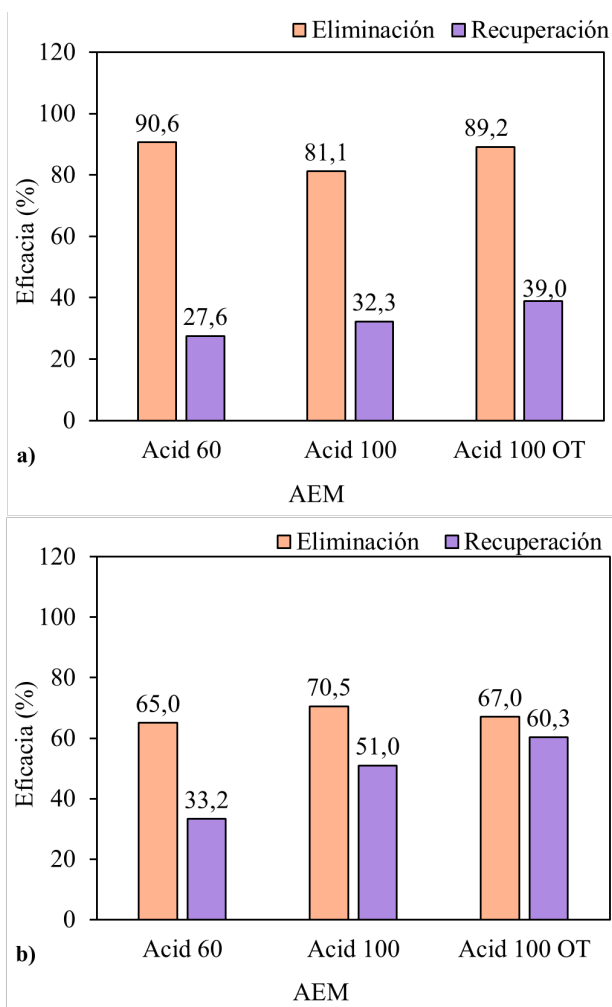


Figura 4.10. Efecto de la AEM: eficacias de eliminación y de recuperación para el amonio (a) y para el fosfato (b).

En la Tabla 4.4 se presentan los balances de materia en estado estacionario realizados al sistema en los que se muestra la distribución, en porcentaje, de cada una de las corrientes de salida. La distribución del amonio y fosfato en la corriente diluida fue similar para todas las membranas utilizadas, aunque en el caso del amonio, la membrana Acid 60 mostró porcentajes ligeramente menores. No obstante, también fue la membrana con la que se obtuvieron los porcentajes más elevados de amonio en el electrolito, mostrando que los gramos de amonio que no se transfirieron a la corriente concentrada, se transfirieron a la de electrolito. Por otro lado, la membrana Acid 100 OT también mostró porcentajes bajos de amonio en la corriente diluida (9,25%) y los menores porcentajes de este elemento en la corriente de electrolito (34%). En la corriente concentrada, todas las membranas presentaron porcentajes en torno al 50% tanto para el amonio como para el fosfato (diferencias de un $\pm 5\%$).

Tabla 4.4. *Efecto de la AEM: balances de materia para cada uno de los iones en las corrientes de diluido, concentrado, electrolito y en las muestras recogidas.*

Balances (%)					
	Membrana	Diluido	Concentrado	Electrolito	Error
N-NH ₄	Acid 60	7,17	47,04	44,06	1,73
P-PO ₄		25,52	44,67	0,00	29,81
N-NH ₄	Acid 100	13,93	47,91	40,63	-2,47
P-PO ₄		21,53	54,79	0,00	23,68
N-NH ₄	Acid 100 OT	9,25	49,23	34,00	7,52
P-PO ₄		27,23	53,28	0,00	19,50

Se obtuvieron errores menores al 10% en los todos los ensayos para el amonio. Sin embargo, los errores obtenidos para el fosfato fueron significativamente elevados, rondando el 20%. Este error es similar al obtenido para el fosfato en los ensayos que estudiaron el efecto de la intensidad aplicada (apartado 4.2).

Finalmente, en la Figura 4.11, se detallan los consumos energéticos obtenidos para cada una de las membranas utilizadas. En general, se observó que el consumo energético fue menor para la Acid 100 OT. Se apreció un aumento importante del consumo energético operando con la membrana Acid 60, lo cual no era esperable dada su menor resistencia eléctrica ($\sim 2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, Tabla 3.2). Este hecho se asoció a fenómenos de *scaling* en el compartimento concentrado del *stack* de ED cuando se utilizó la membrana Acid 60. Como se mostró en la Figura 4.8 del presente apartado, cuando se operó el sistema con la membrana Acid 60 se obtuvieron ciclos de trabajo que doblaron la duración con respecto a los ciclos de los ensayos realizados con las membranas Acid 100 y Acid 100 OT, lo que se traduce en un mayor tiempo operando a voltajes elevados y contribuyendo, en consecuencia, al aumento del consumo energético. Además, cuando se operó con la membrana Acid 60 se obtuvieron, por una parte, voltajes más elevados que fueron aumentando de manera paulatina a lo largo del ciclo, y por la otra, un voltaje de inicio del segundo ciclo que partió de valores considerablemente elevados, más cercanos al voltaje crítico (ver Figura 4.8). Ambos hechos resultaron en un incremento del consumo energético para la membrana Acid 60 ($3,89 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ tratado y $182 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ N-NH}_4$ y $902,3 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ P-PO}_4$) indicando también que el uso de estas membranas no era adecuado para el sistema estudiado.

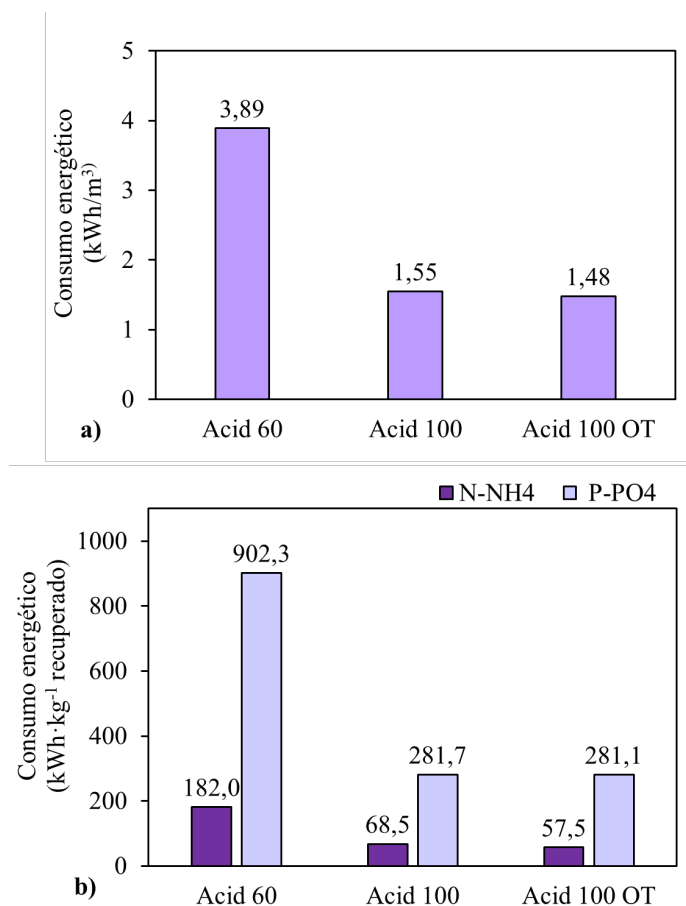


Figura 4.11. Consumo energético para los ensayos realizados con diferentes AEM.
a) Consumo energético por volumen tratado. b) Consumo energético por kg de N y P recuperado.

Por otro lado, las membranas Acid 100 y Acid 100 OT no mostraron diferencias considerables entre los consumos energéticos en cada uno de los ensayos realizados. Esto se atribuyó a la similar resistencia eléctrica que presentaron ($\sim 4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $\sim 5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para la Acid 100 OT y la Acid 100, respectivamente, ver Tabla 3.2), resultando en valores algo menores para la membrana Acid 100 OT dada su menor resistencia eléctrica. La membrana Acid 100 OT presentó consumos de $1,48 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ tratado (3 veces menor a de la membrana Acid 60) y consumos por kilogramo de N-NH_4 y P-PO_4 recuperados de 57,5 kWh y 281,1 kWh, respectivamente.

De nuevo, se ha de destacar que se trabajó en condiciones desfavorables pues se utilizó un solo par de celda, esperando obtener mayores eficacias de eliminación y de recuperación, así como menores consumos energéticos, al aumentar los pares de celda en el *stack* de ED.

Por tanto, los ensayos realizados para determinar la AEM más adecuada indicaron que la membrana Acid 100 OT mostraba los mejores valores en términos de eficacias de recuperación y de consumo energético, tanto para el fosfato como para el amonio. Las eficacias de eliminación mostraron, para todas las membranas testadas, valores similares. Así, **se escogió la membrana Acid 100 OT** para los posteriores ensayos de ED.

4.4. Estudio del efecto del número de pares de celda

Una vez seleccionado el modelo de membrana adecuada (Acid 100 OT, ver apartado 4.3) y la intensidad de trabajo (0,24 A, apartado 4.1), se evaluó el número de pares de celda incluidos en el *stack* con el objetivo de optimizar las eficacias de eliminación y de recuperación obtenidas hasta el momento, así como el consumo energético del proceso. Se realizaron tres experimentos trabajando con 1, 5 y 10 pares de celda utilizando la membrana Acid 100 OT a 0,24 A de intensidad. Se realizó el mismo número de ciclos en cada experimento para facilitar la comparación de los valores obtenidos, lo que implicó el mismo volumen tratado para cada uno de los ensayos, que fue de aproximadamente 8 L.

En la Figura 4.12 se muestra la evolución del voltaje en función del tiempo para cada uno de los ensayos realizados. Se puede ver como a medida que se incrementó el número de pares de celda, el tiempo total de experimento disminuyó siendo este 750 minutos, 190 minutos y 92 minutos para 1, 5 y 10 pares de celda, respectivamente. La disminución del tiempo de operación es consecuencia de que, al incrementar el número de pares de celda, se incrementó el número de compartimentos en el *stack* y, por lo tanto, aumentó el caudal de operación para un mismo volumen tratado, siendo los caudales correspondientes a 1, 5 y 10 pares de celda, 5 L/h, 25 L/h y 50 L/h, respectivamente. Por otro lado, se observó también que el voltaje al inicio de cada ciclo aumentó con el incremento del número de pares de celda.

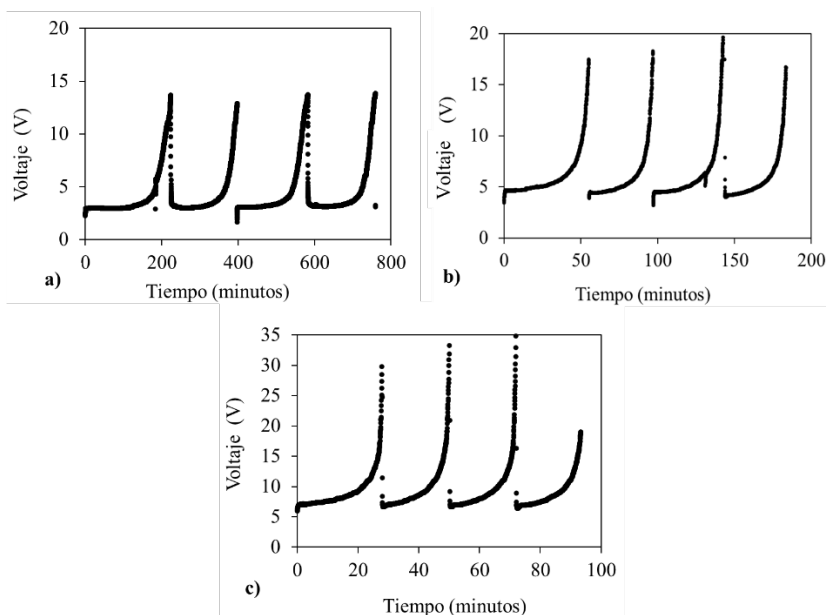


Figura 4.12. Evolución del proceso para el estudio del efecto del número de pares de celda. a) 1 par de celda b) 5 pares de celda. c) 10 pares de celda.

Por otro lado, la Tabla 4.5 muestra las concentraciones alcanzadas en cada experimento tras cuatro ciclos de operación. Se observó que las concentraciones obtenidas en la corriente concentrada fueron similares en todos los ensayos, sin embargo, para el ensayo con 10 pares de celda estas concentraciones se obtuvieron en un tiempo de 92 minutos, 7 veces menor que los 750 minutos de duración del ensayo con 1 par de celda y aproximadamente la mitad, en comparación con los 190 minutos de duración del ensayo con 5 pares de celda. Las similares concentraciones en los diferentes ensayos son consecuencia de que se trataron las mismas cantidades de permeado del

AnMBR en todos ellos, sin embargo, debido al efecto del caudal, con 10 pares de celda se alcanzaron dichas concentraciones en un tiempo significativamente menor.

Tabla 4.5 *Efecto del número de pares de celda: concentraciones de la corriente de entrada y de las corrientes de salida (diluido y concentrado).*

	Duración (minutos)	Pares de celda	Concentración (mg/L)						
			Entrada			Diluido		Concentrado	
N-NH ₄	750	1	54,64	±	0,35	2,75	±	1,21	184,09
P-PO ₄			10,28	±	0,19	2,64	±	0,42	30,89
N-NH ₄	190	5	50,54	±	0,18	5,88	±	0,81	167,68
P-PO ₄			6,13	±	0,00	2,04	±	0,07	18,29
N-NH ₄	92	10	51,07	±	0,45	8,41	±	0,40	191,17
P-PO ₄			6,17	±	0,06	2,18	±	0,04	17,33

Las concentraciones de amonio fueron similares en los 3 experimentos realizados y las de fosfato fueron similares en los ensayos con 5 y 10 pares de celda, mientras que se duplicaron en el ensayo con un solo par de celda. Esto último, se asoció a las mayores concentraciones iniciales de fosfato en el experimento con 1 par de celda que fueron de 10,28 mg P-PO₄/L frente a concentraciones de 6 mg P-PO₄/L para 5 y 10 pares de celda.

Por otro lado, las concentraciones en la corriente diluida se vieron aumentadas para el amonio a medida que se aumentaron los pares de celda, pero para el fosfato fueron prácticamente iguales de un ensayo al otro. El aumento del amonio en la corriente diluida se asoció a la menor duración de los ciclos de trabajo cuando el sistema fue operado con un mayor número de pares de celda.

En consecuencia, el proceso fue más rápido, dejando menos tiempo a los iones para migrar del compartimento diluido al concentrado. En el caso del fosfato, la menor variación de la concentración de este elemento de un ensayo al otro se asoció a las bajas velocidades de migración que presentó este ion (ver Anexo I). En cualquier caso, no se alcanzaron valores inferiores a los límites de vertido que establece la Directiva 91/271/CEE², para ninguno de los experimentos realizados en términos de P-PO₄.

Durante la ejecución del experimento con 10 pares de celda – en el que inicialmente el pH de la corriente concentrada se mantuvo con los valores de pH originales del efluente del AnMBR (6,7-6,9) –, se observaron pequeños precipitados en algunas de las muestras recogidas. Por ello, mediante el software *Hydra-Medusa*®, se obtuvo el diagrama de equilibrio para las concentraciones promedio de la corriente de entrada al proceso de ED (Figura 4.13). A valores de pH por encima de 6 se observó la precipitación de Ca₅(PO₄)₃OH (hidroxiapatita) en torno a un 10%. Con el aumento de la concentración del compartimento concentrado, mayor al aumentar el número de pares de celda, se esperaba obtener fracciones de hidroxiapatita mayores. Dado que el fosfato corresponde a uno de los elementos de interés en este trabajo, se acidificó la corriente concentrada por debajo del valor de precipitación para evitar pérdidas de este elemento durante el proceso de concentración. Así el pH de trabajo en la corriente concentrada se mantuvo entre 3,5 y 4 para evitar que en la superficie de las membranas de intercambio

² 15 ppm de N y 2 ppm de P para poblaciones entre 10.000 h.e y 100.000 h.e.

10 ppm de N y 1 ppm de P para poblaciones de más de 100.000 h.e.

iónico – donde el pH es mayor que en la disolución del depósito correspondiente – se alcanzaran valores de pH cercanos a 6.

En el diagrama de equilibrio se puede ver también como, adicionalmente a la precipitación de la hidroxiapatita, un 20% de sulfato cálcico precipitaría a los valores de pH seleccionados. Sin embargo, el 80% del calcio se encuentra en su estado iónico, con lo que se decidió seguir trabajando a pesar de la posible precipitación de CaSO_4 , dado que los iones que componen esta sal no son de interés en el presente trabajo.

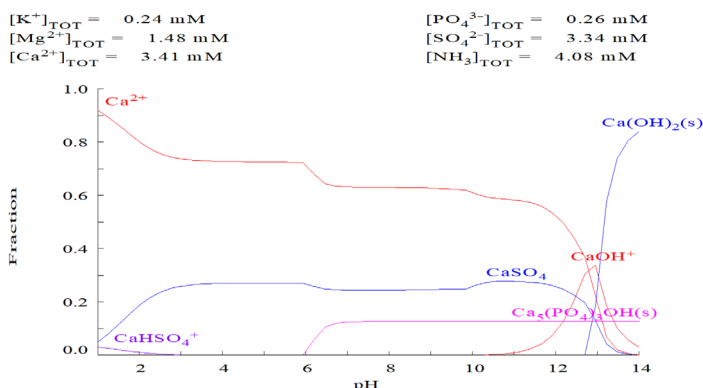


Figura 4.13. Diagrama de equilibrio para la corriente de entrada promedio al proceso de ED.

En la Figura 4.14 se muestran los factores de dilución (F_D) y de concentración (F_C) para los diferentes ensayos realizados para el amonio (a) y para el fosfato (b). Los F_D disminuyeron a medida que se incrementó el número de pares de celda para ambos elementos, amonio y fosfato. Concretamente para el fosfato, la diferencia entre estos valores no fue elevada, comparando los

diferentes ensayos entre sí. Sin embargo, para el amonio esta diferencia fue más acentuada. En el ensayo con 1 par de celda se presentaron F_D de 19,9 frente a valores de 8,6 y 6,1 para 5 y 10 pares, esto es, la concentración a la salida del compartimento diluido se vio reducida 19 veces respecto a la de entrada. Esto se atribuyó a que, al trabajar con un menor número de pares de celda, los ciclos se alargaron considerablemente (y, por lo tanto, los tiempos de operación como se puede ver en la Tabla 4.5), dando más tiempo en cada ciclo a que los iones migrasen desde el compartimento diluido. Los tiempos por ciclo fueron aproximadamente de 150 minutos, 50 minutos y 23 minutos para 1, 5 y 10 pares de celda, respectivamente. No obstante, la mayor diferencia existente entre los F_D para el amonio y el fosfato se podría explicar teniendo en cuenta que, hasta el momento, el fosfato ha presentado mayores dificultades para migrar al compartimento concentrado. Además, los errores resultantes de los balances de materia para este elemento siguen siendo significativamente elevados, rondando valores entre un 15% y un 25% para los 3 ensayos (ver Tabla 4.6).

En relación con los F_C , no se presentaron diferencias significativas para ninguno de los elementos, obteniendo valores muy similares a pesar de incrementar el número de pares de celda. En este caso, se ha de tener en cuenta que los tiempos totales de los experimentos variaron significativamente de un ensayo al otro – a mayor número de pares de celda, menores tiempos de ensayo, alcanzando concentraciones similares en un tiempo notablemente inferior para 10 pares de celda. Esto convierte al ensayo de 10 pares de celda en un proceso más eficaz que los ensayos con menor número de pares de celda.

En la Figura 4.15. se presentan las eficacias de eliminación ($\eta_{\text{eliminación}}$) y de recuperación ($\eta_{\text{recuperación}}$) para los 3 experimentos descritos para el amonio

(a) y para el fosfato (b). La tendencia observada en este caso, para ambos elementos, fue similar a la observada para los F_D y F_C descritos en la Figura 4.14; por una parte, las $\eta_{\text{eliminación}}$ experimentaron un ligero descenso con el incremento de los pares de celda, asociado a la mayor duración de los ciclos de trabajo y, por la otra parte, las $\eta_{\text{recuperación}}$ se mantuvieron prácticamente constantes de un experimento al otro, aumentando ligeramente con el aumento de los pares de celda.

Por otro lado, la $\eta_{\text{recuperación}}$, al contrario que los F_C , es independiente del tiempo de operación. Este parámetro relaciona directamente los gramos totales recuperados durante el proceso – en la corriente concentrada – con los gramos totales que migraron desde la corriente diluida a la concentrada, siendo, en todos los casos, cercana al 60%. Las mayores $\eta_{\text{eliminación}}$ resultantes de la operación con un menor número de pares de celda suponen un mayor número de gramos migrando desde el compartimento diluido. Sin embargo, la $\eta_{\text{recuperación}}$ fue similar para todos los experimentos descritos. Esto quiere decir que, independientemente del número de gramos que migraron desde el compartimento diluido, en el compartimento concentrado solo se recuperaron porcentajes en torno al 60% para todos los experimentos, es decir, las $\eta_{\text{recuperación}}$ se mantuvieron con el incremento del número de pares de celda. Esto se atribuyó a la mayor pérdida de iones hacia el electrolito cuando se trabajó con un número de pares de celda menor, tal y como se puede comprobar en la Tabla 4.6, que muestra la distribución, en porcentaje, de las corrientes de salida del proceso calculadas mediante los balances de materia en estado estacionario.

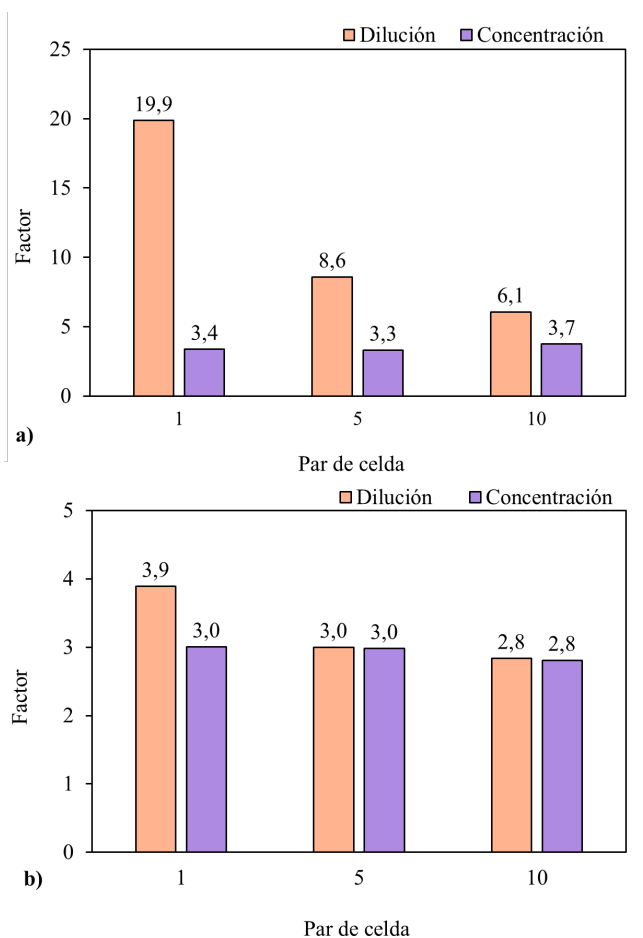


Figura 4.14. Efecto de los pares de celda: factores de dilución y concentración para el amonio (a) y para el fosfato (b).

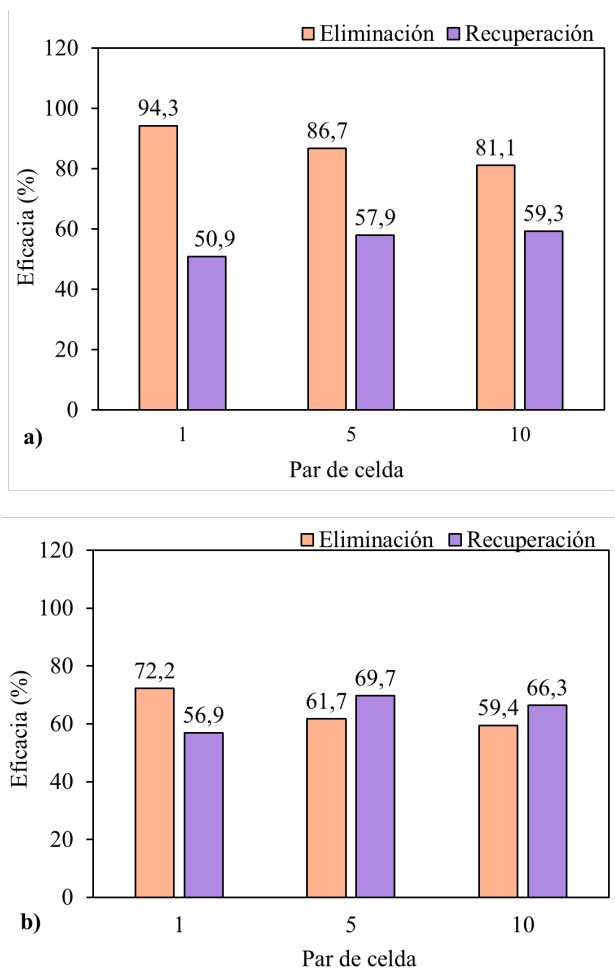


Figura 4.15. Efecto de los pares de celda: eficacias de eliminación y de recuperación para el amonio (a) y para el fosfato (b).

Así, se puede ver como existe un mayor porcentaje de amonio en el electrolito cuando el sistema es operado con un menor número de pares de celda., siendo

el valor para 1 par de celda del 38,24% y reduciéndose a un 15,85% para 10 pares de celda. El mayor porcentaje de amonio presente en la corriente de electrolito cuando se trabajó con menos pares de celda se atribuyó a la menor distancia entre el compartimento de electrolito y el de diluido, que además se encuentra más cercana al cátodo, lo que supone una mayor atracción de los cationes hacia este último. En el caso del fosfato se produjeron pérdidas que se reflejaron en los errores resultantes del balance, en torno al 15% - 20%, tal y como se observó en los experimentos de apartados anteriores.

Tabla 4.6. *Efecto de los pares de celda: balances de materia para cada uno de los iones en las corrientes de diluido, concentrado y electrolito.*

Balances (%)					
	Pares de celda	Diluido	Concentrado	Electrolito	Error
N-NH ₄	1	5,10	57,50	38,24	-0,84
P-PO ₄		24,37	51,34	0,00	24,29
N-NH ₄	5	11,35	59,15	28,84	0,65
P-PO ₄		32,18	53,21	0,00	14,61
N-NH ₄	10	15,94	66,69	15,85	1,51
P-PO ₄		34,08	50,25	0,00	15,67

En la corriente diluida, se obtuvieron porcentajes de un 15,94% de amonio y un 34,08% de fosfato para el ensayo de 10 pares de celda, valores mayores que para 1 y 5 pares de celda. Esto confirma las mayores $\eta_{\text{eliminación}}$ obtenidas con un número de pares de celda menor. Por otro lado, en la corriente concentrada, se observaron porcentajes similares para todos los ensayos con valores alrededor del 60% para el amonio y del 50% para el fosfato.

Por último, se presentan los consumos energéticos para los 3 experimentos estudiados, cuya determinación es imprescindible para valorar la viabilidad del proceso (Figura 4.16). La notable mejora del consumo energético tanto por volumen tratado como por kilogramo de N-NH_4 y P-PO_4 recuperado fue evidente en el ensayo en el que se emplearon 10 pares de celda. Los valores obtenidos en este último fueron de $0,24 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ – reduciéndose a la mitad respecto del ensayo con 1 y 5 pares de celda en términos de volumen tratado – y de $7,2 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ y $79,0 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ de N-NH_4 y P-PO_4 recuperados, respectivamente. Estos últimos disminuyeron en 7 y 4 veces respecto a los kilogramos de amonio y fosfato recuperados en el ensayo con un solo par de celda, respectivamente. Un aumento en el número de pares de celda resultó en un mayor volumen de agua tratada y, por lo tanto, en un mayor número de gramos de amonio y fosfato introducidos en el sistema. Esto supuso una reducción significativa en el consumo de energía por unidad de agua tratada y también por kg de N-NH_4 y P-PO_4 recuperados.

Es importante destacar, que el consumo energético obtenido para el ensayo con 10 pares de celda es significativamente menor al consumo de energía observado en el proceso Haber-Bosch para la producción de amoníaco, que típicamente requiere alrededor de $19,3 \text{ kWh}$ por kilogramo de N-NH_3 [84]. Esto resalta la mejora energética lograda en este estudio con respecto al proceso anterior, teniendo en cuenta, además, que en el caso del presente ensayo se trata de una corriente residual reutilizada, al contrario que en el proceso Haber-Bosch.

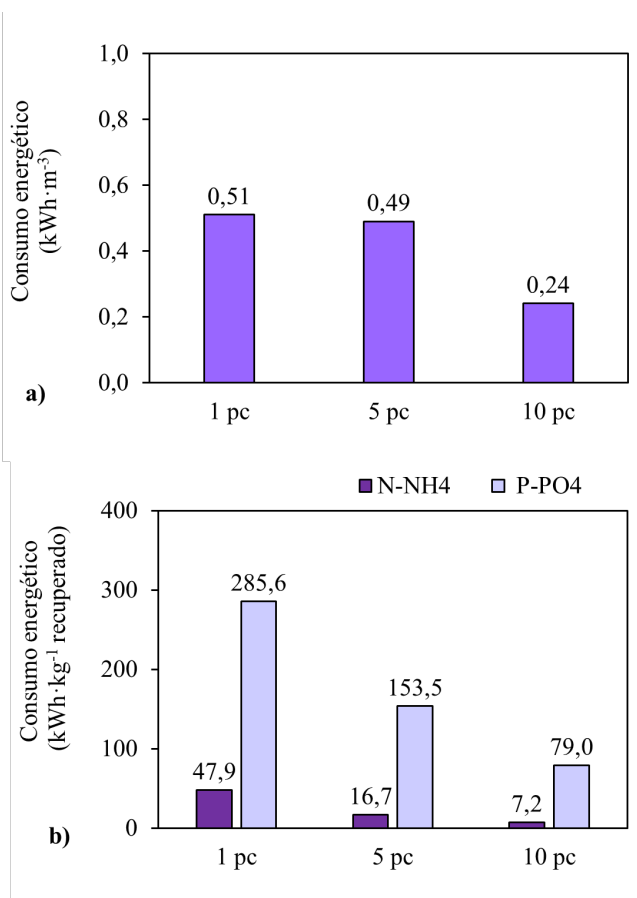


Figura 4.16. Consumo energético para 1, 5 y 10 pares de celda. a) Por volumen de efluente tratado. b) Por kg de N-NH₄ y P-PO₄ tratados.

A partir de los resultados obtenidos en este aparatado, se puede concluir que el experimento realizado con 10 pares de celda mostró F_C y $\eta_{\text{recuperación}}$ similares, teniendo en cuenta que los tiempos de operación para este ensayo

fueron considerablemente menores que para 1 y 5 pares de celda y que se trató el mismo volumen de permeado del AnMBR. Por contra, los F_D y $\eta_{\text{eliminación}}$ se redujeron al aumentar el número de pares de celda, presentando el ensayo de 10 pares de celda, resultados menos favorables en este sentido. Sin embargo, a pesar de la peor eliminación de iones con 10 pares de celda, los mejores resultados obtenidos en términos de recuperación podrían compensar la menor eliminación, en función de los objetivos a lograr en cada caso de estudio. Además, los menores consumos energéticos fueron imprescindibles para definir la configuración de 10 pares de celda como la óptima para el proceso estudiado.

4.5. Efecto del modo de trabajo de la fuente de alimentación

En este apartado se evalúan dos modos diferentes de operación de la fuente de alimentación: modo galvanostático o CC (intensidad constante) – el utilizado en los experimentos hasta ahora mostrados, con 0,24 A como la intensidad óptima del sistema – y modo potencioestático o CV (voltaje constante). Para este último modo, se evaluó el voltaje más adecuado mediante el estudio de tres valores diferentes (7,5 V, 10 V y 12,5 V) utilizando la membrana Acid 100 OT y una configuración de 10 pares de celda. El valor de 7,5 V corresponde a los valores iniciales promedios alcanzados cuando se operó la celda en modo CC a 0,24 A (apartado 4.2). Por otro lado, se seleccionó un voltaje de 10,0 V y de 12,5 V, lo que corresponde a valores de 0,33 A y 0,48 A, respectivamente, para estudiar valores relativos a intensidades entre la corriente óptima (0,24 A) y la intensidad de trabajo, inicialmente calculada en 0,48 A (ver apartado 4.2). Posteriormente, los experimentos en los que se operó en modo CV fueron comparados con el experimento presentado en la sección 4.4, en el que también se utilizó la membrana Acid 100 OT y una configuración de 10 pares de celda, pero operando, en este caso, en modo galvanostático a 0,24 A.

Todas estas pruebas se realizaron durante un periodo de cuatro ciclos para la posterior comparación entre todos los ensayos realizados. Se consideró que un ciclo fue completado cuando, por más que bajase el valor de la intensidad para un determinado valor de voltaje aplicado, no se experimentaron cambios en la conductividad observada en ninguno de los compartimentos (diluido y concentrado) (ver apartado 3.3.2.1). La Figura 4.17 muestra la evolución del voltaje/intensidad aplicados en cada uno de los experimentos realizados. Se

puede observar que un aumento en el voltaje aplicado conlleva un aumento en la intensidad inicial de cada ciclo, de lo que cabe esperar una mejora en términos de dilución y concentración, pero también un aumento en el consumo energético del sistema.

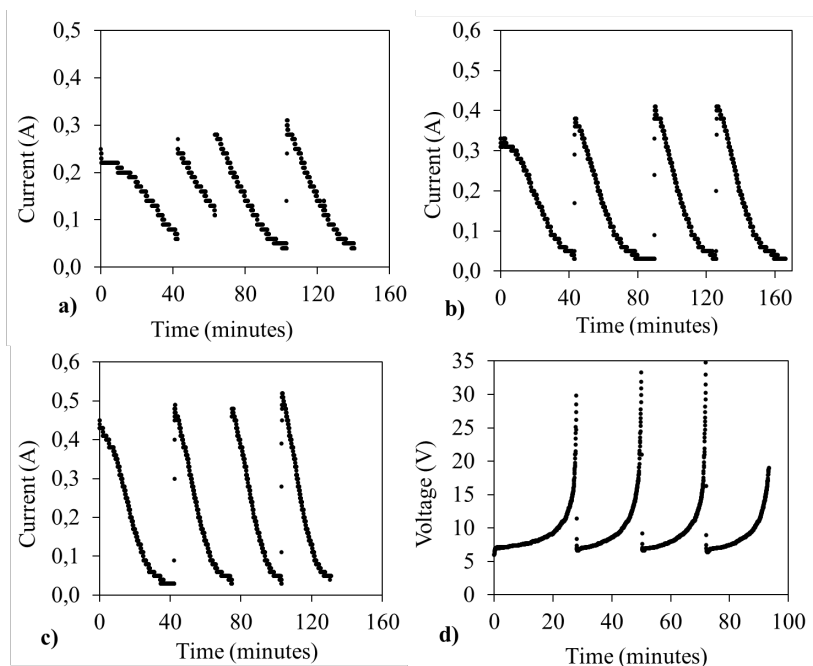


Figura 4.17. Efecto del modo de trabajo de la fuente de alimentación: evolución del voltaje/intensidad para a) 7,5 V. b) 10,0 V. c) 12,5 V. d) 0,24 A.

Es importante destacar, que a pesar de que trabajando en modo potencioestático se aplicaron intensidades iniciales de trabajo similares a las evaluadas en el apartado 4.2, en este caso sí que se observó un proceso estable debido al retraso

de la aparición del fenómeno de polarización por la aplicación de un voltaje fijo.

En la Tabla 4.7 se muestran los valores de las concentraciones de entrada y salida del proceso estudiado para los 4 ensayos descritos en este apartado.

Tabla 4.7. *Efecto del modo de trabajo de la fuente de alimentación: concentraciones de la corriente de entrada y de las corrientes de salida (diluido y concentrado).*

	Voltaje / Intensidad	Duración (minutos)	Concentración (mg/L)					
			Entrada		Diluido		Concentrado	
N-NH ₄	7,50	191	53,62	± 1,62	3,96	± 1,31	245,39	
P-PO ₄			7,82	± 0,07	2,26	± 0,07	25,20	
N-NH ₄	10,0	165	54,44	± 0,05	1,59	± 0,54	252,29	
P-PO ₄			7,77	± 0,07	1,96	± 0,22	26,02	
N-NH ₄	12,5	133	56,35	± 0,00	1,72	± 0,45	278,52	
P-PO ₄			8,45	± 0,23	2,06	± 0,18	28,53	
N-NH ₄	0,24	92	51,07	± 0,45	8,41	± 0,40	191,17	
P-PO ₄			6,17	± 0,06	2,18	± 0,04	17,33	

En los ensayos potencioestáticos, se observó un ligero aumento de las concentraciones de amonio y fosfato en el compartimento concentrado a medida que se aplicaron voltajes más elevados, aunque no se trató de un aumento significativo (diferencias menores al 5%). En el caso de la corriente diluida no se observaron variaciones importantes para ninguno de los dos nutrientes (a excepción del amonio en el ensayo con un voltaje de 7,5 V). Sin embargo, es importante tener en cuenta la reducción en la duración de los experimentos asociada con niveles de voltaje más altos, que se tradujo en ciclos de menor duración a medida que se incrementó el voltaje de trabajo debido al fenómeno de polarización por concentración. La duración de los ciclos fue de

50, 40 y 30 minutos de promedio para 7,5 V, 10,0 V y 12,5 V, respectivamente. Esta disminución en la duración es resultado del incremento de la intensidad de trabajo, lo que conduce a una mayor migración iónica.

Para el ensayo realizado a 0,24 A se obtuvieron concentraciones finales menores que en los experimentos en modo potencioestático en la corriente concentrada, pero los tiempos de operación fueron significativamente más cortos. El menor tiempo de duración del proceso para 0,24 A se asoció al modo de operación galvanostático. Según la Ley de Ohm, al fijar la intensidad de trabajo, se fija la velocidad de migración de los iones, que será constante durante todo el proceso. El voltaje subirá hasta voltajes críticos, que, una vez alcanzados, obligan a la renovación de la corriente de entrada para poder seguir operando, acortando los ciclos de trabajo.

En la Figura 4.18 se presentan los factores de dilución (F_D) y concentración (F_C) para los experimentos descritos y en la Figura 4.19 se presentan la eficacia de eliminación ($\eta_{\text{eliminación}}$) y la eficacia de recuperación ($\eta_{\text{recuperación}}$) para estos. Se observó que los F_D aumentaron a medida que se incrementó el voltaje aplicado, obteniendo valores de eliminación para el amonio hasta 30 veces menores respecto a la corriente de entrada para los ensayos a 10 V y 12,5 V. Sin embargo, para el fosfato los F_D , aunque aumentaron al incrementar el voltaje, presentaron valores más cercanos para los diferentes experimentos en modo potencioestático. Para los F_C , se observó un leve aumento de estos a medida que se incrementó el voltaje aplicado, dado que las concentraciones finales alcanzadas fueron similares en los 3 casos. No obstante, como ya se ha

comentado, los tiempos necesarios para alcanzar las mismas concentraciones fueron menores a medida que se aumentó el voltaje de trabajo.

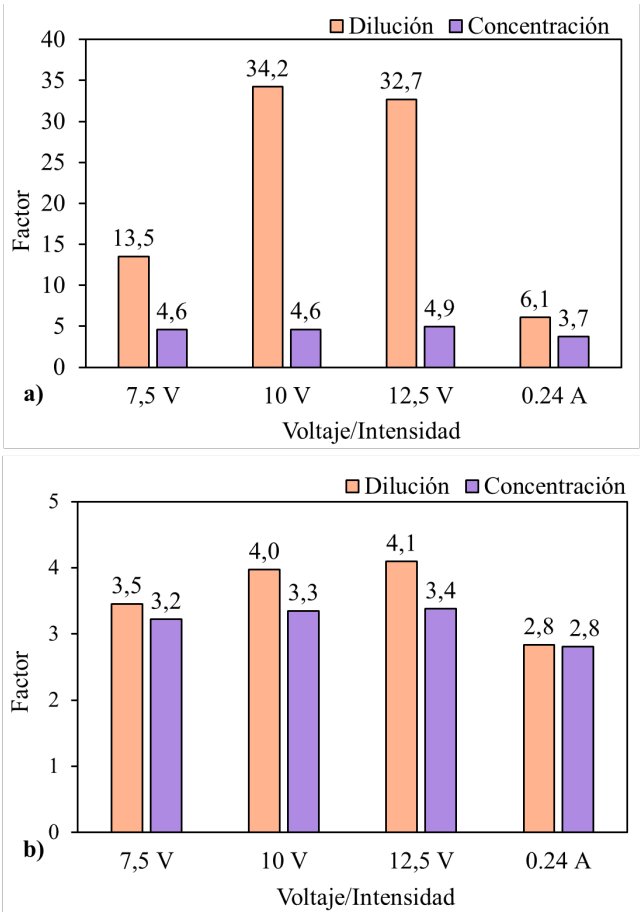


Figura 4.18. Efecto del modo de operación de la fuente de alimentación: factores de dilución y concentración para el amonio (a) y para el fosfato (b).

Comparando los valores de amonio y fosfato de los ensayos realizados en modo potencioestático con los correspondientes al ensayo realizado a 0,24 A, se observó una disminución en este último para ambos factores (F_D y F_C), asociado, por un lado, a la menor velocidad de migración fijada (intensidad aplicada) – respecto a los ensayos de 10 y 12,5 V - y por otro lado, en comparación con el experimento a 7,5 V, a la menor duración de los ciclos a 0,24 A por la más temprana aparición del efecto de polarización por concentración. Además, el ensayo a 0,24 A presentó también menores concentraciones de partida.

Con respecto a las $\eta_{\text{eliminación}}$ (Figura 4.19) se observaron valores similares para todos los ensayos realizados en modo CV, tanto para el amonio (superiores al 90%) como para el fosfato (en torno al 70 %). En el modo CC, se obtuvieron $\eta_{\text{eliminación}}$ inferiores, con valores del 81,1 % para el amonio y del 59,40 % para el fosfato, lo que se atribuyó a los menores tiempos de duración de los ciclos, asociado, a su vez, a que el agotamiento de iones en el compartimento diluido (polarización por concentración) tuvo lugar antes que en el modo CV, dado que se trabajó a una velocidad de migración de iones constante, mientras que en el modo CC esta fue disminuyendo a medida que transcurría un ciclo de trabajo.

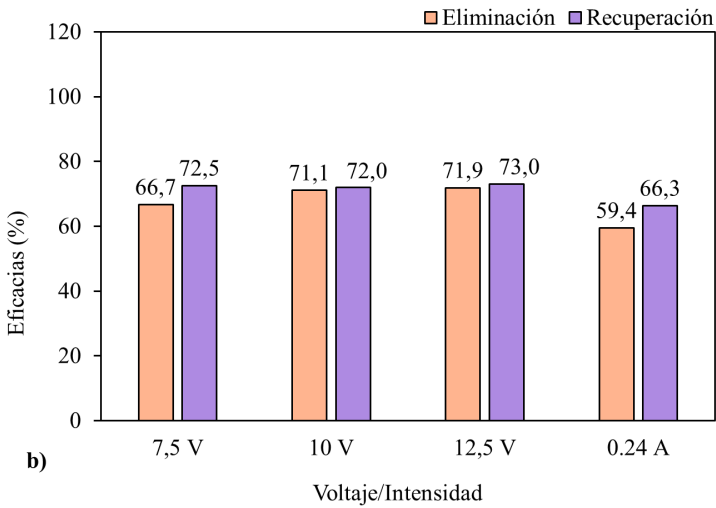
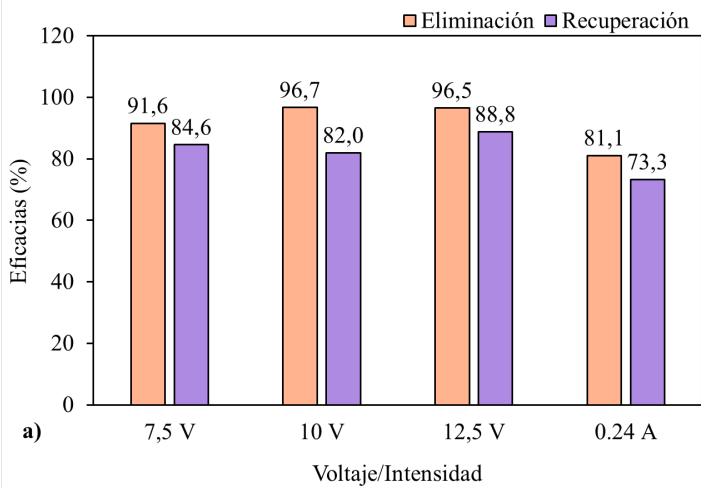


Figura 4.19. Efecto del modo de operación de la fuente de alimentación: eficacias de eliminación y de recuperación para el amonio (a) y para el fosfato (b).

Con respecto a las $\eta_{\text{recuperación}}$, ocurrió algo similar que con las $\eta_{\text{eliminación}}$. Se obtuvieron valores similares entre los ensayos a voltaje constante, superiores al 80 % para el amonio y en torno al 70 % para el fosfato, mientras que para el ensayo realizado a una intensidad de 0,24 A, se obtuvieron valores de recuperación inferiores.

En la Tabla 4.8 se presentan los balances de materia en estado estacionario realizados al sistema de ED, donde se muestran en términos de porcentaje cómo se distribuyeron los iones en cada una de las corrientes de salida del proceso. Se muestran valores de amonio en el electrolito ligeramente superiores para el ensayo a 0,24 A (15,85%), lo que podría explicar las menores $\eta_{\text{recuperación}}$ anteriormente comentadas. El ensayo a 12,5 V mostró también porcentajes elevados en esta corriente para el amonio (superiores al 20%), pero presentó, a su vez, errores superiores al 10% – con signo negativo, generación de amonio – que se asociaron a errores analíticos y que podrían explicar el mayor valor de amonio obtenido en el electrolito. Por otro lado, destacan los porcentajes de error asociados al fosfato que se encontraron, en todos los ensayos, entorno al 15%.

En la corriente diluida se obtuvieron valores inferiores al 10% para el amonio y entre el 20%-30% para el fosfato, para los ensayos realizados en modo CV. Para el ensayo en modo CC se obtuvieron, sin embargo, valores superiores al 10% y al 30% para el amonio y el fosfato respectivamente. A su vez, en la corriente concentrada, se obtuvieron valores superiores al 80% para el amonio y al 60% para el fosfato para los ensayos en modo CV, mientras que para los ensayos en modo CC se obtuvieron valores en torno al 70 % para el amonio y al 50 % para el fosfato. Esto último se asoció a la mayor cantidad de ambos

iones que quedaron en la corriente diluida trabajando en modo CC, achacado, a su vez, a la menor duración de los ciclos de este modo de operación.

Tabla 4.8. *Efecto de los pares de celda: balances de materia para cada uno de los iones en las corrientes de diluido, concentrado, electrolito.*

Balances (%)					
	Voltaje / Intensidad	Diluido	Concentrado	Electrolito	Error
N-NH ₄	7,5 V	7,24	81,60	11,44	-0,28
P-PO ₄		28,18	57,76	0,00	14,06
N-NH ₄	10,0 V	2,90	83,01	10,11	3,98
P-PO ₄		24,50	60,01	0,00	15,49
N-NH ₄	12,5 V	3,02	88,32	20,49	-11,83
P-PO ₄		23,92	60,91	0,00	15,17
N-NH ₄	0,24 A	15,94	66,69	15,85	1,51
P-PO ₄		34,08	50,25	0,00	15,67

Por último, para decidir cuál de los dos modos de operación es más viable para el proceso estudiado, es necesario realizar un análisis del consumo energético para los 4 ensayos presentados en este capítulo. En la Figura 4.20 se presentan los consumos energéticos por volumen tratado, así como por kilogramo de N-NH₄ y P-PO₄ recuperados. Se observó que el menor consumo por volumen tratado, con diferencia, fue el obtenido para el experimento que se realizó en modo CC a 0,24 A (0,24 kWh·m⁻³). En términos de recuperación, resultó que la energía empleada para recuperar un kilogramo de P-PO₄ se disparó en el ensayo realizado a 12,5 V con valores de 118,5 kWh·kg⁻¹, manteniéndose similar para 7,5 V, 10 V y 0,24 A (en torno a los 70 kWh·kg N-NH₄⁻¹), lo que descartó el ensayo realizado a 12,5 V.

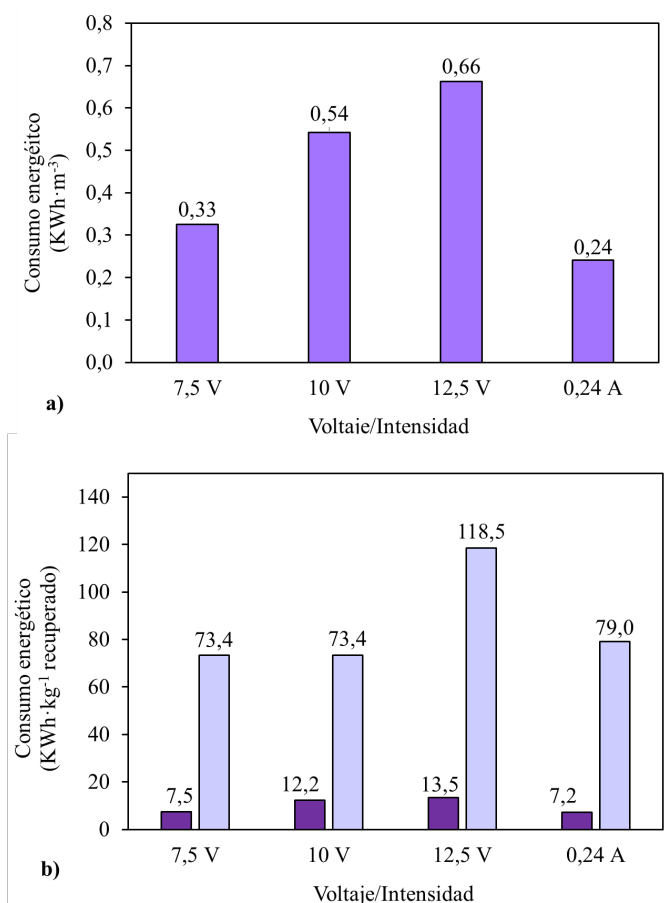


Figura 4.20. Consumo energético para 1, 5 y 10 pares de celda. a) Por volumen de efluente tratado. b) Por kg de N y P tratados.

Por otro lado, el consumo para la recuperación de N-NH₄ se incrementó en el ensayo de 10 V (12,2 kWh·kg⁻¹) respecto a los ensayos a 7,5 V y 0,24 A, dejando a estos dos últimos como los ensayos que presentaron los consumos

energéticos más viables. Así pues, de entre los ensayos realizados en modo CV, el voltaje óptimo fue el de 7,5 V, dada la similitud con el resto de los valores testados (10 V y 12,5 V), respecto a los parámetros de eliminación y recuperación, y dado su menor consumo energético ($0,33 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ frente a $0,54 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ y $0,66 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ para 10 V y 12,5 V, respectivamente). Sin embargo, comparando el modo CV a 7,5 V y el modo CC a 0,24 A, se optó por escoger el modo CC como modo de trabajo para los ensayos posteriores debido al menor consumo por volumen tratado para el ensayo a 0,24 A ($0,24 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) y los menores tiempos de operación (92 minutos) que fueron necesarios para lograr alcanzar concentraciones similares a las del ensayo a 7,5 V – que presentó tiempos de ensayo de 191 minutos –.

No obstante, cabe tener en mente las mejores $\eta_{\text{eliminación}}$ obtenidas trabajando en modo CV, que fueron superiores al 90 % para el amonio y cercanas al 70% para el fosfato. En este sentido, podría ser interesante la combinación de ambos modos de operación si se desean ajustar los valores de amonio y fosfato en la corriente diluida en función de los objetivos establecidos, como se verá más adelante, en el capítulo 6.

4.6. Estudio de la retención de fosfato en membranas Acid 100 OT

A pesar de haber elegido la membrana de intercambio aniónico (AEM) que presentó mayores recuperaciones de fosfato (membrana Acid 100 OT, apartado 4.3), de entre las ofrecidas por el proveedor (PCCell, GmbH), se experimentó en la mayoría de los ensayos una pérdida de fosfato en el sistema en torno al 20% (ver 4.2, 4.4, 4.6, 4.8) y, en consecuencia, la obtención de menores eficacias de recuperación de este elemento en la corriente concentrada.

A raíz de esta observación, se decidió realizar unos sencillos ensayos en los que las AEM se introdujeron en una disolución concentrada de fosfato, preparada a partir de agua tipo I y $\text{Na}_3(\text{PO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Se prepararon dos disoluciones, la primera con una concentración en torno a 10 mg/L de P (concentración similar a la corriente de entrada al *stack* de ED) y la segunda, con una concentración en torno a 80 mg/L de P (posible concentración alcanzada en el compartimento concentrado). Se introdujo una membrana por disolución en un vaso de precipitados con un volumen total de 900 mL. En el primer caso (AEM en disolución de 10 mg/L), se tuvo la membrana en disolución durante 96 horas y en el segundo (AEM en disolución de 80 mg/L), durante 38 horas, tiempo en el que ya no se produjo disminución en el valor de la concentración o hasta que esta experimentó un aumento. Hay que destacar que las membranas no fueron sometidas a un campo eléctrico con lo que no se representaron las condiciones reales del proceso de ED. La aplicación de un campo eléctrico puede variar significativamente la dinámica de interacción de los iones con las membranas, no obstante, el objetivo de estos ensayos fue

únicamente evaluar la capacidad de retención de los analitos de interés por parte de dichas membranas.

En la Figura 4.21 se pueden ver los resultados de la evolución de la concentración de fosfato en las diferentes disoluciones.

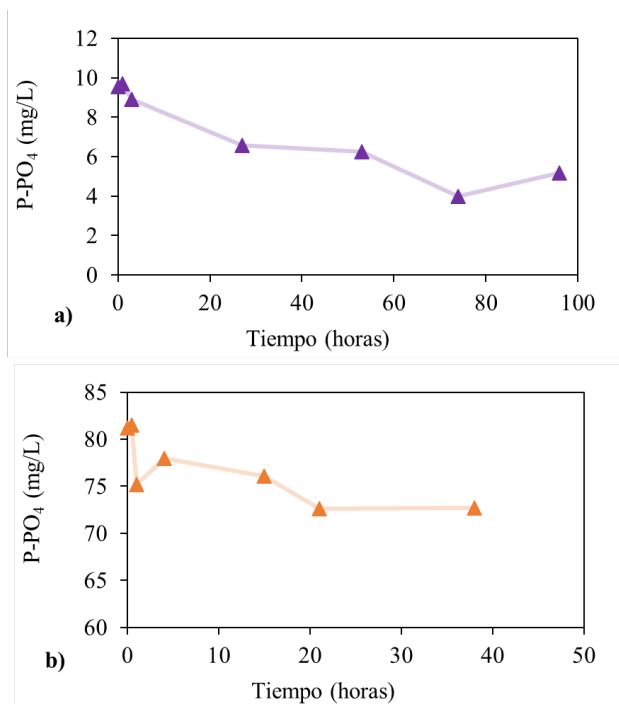


Figura 4.21. Concentración de fosfato frente al tiempo para los ensayos de retención con la membrana aniónica Acid 100 OT para una disolución de 10 mg/L de P (a) y una disolución de 80 mg/L de P (b).

Si bien previamente a la realización de los ensayos de ED las membranas se dejaron equilibrar durante un mínimo de 24 horas (como se indicó en el

apartado 3.3), en este caso, las membranas se introdujeron en las correspondientes disoluciones sin previo equilibrado para poder determinar la retención total por parte de estas. Según la Figura 4.21, transcurridas las 24 horas se obtuvo un porcentaje de retención del 31,33% para la primera disolución (10 mg P/L, Figura 4.21a) y un 10,58 % para la segunda (80 mg P/L, Figura 4.21b). El total retenido en el tiempo de duración de los ensayos fue de un 45,92% para la primera disolución y de un 10,47% para la segunda. Así pues, resultó que las AEM de la disolución con 10 mg P/L retuvieron, tras 24 horas de operación, un 21,24% de fosfato adicional. En el caso de concentraciones mayores, la retención de fosfato una vez completado el proceso de equilibrado, no fue significativa.

Los resultados obtenidos en estos ensayos específicos permitirían encontrar una justificación al error obtenido para los balances de materia realizados hasta el momento para el ion fosfato, que fue para todos los casos cercano al 20%, al menos en los tiempos de operación analizados hasta el momento. Como se ha comentado antes, esto sería en un caso específico en el que no hubiera aplicación de un campo eléctrico y en el que no existieran iones competidores en la disolución, lo cual, evidentemente, no representa la realidad del proceso, pero sí que permite achacar el porcentaje de error obtenido en los balances de materia realizados.

4.7. Conclusiones

Se llevaron a cabo diferentes baterías de ensayos para determinar los parámetros óptimos de operación de un proceso de electrodiálisis que tiene como objetivos principales la obtención, por una parte, de una corriente concentrada en amonio y fosfato, y, por otra parte, la obtención de una corriente diluida con concentraciones aptas para vertido según la Directiva 91/271/CEE.

La **intensidad límite** del sistema, determinada a partir de la curva de polarización resultante de una serie de cronopotenciometrías realizadas desde 0,1 A hasta 1,1 A, **fue de 0,84 A**. A partir de esta intensidad límite, se obtuvo la **intensidad de trabajo** aplicable al *stack* de ED que se determinó como el 60% de la intensidad límite, **resultando en un valor de 0,48 A**.

Se estudió el **efecto de la intensidad de corriente** trabajando con una configuración de 1 par de celda y aplicando intensidades de 0,48 A, 0,40 A, 0,33 A y 0,24 A. Se seleccionó 0,24 A como la intensidad óptima del sistema dada la mayor estabilidad mostrada en la evolución del voltaje frente al tiempo. El resto de los ensayos mostraron resultados no viables para la operación del proceso con periodos de tiempo largos.

Se determinó, por otro lado, el **efecto de la AEM** usando las membranas aniónicas Acid 100, Acid 60 y Acid 100 OT, una configuración de 1 par de celda y una intensidad de 0,24 A. Se comprobó que la **membrana Acid 100 OT** fue la que **mostró mayores eficacias** de eliminación y de concentración, así como un **menor consumo energético**.

Se evaluó el **efecto del número de pares de celda** aplicando una intensidad de 0,24 A y usando la membrana aniónica Acid 100 OT con 1, 5 y 10 pares de celda. La configuración con **10 pares de celda** mostró un **menor consumo energético**, así como concentraciones de amonio y fosfato mayores en un periodo de tiempo considerablemente menor.

Se analizó el modo de trabajo de la fuente de alimentación operando la celda **en modo galvanostático** (0,24 A) y en **modo potencioestático**, este último realizando una batería de ensayos en la que se trabajó con voltajes de 7,5 V, 10 V y 12,5 V. Se determinó que trabajar en modo galvanostático es más viable, dado el menor tiempo necesario para alcanzar un mismo valor de concentración, y dados los menores consumos energéticos obtenidos (0,24 kWh·m⁻³ frente a 0,33 kWh·m⁻³, 0,54 kWh·m⁻³ y 0,66 kWh·m⁻³ para los ensayos a 7,5 V, 10 V y 12,5 V).

Por último, se realizaron ensayos para estudiar la **retención de fosfato por parte de las AEM** con el objetivo de encontrar respuesta a las pérdidas de este elemento observadas en todos los ensayos realizados en el presente capítulo, con valores alrededor del 20 %. Se obtuvo que las **AEM fueron capaces de retener cerca del 20% del fosfato** presente en las disoluciones sintéticas preparadas, justificando así las pérdidas observadas en los diferentes ensayos en los tiempos de operación estudiados.

Así, los parámetros óptimos para operar el proceso ED fueron: una **configuración de 10 pares de celda**, trabajando en **modo galvanostático** con una **intensidad aplicada de 0,24 A** y una **membrana aniónica Acid 100 OT**, dada su mayor selectividad para la recuperación de fosfato.

CAPÍTULO 5

5. EVALUACIÓN DEL PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS A TIEMPOS DE OPERACIÓN PROLONGADOS.

En el capítulo anterior se determinaron los parámetros óptimos de operación para el proceso de ED empleando la celda 64-002 en ensayos de corta duración (CD). Los parámetros optimizados resultaron en la utilización de 10 pares de celda, en modo galvanostático a 0,24 A de intensidad, usando membranas catiónicas PC-SK y membranas aniónicas Acid 100 OT.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante la operación del sistema de ED a tiempos de operación prolongados, esto es, la realización de un mayor número de ciclos. Se llevaron a cabo cuatro experimentos de larga duración (LD), con los parámetros de operación ya comentados, utilizando la celda 64-002 y variando diferentes condiciones de operación. Los experimentos realizados fueron:

- (i) ensayo con acidificación de la corriente concentrada con H_2SO_4 (LD- H_2SO_4);
- (ii) ensayo con acidificación de la corriente concentrada con HCl (LD-HCl);
- (iii) ensayo con configuración EDR (LD-EDR);
- (iv) ensayo con agua de características blandas (LD-Blanda).

Todos estos experimentos se plantearon con el objetivo de comprobar la estabilidad del sistema durante periodos prolongados de operación para la

consecución de los objetivos de esta tesis, que fueron: por una parte, obtener una corriente concentrada con una concentración tal que permita aumentar la eficacia de los posteriores procesos de recuperación (valores superiores a 500 mg N/L y 60 mg P/L), como son la producción de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en contactores de membranas [28,29] o la producción de estruvita mediante procesos de cristalización [85–87]; y, por otra parte, obtener una corriente diluida que cumpla con los límites de vertido establecidos en la Directiva 91/271/CEE, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas (15 ppm de N-NH_4 y 2 ppm de P-PO_4 entre 10,000 p.e. y 100,000 p.e.)³.

Destacar, que, de aquí en adelante, se presentarán datos de todos los iones que intervienen en el proceso estudiado (amonio, fosfato, sulfato, calcio, magnesio y potasio) dada la mayor duración de los ensayos realizados, al contrario que en el capítulo anterior en el que se trataron solo los iones objetivo, amonio y fosfato. Esto es de vital importancia a la hora de cuantificar la pérdida de elementos de interés durante el proceso. Los iones cloruro y sodio, se mostrarán junto con el resto de los iones para estudiar la evolución del conjunto de estos, pero no se mostrarán en el cálculo de las eficacias alcanzadas, dado que no son iones de interés para los objetivos de este trabajo y, además, no son propensos a la formación de precipitados a los valores de pH de trabajo.

³ 15 ppm de N y 2 ppm de P para poblaciones entre 10.000 h.e y 100.000 h.e.

10 ppm de N y 1 ppm de P para poblaciones de más de 100.000 h.e.

Por último, se acidificó la corriente concentrada para evitar la precipitación de sales debido a valores de pH elevados (ver apartado 4.3, capítulo 4). En la Figura 5.1 se muestra el pH de cada uno de los experimentos que se presentan a lo largo de este capítulo.

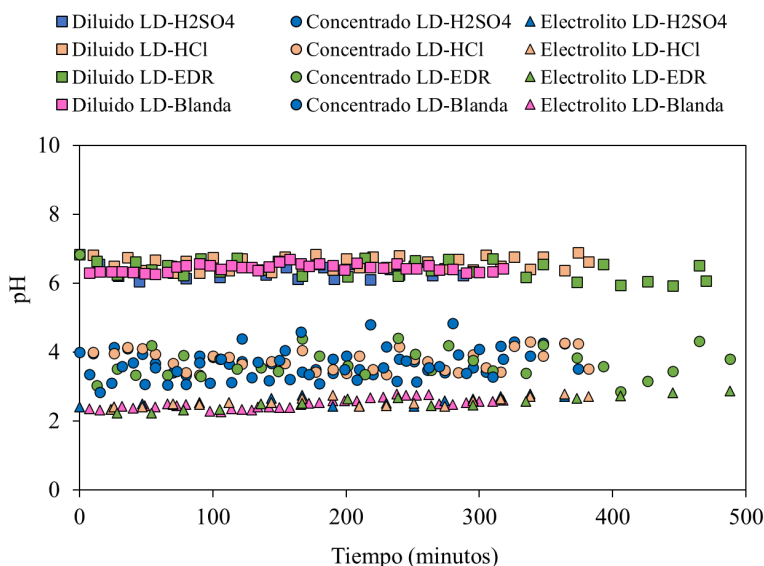


Figura 5.1. Evolución del pH para los experimentos LD- H_2SO_4 , LD-HCl, LD-EDR, LD-Blanda.

El pH del compartimento concentrado se mantuvo en valores de entre 3 y 4 mediante la adición de H_2SO_4 o HCl en los casos correspondientes. El compartimento diluido presentó valores de 6,7 a 6,9 aproximadamente, valores típicos del efluente de un AnMBR. Por último, el pH del electrolito se mantuvo en valores en torno a 2, valor dado por la disolución electrolítica de H_2SO_4 0,1 M.

5.1. Ensayo de larga duración con acidificación de la corriente concentrada con ácido sulfúrico: LD-H₂SO₄.

Se realizó un ensayo acidificando la corriente concentrada del sistema de ED a partir de H₂SO₄ al 97% (LD-H₂SO₄) – del mismo modo que en los ensayos CD en los que se trabajó con 10 pares de celda – añadiendo el volumen necesario de H₂SO₄ al 97% cada vez que el pH sobrepasaba las 4,5 unidades. La evolución del voltaje y de la conductividad de los compartimentos concentrado y diluido se muestra en la Figura 5.2.

El proceso evolucionó con ciclos estables con un voltaje promedio inicial de 5,8 V. Sin embargo, tras 4,8 horas de operación (288 minutos, 11 ciclos con una duración promedio de 26 minutos y con un volumen total tratado de 19,5 L) el proceso tuvo que ser detenido debido a la formación de un precipitado que, produciendo una bajada significativa del caudal de trabajo, impidió la continuidad del experimento. La conductividad en el compartimento concentrado alcanzó un valor de 15,60 mS/cm y en el compartimento diluido, la conductividad promedio alcanzada fue de 0,69 mS/cm.

En la Figura 5.3 se puede ver como el precipitado apareció tanto en los filtros situados a la entrada del sistema de ED, como en las membranas de intercambio iónico, así como en el depósito de concentrado.

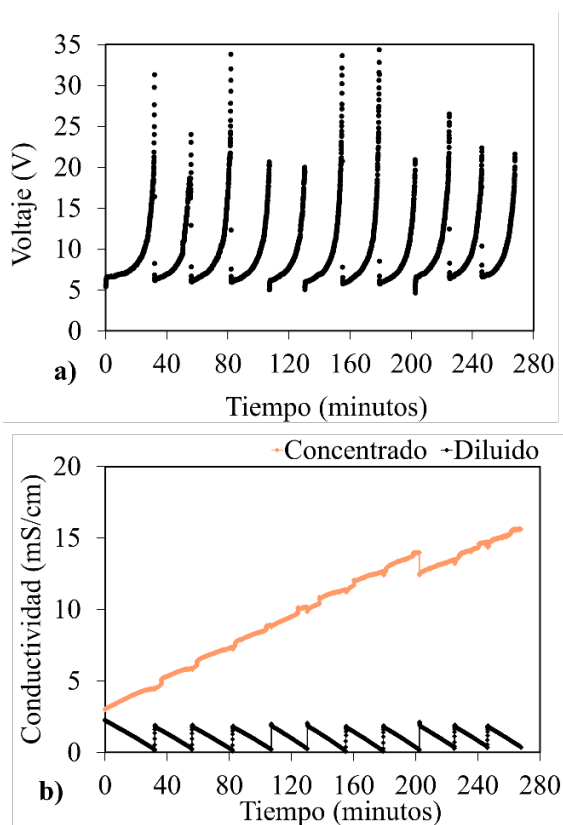


Figura 5.2. Evolución del voltaje frente al tiempo y de las conductividades de los compartimentos concentrado y diluido frente al tiempo para el ensayo LD-H₂SO₄



Figura 5.3. *Precipitados encontrados en el equipo de ED tras la realización de ensayos de larga duración: a) filtro del compartimento concentrado en la entrada de la celda de ED; b) membrana de intercambio catiónico; c) depósito de concentrado.*

En la Tabla 5.1, se presentan las concentraciones obtenidas en la corriente de entrada, así como en las corrientes diluida y concentrada. Se registraron concentraciones de 583,73 mg N-NH₄/L en la corriente concentrada, superando el objetivo establecido para este componente. En contraste, el fosfato alcanzó solo 42,60 mg P-PO₄/L, quedando por debajo del objetivo fijado. El bajo valor de fosfato se atribuyó, por un lado, a su menor velocidad de migración (Anexo I) así como a las menores concentraciones de este en la corriente de entrada (Tabla 5.1) y, por otro lado, al fenómeno de precipitación observado, que limitó la prolongación de los tiempos de operación necesarios para alcanzar mayores concentraciones de fosfato en la corriente concentrada.

Por otro lado, de la misma forma que en los ensayos CD realizados en el capítulo 4, no se alcanzaron los valores límite de vertido para el fosfato, obteniéndose una concentración de 3,5 mg P-PO₄/L. En el caso del amonio se obtuvieron concentraciones por debajo de los 10 mg N-NH₄/L, concentración

más restrictiva que establece la normativa para zonas sensibles (< 100.000 h.e.), con un valor correspondiente a 8,6 mg N-NH₄/L.

El hecho de que los límites de vertido no mejoren respecto a los ensayos CD era previsible, ya que no se realizaron ajustes específicos para cumplir con los objetivos en la corriente diluida. La única variación con respecto a los ensayos CD fue la realización de un mayor número de ciclos, manteniendo la condición de paro de ciclo en 22 V, pero la duración de ciclo – que es el factor que marca la mayor o menor dilución en el compartimento diluido – fue similar para ambos bloques de experimentos.

Tabla 5.1. *Concentraciones en las corrientes de entrada, la corriente diluida y la corriente concentrada para el sistema de ED durante el ensayo LD-H₂SO₄.*

	Concentración (mg/L)						
	Entrada			Diluido		Concentrado	
N-NH ₄	58,9	±	1,6	8,6	±	1,3	583,7
P-PO ₄	10,3	±	0,0	3,5	±	0,3	42,6
S-SO ₄	201,4	±	47,3	28,8	±	10,7	2513,1
Mg	46,7	±	3,0	11,7	±	2,4	426,9
Ca	176,2	±	10,3	30,1	±	8,8	1031,4
K	11,1	±	0,7	1,6	±	0,3	107,8

En la Figura 5.4 se muestra la evolución de los iones en la corriente concentrada. Resulta interesante ver como las concentraciones de sulfato y calcio experimentaron una caída abrupta en el minuto 218, aumentando tras 20 minutos, aunque sin llegar a recuperar los valores alcanzados previamente. En

la Figura 5.2b se observa también, a los 218 minutos, esta caída en la conductividad de la corriente concentrada. Este resultado parece indicar la precipitación de una sal de sulfato de calcio, teniendo en cuenta, además, las elevadas concentraciones de sulfato y calcio alcanzadas en la corriente concentrada (Tabla 5.1) con valores de 2513,1 mg S-SO₄/L y 1031,4 mg Ca/L. Se observa, además, en el minuto 105 una subida importante en el valor de la concentración de sulfato, resultado de una adición de ácido sulfúrico para el mantenimiento del pH en los valores comentados anteriormente.

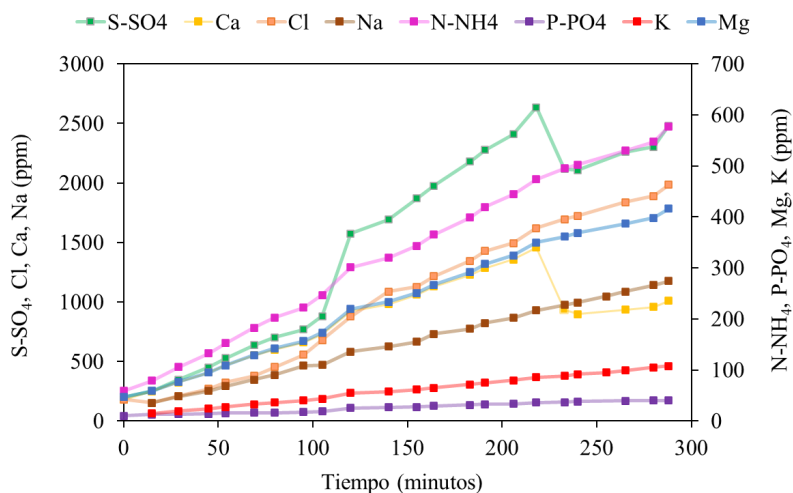


Figura 5.4. Evolución de los iones en la corriente concentrada para el ensayo LD-H₂SO₄.

Para poder comparar correctamente la evolución del sistema, se presentan en la Figura 5.5 los factores de dilución (F_D) y de concentración (F_C) así como las eficacias de eliminación ($\eta_{\text{eliminación}}$) y de recuperación ($\eta_{\text{recuperación}}$) para los iones amonio, fosfato, sulfato, magnesio, calcio y potasio. Los F_C y F_D

aportan información “rápida” sobre cómo se ha comportado el sistema respecto a la corriente de entrada.

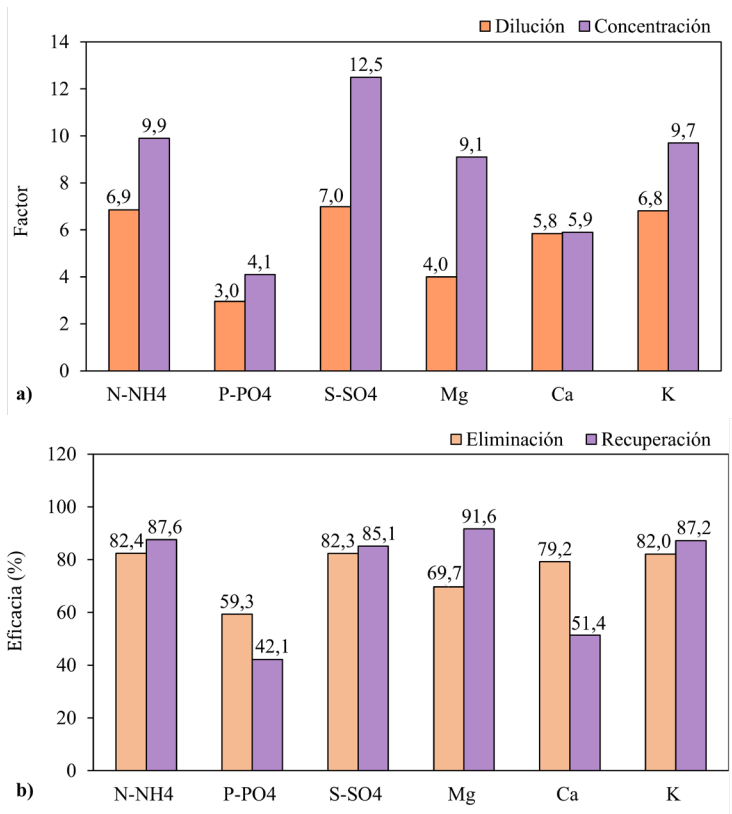


Figura 5.5. Representación de los factores de eliminación y concentración y de las eficacias de eliminación y recuperación para el amonio, fosfato, sulfato, magnesio, calcio y potasio del ensayo LD-H₂SO₄.

Se puede ver que para los iones amonio, sulfato, calcio y potasio, la concentración de la corriente diluida se redujo en un rango de entre 5 y 7 veces

la corriente de entrada (F_D). Los iones fosfato y magnesio presentaron valores de F_D más bajos que el resto de los iones. En cualquier caso, no fue suficiente dado que no se alcanzaron los límites de vertido que establece la Directiva 91/271/CEE (Figura 5.5a). En cuanto a la $\eta_{\text{eliminación}}$, todos los iones presentaron eficacias en torno al 80%, a excepción del fosfato, con eficacias del 59,3 % y el magnesio con valores de 69,7 %, (Figura 5.5 b) ambos asociados a sus menores velocidades de migración ($0,11 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ y $0,22 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para el fosfato y el magnesio, respectivamente) atribuido, entre otros factores, a sus mayores radios hidratados (ver Anexo I).

En términos de concentración, el ion que mayor F_C mostró (Figura 5.5a) fue el sulfato (12,5), resultado de las elevadas concentraciones alcanzadas debido a la adición de H_2SO_4 para el mantenimiento de la corriente concentrada en valores ácidos – esto se refleja también en las mayores concentraciones de partida para este ion (Tabla 5.1), por encima de los valores promedio para el efluente del AnMBR ($122,4 \text{ mg S-SO}_4 / \text{L}$, Tabla 3.1)-. La $\eta_{\text{recuperación}}$ del sulfato, sin embargo, no presentó valores significativamente elevados en comparación con el resto de los iones. Este resultado se atribuye al hecho de que este parámetro considera los gramos de sulfato agregados al sistema para el control del pH de la corriente concentrada durante el experimento, mientras que el F_C solo tiene en cuenta las concentraciones iniciales y finales en el compartimento concentrado (Figura 5.5 b). El amonio, el magnesio y el potasio presentaron F_C por encima de 9 y las $\eta_{\text{recuperación}}$ de los mismos se encontraron por encima del 80%. Sin embargo, los iones fosfato y calcio presentaron los F_C y las $\eta_{\text{recuperación}}$ más bajas, siendo los F_C 4,1 y 5,9 para el fosfato y el calcio respectivamente y las $\eta_{\text{recuperación}}$ 42,1 % y 51,4 % para el

fosfato y el calcio, respectivamente. El hecho de que los parámetros de eliminación para el calcio fueran elevados pero los de concentración/recuperación bajos sugiere que este elemento fue eliminado de la corriente diluida, pero desapareció de la corriente concentrada, evidenciando su precipitación. Por último, en el caso del fosfato los menores parámetros de concentración/recuperación se asociaron a la retención de este elemento por parte de las AEM (ver apartado 4.6). Así pues, en este experimento las concentraciones de fosfato y amonio alcanzadas en la corriente concentrada (42,60 mg P-PO₄/L y 583,73 mg N-NH₄/L, respectivamente) fueron, en vista a su recuperación en procesos posteriores, insuficientes para el fosfato (>60 mg P /L y muy próximas al valor mínimo requerido para el amonio (500 mg N/L).

La razón de no haber alcanzado mayores concentraciones de los compuestos de interés (N-NH₄ y P-PO₄) se debió, como se comentó al inicio de este capítulo, a que el sistema de ED tuvo que detenerse a consecuencia de una caída abrupta en el caudal de trabajo. La causa de este fallo se atribuyó a la formación de un precipitado en el sistema, que dados los resultados obtenidos parecía tratarse de una sal de sulfato cálcico.

Tras finalizar el experimento se analizó el precipitado por espectroscopía de masas de plasma (ICP-MS) y por análisis elemental (Tabla 5.2 y Tabla 5.3, respectivamente), confirmando que el compuesto precipitado fue sulfato cálcico. Se obtuvieron valores significativamente elevados en los porcentajes de S y O - indicando presencia de sulfato - respecto del C, N y H en el análisis elemental y valores de Ca 200 veces superiores al resto de elementos traza analizados por ICP-MS, como son el P, K y Mg. No obstante, aunque en una

cantidad significativamente menor, el precipitado mostró trazas de P que podrían justificar en parte, las menores $\eta_{\text{recuperación}}$ obtenidas para este elemento, además de la retención del fosfato por parte de las AEM.

Tabla 5.2. *Determinación de C, H, O, N y S por análisis elemental del precipitado formado durante el ensayo LD-H₂SO₄.*

Elementos (%)		
C	1,07	± 0,04
H	2,27	± 0,05
O	41,19	± 0,90
N	< LD	
S	13,91	± 0,86

**LD: límite de detección*

Tabla 5.3. *Determinación de Mg, P, K y Ca por ICP-MS del precipitado formado durante ensayo el LD-H₂SO₄.*

Elementos (mg/kg)			
Mg	0,14	±	0,006
P	1,24	±	0,005
K	0,06	±	0,002
Ca	284	±	1,7

Por último, se presentan en la Tabla 5.4, los resultados obtenidos al aplicar los balances de materia en estado estacionario realizados a partir de las concentraciones medidas en las corrientes de salida (diluido, concentrado y electrolito), además de en las muestras recogidas durante la ejecución del experimento. Estos resultados se muestran en términos de porcentaje. Se calculó también el porcentaje de error, resultante de la diferencia entre los

gramos de entrada al sistema y los de salida. Un valor negativo de este error implica que se han “generado” gramos del ion correspondiente, mientras que un valor positivo indica que han “desaparecido”. En el Anexo IV, se presentan en detalle los balances realizados para cada uno de los iones en cada uno de los experimentos.

Tabla 5.4. *Balances de materia para el experimento LD-H₂SO₄.*

Balances (%)				
	Diluido	Concentrado	Electrolito	Error
N-NH ₄	16,84	74,29	10,28	-1,41
P-PO ₄	38,62	30,84	0,00	30,54
S-SO ₄	11,06	62,85	18,73	7,36
Mg	28,98	66,48	9,25	-4,71
Ca	19,88	45,03	8,79	26,30
K	17,23	73,61	9,82	-0,67

Los valores de P-PO₄ obtenidos mediante balances confirman lo constatado anteriormente, el fosfato es el ion que peor movilidad presentó pues un 38,62% de este se quedó en el compartimento diluido. Solo un 30,83% pasó al compartimento concentrado que, comparado con los iones restantes – que presentaron en todos los casos valores por encima del 60% en la corriente concentrada (excepto el calcio, con valores del 45,03%, asociado a la precipitación de la sal de sulfato cálcico)– evidencia la peor movilidad del P. Además, un 30,54% del fosfato que entró al sistema, “desapareció” de este, asociándose un 20% de esta pérdida, aproximadamente, con la retención de este elemento por parte de las AEM Acid 100 OT y el 10% restante a las trazas de fósforo encontradas en el precipitado analizado (Tabla 5.3).

En cuanto al calcio y el sulfato – iones que precipitaron como sal de sulfato cálcico durante el experimento – es evidente la precipitación del calcio debido al error obtenido del 26,30 %. Pero en el caso del sulfato el error fue solo del 7,36 %. Este error no es lógico, pues debería ser mayor dados los resultados del análisis del precipitado obtenido, y se achacó a un error experimental asociado a la adición de H_2SO_4 . En cualquier caso, la precipitación del sulfato de calcio quedó demostrada.

El resto de los errores obtenidos fueron menores al $\pm 10\%$, asociándose estos a errores analíticos.

5.2. Ensayo de larga duración con acidificación de la corriente concentrada con ácido clorhídrico: LD-HCl.

Considerando que la precipitación del ensayo LD-H₂SO₄ se produjo, además de por las elevadas concentraciones de calcio alcanzadas en el compartimento concentrado, por a la adición de sulfato debido a la acidificación de la corriente concentrada con ácido sulfúrico, se llevó a cabo un experimento de larga duración utilizando ácido clorhídrico como agente acidificante. Este ensayo tuvo como objetivo mitigar las altas concentraciones de sulfato y, por ende, prevenir la precipitación del sulfato cálcico.

En la Figura 5.6 se puede observar la estabilidad del proceso de ED en términos de voltaje y las conductividades en los compartimentos concentrado y diluido. El voltaje promedio al inicio de cada ciclo fue ligeramente superior al del ensayo LD.H₂SO₄, con un valor de 6,2 V.

Con respecto a las conductividades se alcanzó un valor de 23,29 mS/cm en la corriente concentrada y un valor promedio de 0,76 mS/cm en la corriente diluida. Los mayores valores de conductividad en la corriente concentrada se asociaron a la mayor duración del experimento dado que no se adicionó sulfato a la corriente concentrada para la acidificación de la misma. El ensayo duró esta vez un total de 382 minutos y se realizaron 17 ciclos (con una duración promedio de 22,5 minutos por ciclo) tratando un volumen total de 29,7 L.

.

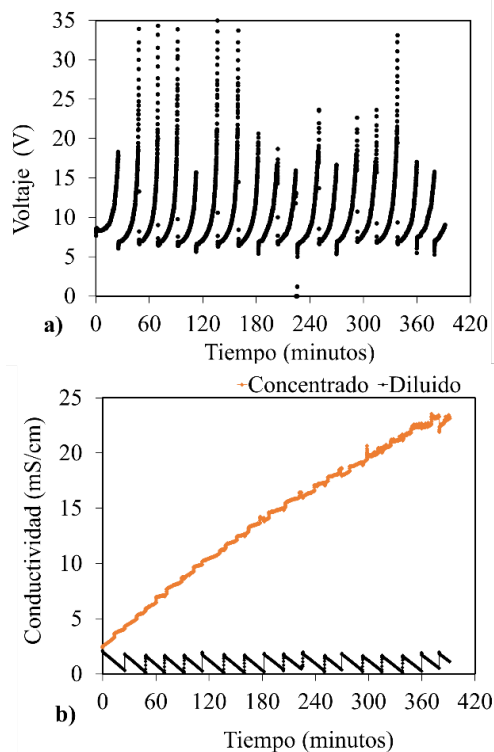


Figura 5.6. Evolución del voltaje frente al tiempo y de las conductividades de los compartimentos concentrado y diluido frente al tiempo para el ensayo LD-HCl.

En la Tabla 5.5 se muestran las concentraciones a la entrada del proceso, así como a la salida para las corrientes diluida y concentrada. Esta vez se lograron concentraciones mayores para el amonio y para el fosfato, concretamente valores de 740,37 mg N-NH₄/L y 50,05 mg P-PO₄/L, respectivamente. Sin embargo, el valor para el P-PO₄ siguió sin ser óptimo para los procesos de recuperación posteriores (>60 mg P/L). Esto sucedió debido a que, de nuevo,

se produjo la precipitación del sulfato cálcico, a pesar de haber logrado aumentar los tiempos de operación con el uso del HCl en lugar del H₂SO₄ para la corriente concentrada. Eso último se ve reflejado en las elevadas concentraciones para estos iones en la Tabla 5.5, siendo 1839,01 mg S-SO₄/L y 2135,66 mg Ca /L para el sulfato y el calcio, respectivamente.

Tabla 5.5. *Concentraciones en las corrientes de entrada, la corriente diluida y la corriente concentrada para el sistema de ED durante el ensayo LD-HCl.*

	Concentración (mg/L)						
	Entrada			Diluido			Concentrado
N-NH ₄	57,11	±	6,04	11,67	±	2,85	740,37
P-PO ₄	6,60	±	0,34	2,57	±	0,30	50,05
S-SO ₄	98,49	±	13,45	17,48	±	9,92	1839,01
Mg	39,81	±	0,37	10,36	±	1,83	515,62
Ca	156,81	±	1,10	29,70	±	6,22	2135,66
K	9,66	±	0,44	1,98	±	0,47	127,62

Además, en la corriente diluida, no se alcanzaron los límites de vertido para el P-PO₄ por las razones ya comentadas en el apartado 5.1 (no se realizaron modificaciones para aumentar la eficacia de eliminación con respecto a los ensayos CD en la corriente diluida). En el caso del amonio sí que se lograron concentraciones por debajo del límite menos restrictivo de la Directiva 91/271CEE⁴ aunque esta vez, el valor obtenido fue mayor que en el

⁴ 15 ppm de N y 2 ppm de P para poblaciones entre 10.000 h.e y 100.000 h.e.
10 ppm de N y 1 ppm de P para poblaciones de más de 100.000 h.e.

ensayo LD-H₂SO₄, asociado a una menor duración del tiempo de cada ciclo (23 minutos por ciclo frente a 26 minutos en el LD-H₂SO₄).

En la Figura 5.7a se muestran los factores de dilución (F_D) y de concentración (F_C), y en la Figura 5.7b las eficacias de eliminación ($\eta_{\text{eliminación}}$) y de recuperación ($\eta_{\text{recuperación}}$), de las corrientes diluida y concentrada. Los iones amonio, sulfato, calcio y potasio mostraron F_D alrededor de 5, sin embargo, los iones fosfato y magnesio, mostraron valores del F_D de 2,6 y 3,8, respectivamente. En el caso de las $\eta_{\text{eliminación}}$, todos los iones presentaron valores por encima del 75% a excepción del fosfato y el magnesio que mostraron valores del 53,6 % y del 69,1 %, respectivamente. Los menores valores de dilución/eliminación para el fósforo se asocian a la retención de este por las AEM, además de por su menor movilidad en disolución (ver Anexo I). En el caso del magnesio, la menor eliminación – del mismo modo que en el ensayo LD-H₂SO₄ – se asoció también a su menor velocidad de migración a razón de su mayor radio hidratado, en comparación con el resto de los iones presentes en la corriente diluida.

En cuanto a los parámetros de concentración/recuperación, los cationes amonio, calcio, magnesio y potasio presentaron valores de F_C similares, multiplicando 13 veces la concentración de entrada en todos los casos.

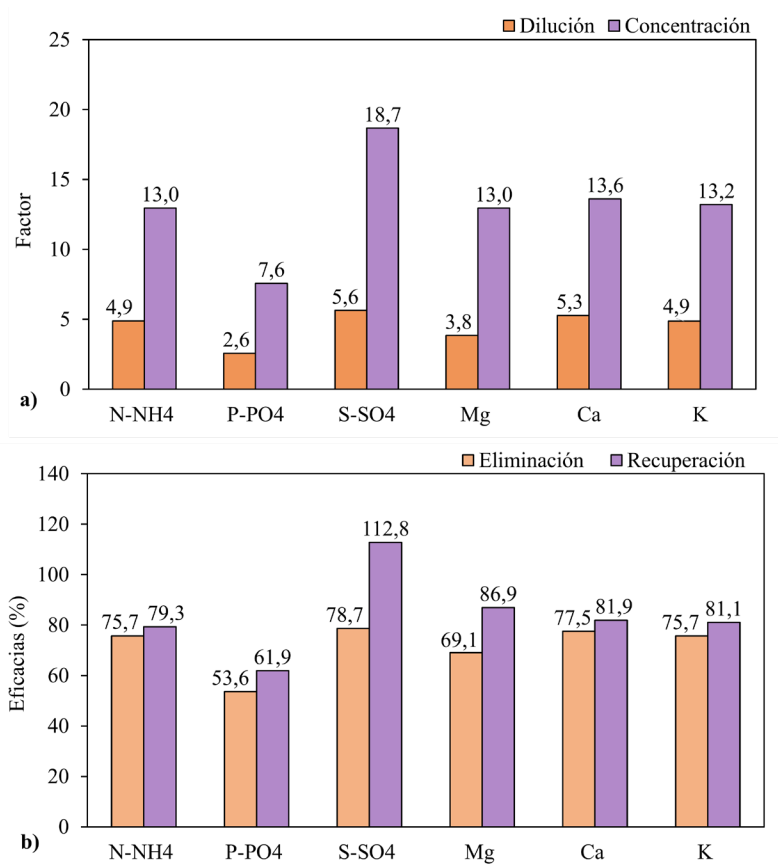


Figura 5.7. Representación de los factores de eliminación y concentración y de las eficacias de eliminación y recuperación para el amonio, fosfato, sulfato, magnesio, calcio y potasio del ensayo LD-HCl.

De la misma forma, las $\eta_{\text{recuperación}}$ del amonio, magnesio, calcio y potasio oscilaron entorno al 80%. Curiosamente, el calcio presentó valores de recuperación que hacen pensar que no se produjo la precipitación

(81,9%). Sin embargo, sí que la hubo, produciendo también una disminución significativa del caudal de trabajo y, por lo tanto, una parada del proceso. Esta precipitación sucedió de manera más inminente y abrupta que en el experimento LD-H₂SO₄, y no se recogieron muestras tras la precipitación.

En el caso del fosfato, se obtuvo un F_C más bajo, así como una $\eta_{\text{recuperación}}$ menor de 7,6 y 61,9 %, respectivamente, en comparación con el resto de los iones. No obstante, estos valores fueron ligeramente mayores que en el experimento anterior (LD-H₂SO₄) debido a la mayor duración del proceso que se asoció, a su vez, a la menor concentración de iones sulfato adicionados a la corriente concentrada por el cambio de ácido utilizado. Esto supone un mayor volumen tratado (10 litros más que en el experimento LD-H₂SO₄) y, en consecuencia, una mayor cantidad de P-PO₄ introducido en el sistema, que se traduce en una mayor recuperación y mayores concentraciones finales alcanzadas.

En relación con el ion sulfato, se observaron valores de $\eta_{\text{recuperación}}$ del 112% y un F_C superior al del experimento LD-H₂SO₄, a pesar de la ausencia de adición manual de sulfato a la corriente concentrada. La eficacia superior al 100% se atribuyó a posibles errores analíticos, evidenciados por un error negativo en el balance de materia (Tabla 5.6), teóricamente indicando una presencia excesiva de este elemento en la corriente concentrada, lo cual es improbable. Se piensa, además, que las diferencias de caudal entre el electrolito y las corrientes concentrada y diluida (150 L/h para el electrolito y 50 L/h para concentrado y diluido) durante los experimentos podrían haber facilitado la transferencia de sulfato desde la disolución electrolítica hacia los compartimentos concentrado (en el lado del ánodo) y diluido (en el lado del

cátodo).Esto podría extrapolarse a todos los experimentos realizados, incrementando ligeramente el valor de las recuperaciones de este elemento.

En la Tabla 5.6 se muestra la distribución de los porcentajes para cada una de las corrientes de salida del ensayo LD-HCl, calculados mediante los balances de materia en estado estacionario.

Tabla 5.6. *Balances de materia para el experimento LD-HCl.*

Balances (%)				
	Diluido	Concentrado	Electrolito	Error
N-NH ₄	23,85	62,24	10,24	3,66
P-PO ₄	45,32	36,63	0,00	18,05
S-SO ₄	15,26	65,96	27,46	-8,68
Mg	30,34	62,09	5,38	2,18
Ca	22,11	65,38	5,34	7,16
K	23,95	63,26	9,32	3,46

Para este experimento se presentaron valores significativamente elevados en la corriente diluida para el ion fosfato (44,65%), los más elevados de entre todos los iones de esta corriente. A la vez, se obtuvieron los menores valores para este ion en la corriente concentrada (33,89%), siendo los valores para el resto de los iones superiores al 60%. El porcentaje de error obtenido para el fosfato fue del 18,05%, explicado por la retención de fosfato de la membrana AEM.

El resto de los porcentajes obtenidos fueron todos de un $\pm 10\%$, considerándose errores asociados a las analíticas realizadas. Sin embargo, dadas las precipitaciones observadas también en el presente experimento, los porcentajes de error del calcio y del sulfato deberían ser mayores. No obstante, como se

comentó con anterioridad, en este experimento la precipitación tuvo lugar de manera más abrupta, impidiendo, una vez iniciada la precipitación, la toma de muestras. Las últimas muestras medidas fueron así, previas a la precipitación.

De cualquier modo, se comprobó que la acidificación mediante ácido clorhídrico de la corriente concentrada dio lugar a una mayor duración del experimento y, por lo tanto, a la obtención de concentraciones mayores para el N-NH_4 y el P-PO_4 (740,37 mg/L y 50,05 mg/L, respectivamente). Sin embargo, debido a la precipitación de la sal de sulfato cálcico el proceso tuvo que ser detenido y no pudieron alcanzarse las concentraciones de amonio y fosfato necesarias para llevar esta corriente a procesos de recuperación posteriores. Por ello, se planteó una nueva alternativa de operación para reducir el *scaling* en las membranas y prolongar así, el tiempo de operación. Esta alternativa se presenta en el siguiente apartado.

5.3. Ensayo operando con ED reversible: LD-EDR.

Tras la precipitación en los experimentos LD-H₂SO₄ y LD-HCl se decidió trabajar en ensayos de larga duración alternando un cambio de polaridades cada determinado tiempo para evitar la formación de la capa límite en la superficie de la membrana y, por lo tanto, la precipitación de sulfato cálcico en esta. Así pues, se puso en marcha un experimento con los parámetros de operación utilizados hasta el momento y con acidificación de la corriente concentrada a partir de la adición de HCl 37%, pero trabajando con EDR.

En la Figura 5.8 se muestra la evolución del voltaje en el *stack* de ED, así como las conductividades de las corrientes concentrada y diluida frente al tiempo, mostrando un comportamiento estable a lo largo de todo el proceso. Se estableció un tiempo de 15 minutos para cada cambio de polaridad, esto es, cada mitad de ciclo – tiempos utilizados por otros autores que trabajaron con EDR [59,73,88] –. El cambio de polaridad se ve reflejado en el cambio de signo del voltaje en la Figura 5.8 –el signo negativo es la operación con las polaridades invertidas y el positivo con las polaridades como en ED convencional, esto es ánodo (+) y cátodo (-) –. El valor promedio del voltaje al inicio de ciclo fue de 4,36 V, menor que en los experimentos LD-H₂SO₄ y LD-HCl. La conductividad en la corriente concentrada fue de 20,93 mS/cm – reduciéndose con respecto al ensayo LD-HCl – y de un promedio de 0,82 mS/cm en la corriente diluida.

La aplicación de la EDR consiguió alargar la operación del proceso hasta los 470 minutos (respecto a los 382 min del ensayo LD-HCl y los 288 minutos del ensayo LD-H₂SO₄), prolongando también la duración de los ciclos a una media

de 32,5 minutos por ciclo, en comparación a los 26 y 22,5 minutos de los ensayos LD-H₂SO₄ y LD-HCl, respectivamente.

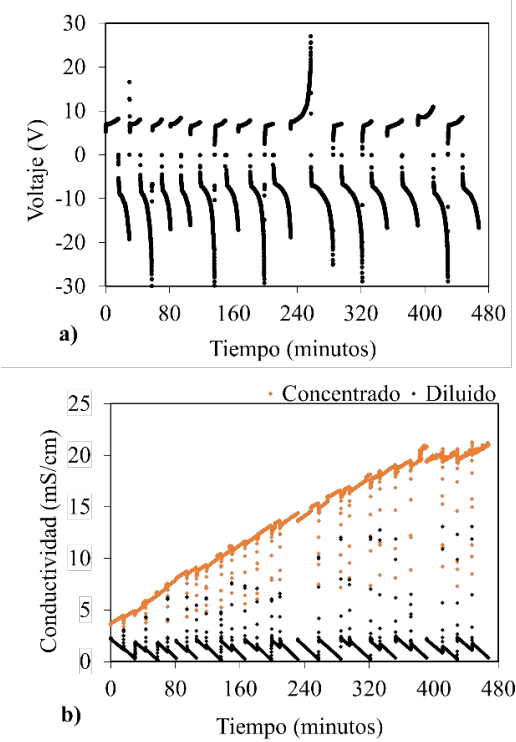


Figura 5.8. Evolución del voltaje frente al tiempo y de las conductividades de los compartimentos concentrado y diluido frente al tiempo para el ensayo LD-EDR.

Los ciclos fueron más largos debido al cambio de polaridad. Al realizar el cambio de polaridades de los electrodos, la DBL a ambos lados de las membranas se rompe, redisolviendo los posibles precipitados que se estuviesen generando y haciendo que la resistencia del sistema asociada al *scaling*

disminuya. Sin embargo, al disminuir la resistencia, el sistema puede permanecer más tiempo en el voltaje en el que se encontraba momentos antes de realizar el cambio de polaridades – en este caso este voltaje fue de unos 8 V – y, por lo tanto, los ciclos de trabajo se prolongan, tardando más en alcanzar el voltaje crítico (22 V). Esto puede ser beneficioso en términos de dilución – ciclos más largos –, pero perjudicial en términos de consumo energético, como se verá en el apartado 5.5.3 del presente capítulo – mayor tiempo trabajando a voltajes elevados –.

A pesar de la aplicación de la EDR para evitar el *scaling* en membranas y filtros, se produjo la precipitación de sales de manera inevitable, reduciendo el caudal de trabajo a valores inoperables. Debido a esto último, el tiempo total de operación se redujo respecto al experimento LD-HCl (y por lo tanto el volumen tratado, que fue de 25,9 L) y no se alcanzaron los valores de P-PO₄ requeridos para procesos posteriores de recuperación (>60 mg P/L).

En la Tabla 5.7 se muestra el valor de las concentraciones alcanzadas tanto para el N-NH₄ (646,87 mg/L) como para el P-PO₄ (39,83 mg/L), que, además, fueron menores que en el experimento LD-HCl. Esta menor concentración se atribuyó al mezclado de las corrientes de diluido y concentrado durante el cambio de polaridades. El sistema realizaba este cambio de manera automática a la entrada del stack (válvula automática), pero a la salida de este, el cambio de tubos de un depósito a otro tuvo que realizarse de manera manual (apartado 3.3.3). No obstante, dados los volúmenes tratados en el montaje a escala laboratorio y el modo de operación semidiscontinuo, carecía de sentido el desecho de un volumen de trabajo como es habitual en plantas a mayor escala [59].

Tabla 5.7. Concentraciones en las corrientes de entrada, la corriente diluida y la corriente concentrada para el sistema de ED durante el ensayo LD-EDR.

	Concentración (mg/L)					
	Entrada			Diluido		Concentrado
N-NH ₄	49,79	±	22,31	8,29	± 1,50	646,87
P-PO ₄	7,06	±	0,52	2,97	± 0,25	39,83
S-SO ₄	100,35	±	12,27	10,01	± 2,25	1615,90
Mg	41,55	±	2,86	13,53	± 1,58	452,32
Ca	159,06	±	3,86	31,88	± 4,76	1690,54
K	13,03	±	1,31	2,17	± 0,42	151,74

Las concentraciones en la corriente diluida, de nuevo, se encuentran por debajo de los límites de vertido para el amonio (8,29 mg N-NH₄/L) pero no para el fosfato (2,97 mg P-PO₄/L). Los valores de sulfato y calcio alcanzados en la corriente concentrada son significativamente elevados (1615,90 mg/L y 1690,54 mg/L, respectivamente).

Por otro lado, en la Figura 5.9a se muestran los factores de dilución (F_D) y concentración (F_C) y en la Figura 5.9b se presentan la $\eta_{eliminaci3n}$ y la $\eta_{recuperaci3n}$ para el experimento LD-EDR. De nuevo el fosfato y el magnesio presentaron los menores valores para el F_D (2,4 y 3,1, respectivamente), mientras que los iones restantes presentaron valores del F_D superiores a 5, esto es, se redujo la concentraci3n de entrada m1s de 5 veces en el compartimento diluido. El sulfato, de nuevo, present3 un F_D de 10, m1s elevado que para el resto de los iones. En cuanto a la $\eta_{eliminaci3n}$, el calcio y el potasio presentaron valores alrededor del 75%, el amonio y el sulfato del 83,3% y del 88,0%, respectivamente, y finalmente, el fosfato y el magnesio mostraron los valores m1s bajos (49,2% y 60,1%) atribuido, de la misma forma que para los valores

obtenidos para los F_D , a las menores velocidades de migración de ambos iones (ver Anexo I).

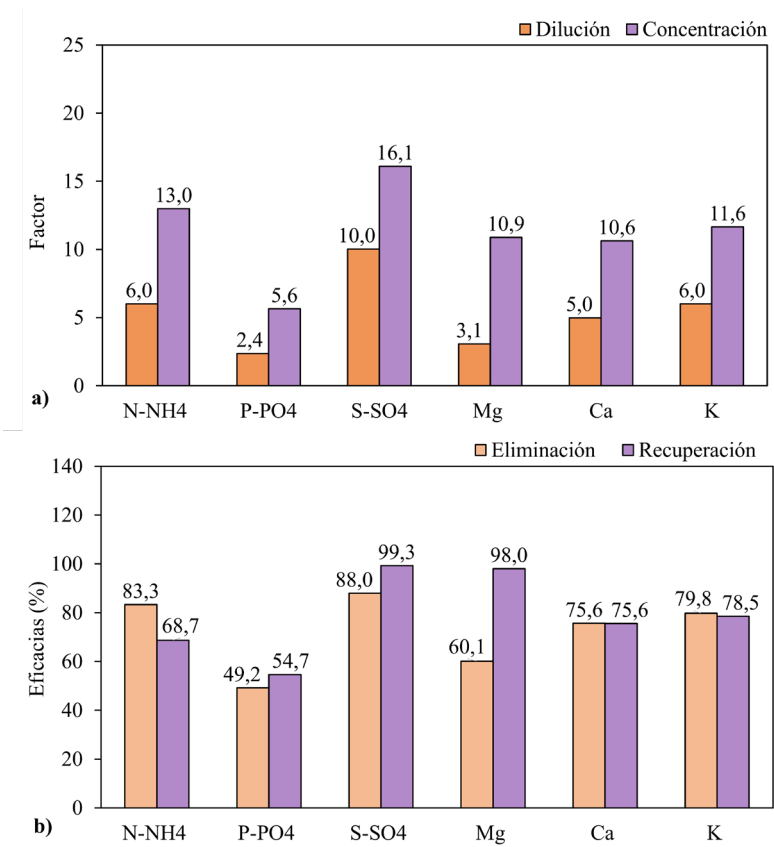


Figura 5.9. Representación de los factores de eliminación y concentración y de las eficacias de eliminación y recuperación para el amonio, fosfato, sulfato, magnesio, calcio y potasio del ensayo LD-EDR.

En el caso de los F_C los cationes de calcio, magnesio y potasio exhibieron valores similares, aunque ligeramente inferiores en comparación con el ensayo LD-HCl, representando aproximadamente 10 veces la concentración de entrada – frente a valores de 13 obtenidos en el ensayo LD-HCl –. En contraste, el amonio mostró un F_C ligeramente superior al resto de cationes (13), y el fosfato los menores valores de concentración con un F_C de 5,6. Por otro lado, la $\eta_{\text{recuperación}}$ fue del 75% aproximadamente para los iones calcio y potasio, y del 68,7% para el amonio. La menor recuperación del amonio en este ensayo en comparación con el LD-HCl, se atribuyó a la menor concentración inicial de amonio en la corriente de entrada (57,11 mg/L comparados con los 49,79 mg/L actuales). El magnesio, sin embargo, presentó valores notablemente superiores al resto de iones, con $\eta_{\text{recuperación}}$ del 98%, así como el sulfato (99,3%). El fosfato presentó el valor la $\eta_{\text{recuperación}}$ más baja (49,2%), atribuido a la menor velocidad de migración. En general, se obtuvieron valores de recuperación menores con respecto al LD-HCl, que se atribuyeron al mezclado de las corrientes concentrada y diluida durante el cambio de polaridades.

Destacar que el sulfato presentó los parámetros más elevados tanto en términos de dilución/eliminación como en términos de concentración/recuperación, dado que se trata de uno de los aniones con mayor facilidad para migrar del compartimento concentrado al diluido. Además, como ya se ha comentado, se sospecha de la transferencia de los iones sulfato desde el electrolito al resto de compartimentos, debido a las diferencias de presión generadas por los diferentes caudales entre las corrientes diluida y concentrada (50 L/h) y el electrolito (150 L/h).

En la Tabla 5.8 se presentan los porcentajes para la distribución de cada una de las corrientes de salida del ensayo LD-EDR calculados a partir de los balances de materia al sistema en estado estacionario.

Tabla 5.8. *Balances de materia para el experimento LD-EDR.*

	Balances (%)			
	Diluido	Concentrado	Electrolito	Error
N-NH ₄	16,38	59,81	12,24	11,57
P-PO ₄	49,14	31,40	0,00	19,46
S-SO ₄	8,63	65,16	30,22	-4,01
Mg	38,91	61,27	8,14	-8,32
Ca	23,83	59,63	8,18	8,36
K	19,82	64,84	12,33	3,01

Se registraron porcentajes elevados en la corriente diluida para el fosfato (49,14%), así como para el magnesio (38,91%), que explican los menores parámetros de dilución/eliminación obtenidos en esta corriente para estos elementos. En la corriente concentrada, los valores más bajos corresponden al ion fosfato con un 31,40%, mientras que los valores para los demás iones fueron cercanos al 60% o superiores, incluido el magnesio. Por otro lado, el porcentaje de error asociado al magnesio fue negativo (-8,32%), lo que podría explicar los mayores valores de recuperación obtenidos en el análisis de las eficacias. El error para el fosfato fue del 19,46%, atribuido a la retención de fosfato por parte de la membrana AEM. Los demás porcentajes asociados al error obtenidos se mantuvieron dentro de un rango de $\pm 10\%$, achacando estos valores a errores analíticos.

Con respecto a porcentajes de error para el calcio y el sulfato, se deduce lo mismo que lo explicado en el apartado 5; los porcentajes de error deberían ser

mayores pero las últimas concentraciones medidas se tomaron previas a la precipitación, con lo que no se registraron las menores concentraciones de calcio y sulfato asociadas a este fenómeno.

Finalmente, la aplicación de la EDR resultó útil para retrasar la precipitación del sulfato cálcico, sin embargo, no se lograron alargar lo suficiente los tiempos de operación como para alcanzar las concentraciones deseadas de P-PO_4 , que resultaron tras la finalización del experimento, en un valor de 39,83 mg $\text{P-PO}_4/\text{L}$.

Además, tras la realización de diferentes experimentos en los que se aplicaron diferentes soluciones ($\text{LD-H}_2\text{SO}_4$, LD-HCl y LD-EDR) se concluyó que la precipitación del sulfato cálcico tuvo lugar por alcanzar concentraciones de calcio y sulfato mayores al límite de solubilidad de dicha sal (2400 mg/L) [89,90] (ver apartado 5.5.4), atribuido a la elevada dureza y a la elevada concentración de sulfatos de las aguas de la zona mediterránea.

5.4. Ensayo con agua de características blandas: LD-Blanda.

Con los experimentos realizados hasta el momento se constató la inviabilidad de llevar a cabo un proceso de ED de manera convencional, debido a la existencia de problemas de precipitación de una sal de sulfato de calcio durante la ejecución del proceso. Esta precipitación fue consecuencia de las elevadas concentraciones de los iones que componen dicha sal en la corriente de entrada a la celda de ED, características de zonas de elevada dureza y, además, con elevadas concentraciones de sulfato, como es el caso del área geográfica del mediterráneo.

Así pues, se planteó evaluar la viabilidad del proceso propuesto (ED convencional, celda 64-002) en caso de operar con aguas residuales generadas en zonas con aguas de abastecimiento de menor dureza y se realizó un experimento simulando un agua de características blandas. Para ello, se llevó a cabo un experimento en el cual el efluente del AnMBR fue diluido manualmente un tercio con respecto a las concentraciones iniciales. Esto excluyó los valores de nitrógeno y fósforo, los cuales se mantuvieron alrededor de 50 mg N-NH₄/L y 6 mg P-PO₄/L, respectivamente, mediante la adición de (NH₄)₂CO₃ para el amonio y Na₃PO₄·12H₂O para el fosfato.

En la Figura 5.10 se presenta la evolución del voltaje en función del tiempo, así como las conductividades alcanzadas en los compartimentos concentrado y diluido. Además, la Tabla 5.9 muestra las concentraciones alcanzadas en cada una de las corrientes del sistema. Se muestra un proceso estable con una duración de 318 minutos con un total de 38 ciclos realizados. Cada ciclo tuvo una duración promedio de 8,4 minutos, tiempo significativamente menor que en el resto de los ensayos LD realizados, que presentaron ciclos entre 20 y 30 minutos de duración. Los voltajes al inicio de cada ciclo fueron superiores a los obtenidos en los experimentos anteriores (aguas de mayor dureza), con valores promedio para cada inicio de ciclo de 9,72 V. Se alcanzaron conductividades de 24,86 mS/cm en la corriente concentrada y un valor promedio de 0,41 mS/cm en la corriente diluida, siendo la conductividad en el compartimento concentrado la más elevada de las obtenidas de entre los experimentos LD anteriores. La menor conductividad en el compartimento diluido se asoció a las menores conductividades de partida debido a la dilución realizada (1,2 mS/cm).

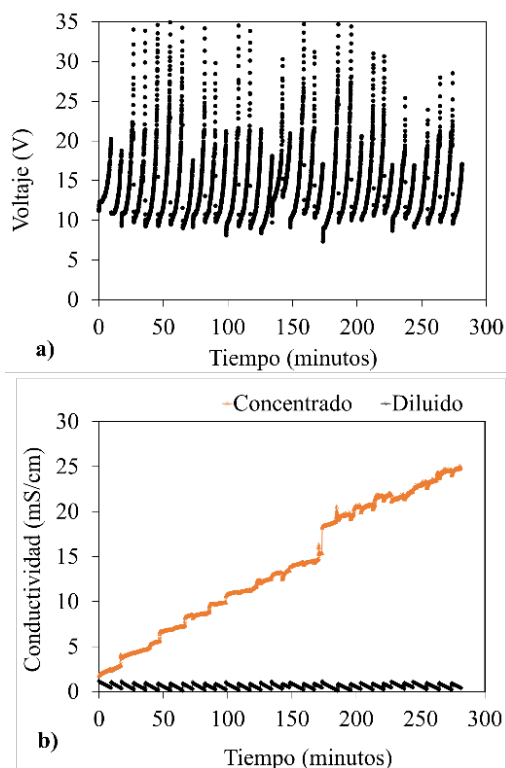


Figura 5.10. Evolución del voltaje frente al tiempo y de las conductividades de los compartimentos concentrado y diluido frente al tiempo para el ensayo LD-Blanda.

La menor duración de los ciclos, por una parte y el mayor voltaje inicial para estos, por otra, se pueden explicar debido a la menor concentración de iones en la corriente de entrada y, por lo tanto, a la reducción del tiempo en el que se alcanzó la polarización por concentración en la capa límite de difusión de la membrana (DBL). Debido al mayor número de ciclos realizados, el volumen tratado y los gramos introducidos en el sistema, fueron significativamente

mayores que en el resto de los experimentos LD. Esto resultó en concentraciones prometedoras tanto para el amonio como para el fosfato, siendo estas de 1518,7 mg N-NH₄/L y 123,8 mg P-PO₄/L, respectivamente (Tabla 5.9).

Tabla 5.9. *Concentraciones en las corrientes de entrada, la corriente diluida y la corriente concentrada para el sistema de ED durante el ensayo LD-Blanda.*

	Concentración (mg/L)					
	Entrada		Diluido		Concentrado	
N-NH ₄	62,56	± 3,68	21,48	± 2,73	1518,71	
P-PO ₄	7,77	± 1,13	3,09	± 0,85	123,82	
S-SO ₄	28,45	± 1,72	9,36	± 4,31	1082,62	
Mg	15,45	± 0,30	7,42	± 0,85	309,50	
Ca	54,28	± 2,75	24,00	± 3,64	1189,26	
K	3,00	± 0,30	1,11	± 0,28	88,22	

Hay que destacar que tanto el sulfato como el calcio presentaron concentraciones elevadas en la corriente concentrada, pero lejos de los límites de solubilidad de la sal correspondiente (2400 mg/L) [89,90].

Con respecto a los valores del compartimento diluido, estos empeoraron significativamente para el amonio y el fosfato superando en ambos casos los límites de vertido establecidos en la Directiva 91/271/CEE⁵. Esto se puede explicar, como se comentó antes, por la menor concentración de partida en la

⁵ 15 ppm de N y 2 ppm de P para poblaciones entre 10.000 h.e y 100.000 h.e.

10 ppm de N y 1 ppm de P para poblaciones de más de 100.000 h.e.

corriente de entrada y la aparición del fenómeno de polarización antes que en el resto de los experimentos LD.

En la Figura 5.11 se pueden ver los valores de F_D y F_C , (a) así como la $\eta_{\text{eliminación}}$ y la $\eta_{\text{recuperación}}$ (b) para cada uno de los iones presentes en el proceso de ED. El comportamiento de todos los iones en términos del F_D y de las $\eta_{\text{eliminación}}$, fue menos favorable (menor dilución con respecto a la corriente de entrada) que en el resto de los experimentos LD. Esto se explica por las menores concentraciones de partida en la corriente de entrada. Todos los iones mostraron F_D entre 2 y 3 y $\eta_{\text{eliminación}}$ entre el 50% y el 65%. El valor del fosfato para el F_D esta vez, similar al del resto de iones, se debió a que, tanto para este elemento como para el amonio, se mantuvieron las concentraciones originales del efluente del AnMBR, como se comentó anteriormente, mediante fortificación de la corriente de entrada.

El F_C del amonio y del fosfato (24,3 y 15,9, respectivamente) aumentó considerablemente con respecto al resto de ensayos. Esto se asoció al hecho de haber evitado la precipitación del sulfato cálcico en la corriente concentrada y, por lo tanto, haber alargado el número de ciclos realizados (38 ciclos), traducándose en una mayor cantidad de iones introducidos en el sistema que dio lugar a las mayores concentraciones obtenidas hasta el momento (Tabla 5.9). Para el resto de los iones, los F_C también aumentaron considerablemente respecto los ensayos LD anteriores (en torno a 10 veces), aunque la concentración de partida de estos no se mantuvo como la original (permeado del AnMBR), sino que se redujo 3 veces respecto a esta. En cualquier caso, el mayor número de ciclos realizados (más del doble que en el resto de los ensayos LD) explicaría los mayores F_C obtenidos.

En relación con lo anterior, la $\eta_{\text{recuperación}}$ para el amonio, el magnesio y el potasio no difirieron significativamente de las del resto de los ensayos LD con valores entorno al 75%. Se obtuvieron valores superiores de fósforo (64,4 %) gracias a la disminución del sulfato en la corriente de entrada, pues se trata de un ion directamente competidor con el fosfato debido a su menor radio hidratado (ver Anexo I). El sulfato, sin embargo, siguió siendo el anión con mayor facilidad para migrar al compartimento concentrado presentado $\eta_{\text{recuperación}}$ del 97%. Por otro lado, la $\eta_{\text{recuperación}}$ para el calcio fue de un 87%. La mayor eficacia de recuperación del calcio con respecto al resto de cationes podría explicarse debido a que el primero presenta una mayor carga que el potasio y el amonio (+2 frente a +1) y un menor radio hidratado que el magnesio (260 pm frente a 300 pm, respectivamente), haciéndolo el catión más favorable para migrar desde el compartimento diluido al concentrado a través de la CEM (ver Anexo I). Las $\eta_{\text{recuperación}}$, que relacionan los gramos recuperados en la corriente concentrada con los gramos disponibles, o lo que es lo mismo, los gramos que “desaparecen” del compartimento diluido, no difieren significativamente con respecto a las obtenidas en el resto de los ensayos LD. Esto se explica porque se recuperó un mayor número de gramos totales gracias al mayor número de ciclos realizados, pero los gramos disponibles fueron menores debido a las peores $\eta_{\text{eliminación}}$ obtenidas en la corriente diluida. Esto dio lugar a una $\eta_{\text{recuperación}}$ similar a la del resto de ensayos, a pesar de haber logrado alcanzar los objetivos de concentración para el N-NH₄ y el P-PO₄.

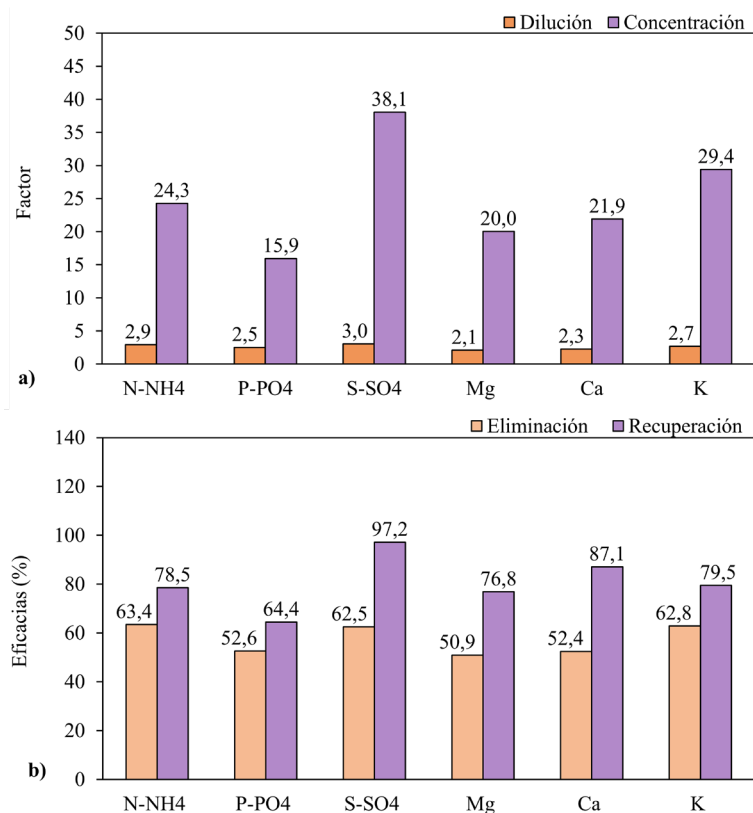


Figura 5.11. Representación de los factores de eliminación y concentración y de las eficacias de eliminación y recuperación para el amonio, fosfato, sulfato, magnesio, calcio y potasio del ensayo LD-EDR.

En la Tabla 5.10 se muestran los balances de materia realizados al sistema en términos de porcentaje, para cada una de las corrientes de salida del sistema.

Tabla 5.10. *Balances de materia para el experimento LD-Blanda.*

	Balances (%)			
	Diluido	Concentrado	Electrolito	Error
N-NH ₄	36,26	51,05	7,72	4,97
P-PO ₄	46,81	35,77	0,06	17,36
S-SO ₄	24,42	53,92	16,08	5,58
Mg	48,77	40,52	6,28	4,43
Ca	47,20	46,96	6,31	-0,47
K	22,18	62,60	12,48	2,73

En la corriente diluida, en general, todos los iones presentaron porcentajes elevados debido al menor tiempo de duración de los ciclos, como se comentó anteriormente. Por otro lado, en la corriente concentrada se obtuvieron porcentajes para todos los iones por encima del 40%, a excepción del ion fosfato con un porcentaje del 35,77%. Esto se asoció al error obtenido para este elemento que fue del 17,36%, de nuevo, atribuido a la retención de fosfato por parte de las membranas aniónicas. Los porcentajes de error obtenidos para el resto de los iones fueron todos menores a un $\pm 10\%$, teniendo en cuenta, además, que esta vez no hubo precipitación de sulfato de calcio.

Finalmente, los valores de amonio y fosfato obtenidos durante la ejecución de este ensayo muestran una mejora significativa con respecto al resto de los ensayos LD, con valores de 1518,7 mg N-NH₄/L y 123,8 mg P-PO₄/L, respectivamente, convirtiendo la corriente concentrada en una corriente apta para ser llevada a procesos de recuperación posteriores. Cabe añadir, que este experimento se paró dado que se superaron considerablemente los valores de

concentración para ambos nutrientes, no obstante, se podría haber seguido operando el sistema hasta alcanzar valores aún mayores.

Queda demostrada de esta forma que la aplicación de una ED convencional es viable para aguas con características blandas o con bajas concentraciones de sulfato. En el caso contrario, la necesidad de encontrar una alternativa para la reducción de los iones calcio y sulfato, es evidente, y será abordada en el capítulo 6.

5.5. Comparación de los ensayos realizados con tiempos de operación prolongados.

Tras un análisis exhaustivo de los ensayos LD, se presenta a continuación una comparativa de estos para comprender cómo los cambios implementados afectaron a cada uno de ellos. Se mostrarán primero los parámetros de dilución/eliminación (F_D y $\eta_{\text{eliminación}}$), seguidos de los parámetros de concentración/recuperación (F_C y $\eta_{\text{recuperación}}$), así como los consumos energéticos obtenidos para cada ensayo. Finalmente se presentan los diagramas de equilibrio en relación con la precipitación del sulfato de calcio.

5.5.1. Factores de dilución y eficacias de eliminación

En este apartado se muestran los F_D (Figura 5.12), así como las $\eta_{\text{eliminación}}$ (Figura 5.13) para todos los experimentos LD realizados.

El F_D , así como la $\eta_{\text{eliminación}}$, son parámetros que dependen directamente del tiempo de duración de los ciclos, siendo el orden de duración de los ciclos de cada experimento de menor a mayor el siguiente: LD-Blanda < LD-HCL < LD-H₂SO₄ < LD-EDR. A mayor tiempo de duración de un ciclo, mayor dilución se alcanzará en este pues se retrasará la aparición del efecto de polarización por concentración, y, por lo tanto, se retardará también la aparición de los voltajes críticos que obligan a la renovación de la corriente de entrada. Se puede ver como los F_D para el ensayo LD-Blanda fueron los más bajos, con diferencia, respecto al resto de experimentos descritos, precisamente debido a que fue el ensayo que presentó menor duración de los ciclos, lo que se encuentra directamente relacionado con las

menores concentraciones de partida que presentó (Tabla 5.9), resultando en una temprana aparición del efecto de polarización por concentración. En este experimento, aunque las concentraciones de amonio y fosfato iniciales se mantuvieron iguales a los valores originales del efluente del AnMBR, el resto de los iones presentaron valores 3 veces más bajos que en el resto de los ensayos LD, haciendo que la conductividad total de la corriente fuese inferior a 1,25 mS/cm frente a las mayores conductividades del resto de ensayos que presentaron valores superiores a 2 mS/cm. Por otro lado, el experimento que mayores F_D mostró fue el LD- H_2SO_4 con valores de 6,9 y 3,0 para el amonio y el fosfato, respectivamente, debido a las mayores concentraciones de la corriente de entrada, para todos los iones, que permitieron retrasar la aparición del fenómeno de polarización por concentración, presentando mayores tiempos de ciclo.

En cuanto a los diferentes iones, la tendencia general, como se mencionó previamente, se mantuvo, y la evolución de los diferentes experimentos se puede explicar en base a las diferentes velocidades de migración de estos (ver Anexo I); el fosfato exhibió los F_D más bajos debido a su menor movilidad en disolución, esto es, mayor radio hidratado y menores concentraciones en la corriente de entrada (en comparación con el ion sulfato, competidor directo del fosfato). El magnesio también mostró una movilidad menor entre todos los cationes, debido a su mayor radio hidratado y, en consecuencia, a su menor velocidad de migración. El sulfato mostró en general, los valores más elevados de dilución, especialmente en el ensayo LD-EDR, asociado al mayor tiempo de duración de los ciclos. El amonio, el magnesio y el calcio mostraron un comportamiento similar en todos los experimentos, exceptuando el LD-Blanda en el que la concentración de entrada al proceso de ED fue significativamente

menor que en el resto de los experimentos, debido a la dilución manual realizada.

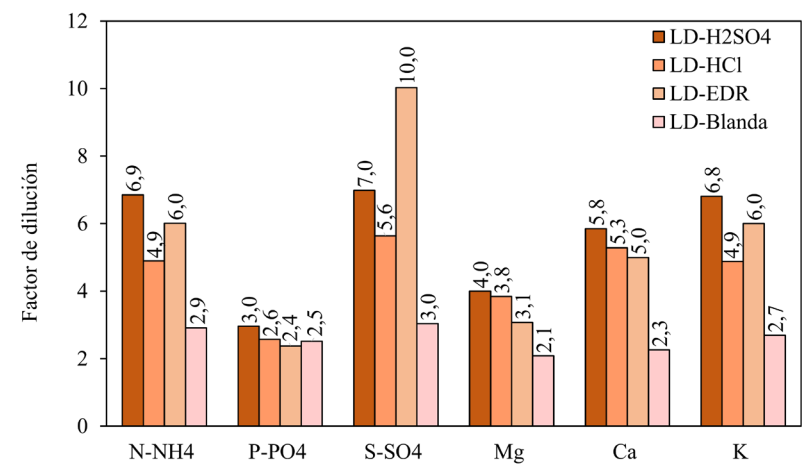


Figura 5.12. Comparación del factor de dilución para los experimentos LD-H₂SO₄, LD-HCl, LD-EDR y LD-Blanda.

Con respecto a las $\eta_{\text{eliminación}}$, se puede decir que, en general, en los experimentos LD-HCl, LD-H₂SO₄ y LD-EDR no se constataron diferencias significativas. Las mayores diferencias observadas entre los diferentes experimentos para el F_D son debidas a que este parámetro depende de las concentraciones promedio de entrada y de salida de la corriente diluida, ofreciendo una idea de cuánto disminuyó la concentración en el compartimento diluido. Sin embargo, la $\eta_{\text{eliminación}}$ es más “exacta” pues está referida a los gramos totales eliminados con respecto a los gramos totales que se introdujeron en el sistema. Dado que las $\eta_{\text{eliminación}}$ de los tres primeros ensayos fueron similares, se puede concluir que en todos los casos el sistema tuvo la misma

capacidad para eliminar iones, teniendo en cuenta el efecto de duración de los ciclos, que es el que hizo variar ligeramente los valores obtenidos entre los diferentes ensayos. Por otro lado, en el ensayo LD-Blanda se obtuvieron las $\eta_{\text{eliminación}}$ más bajas, aunque la diferencia con el resto de los ensayos no fue tan evidente en términos de eficacia como en términos del F_D , por lo comentado en el párrafo anterior.

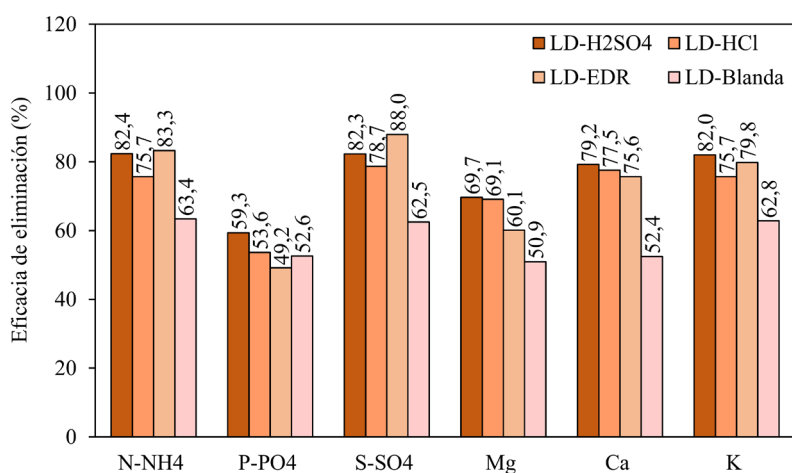


Figura 5.13. Comparación de la eficacia de eliminación para los experimentos LD- H_2SO_4 , LD-HCl, LD-EDR y LD-Blanda.

En cualquier caso, comparando los ensayos CD con los ensayos LD, se observó que prolongar los tiempos de operación no mejoró los parámetros de dilución, pues la duración de los ciclos se mantuvo aproximadamente en los mismos valores para ambos tipos de ensayos.

5.5.2. Factores de concentración y eficacias de recuperación

En las Figura 5.14 y Figura 5.15 se muestran los F_C y las $\eta_{\text{recuperación}}$, respectivamente, para cada uno de los ensayos realizados en el presente capítulo. Estos dos parámetros dependen directamente del número total de ciclos realizados; a mayor número de ciclos realizados (independientemente del tiempo de duración de cada ciclo), mayor cantidad de gramos introducidos en el sistema, traduciéndose en una mayor concentración en la corriente concentrada siempre que el sistema presente una evolución estable. El número de ciclos realizados para cada experimento fue en orden de menor a mayor: LD-H₂SO₄ < LD-EDR < LD-HCl << LD-Blanda, con 11, 15, 17 y 38 ciclos respectivamente.

Así pues, el ensayo que presentó mayores F_C fue con diferencia el ensayo LD-Blanda pues, a pesar de la menor duración de los ciclos, se realizaron más del doble de ciclos que en el resto de los ensayos LD. La concentración de entrada del amonio y del fosfato se multiplicó por 24,3 y 15,9 respectivamente.

En los experimentos restantes se observó que los mejores valores para el F_C se obtuvieron en el ensayo LD-HCl. La corriente de entrada aumentó 13 veces para el amonio y 7,6 veces para el fosfato. En el caso del ensayo LD-EDR, se obtuvieron valores cercanos a los del ensayo LD-HCl para la mayoría de los iones, aunque como se comentó anteriormente, los valores obtenidos podrían haberse visto afectados debido al mezclado de las corrientes diluida y concentrada durante el cambio de polaridades. Por último, el ensayo LD-H₂SO₄ fue el que obtuvo los peores valores del F_C debido a la temprana precipitación del sulfato de calcio asociado a la adición de sulfato en la corriente concentrada de manera manual para el mantenimiento del pH.

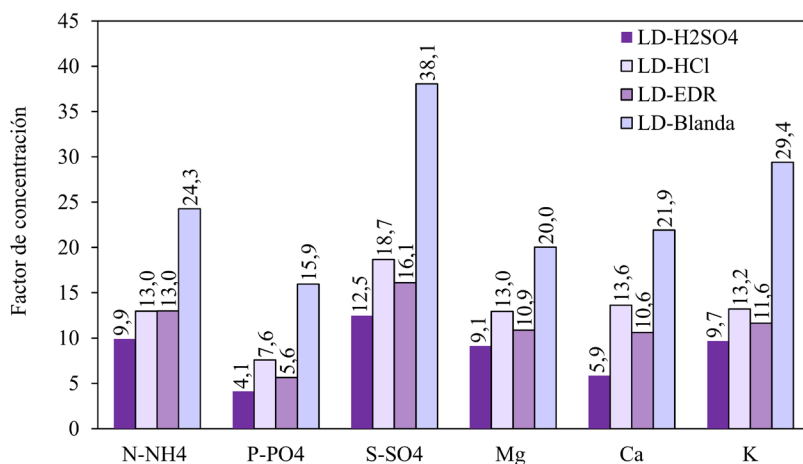


Figura 5.14. Comparación del factor de concentración para los ensayos LD-H₂SO₄, LD-HCl, LD-EDR y LD-Blanda.

Contrariamente, las $\eta_{\text{recuperación}}$ en el ensayo LD-Blanda fueron semejantes a las del ensayo LD-HCl para la mayoría de los iones. Esto se atribuyó a las menores $\eta_{\text{eliminación}}$ en el ensayo LD-Blanda, debido a la menor duración de los ciclos. Es decir, aunque se realizó un número mayor de ciclos en comparación con otros experimentos – lo que resultó en un mayor aporte de iones al sistema – la ratio de migración de iones de la corriente diluida a la concentrada fue menor. En consecuencia, a pesar de las mayores concentraciones obtenidas, las $\eta_{\text{recuperación}}$ fueron similares a las del ensayo LD-HCl. Concretamente para el amonio se obtuvieron valores del 79,3% y del 78,5% para LD-HCl y LD-Blanda, respectivamente, y para el fosfato valores del 61,9% y del 64,4% para LD-HCl y LD-Blanda, respectivamente.

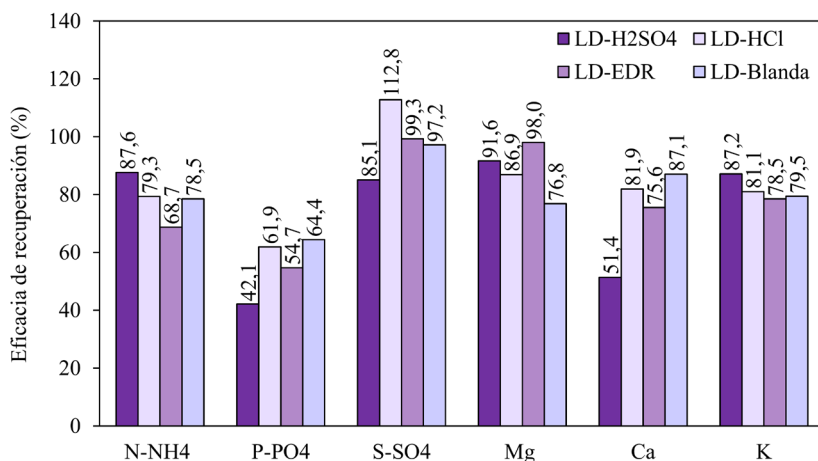


Figura 5.15. Comparación de la eficacia de recuperación para los ensayos LD-H₂SO₄, LD-HCl, LD-EDR y LD-Blanda.

En el ensayo LD-H₂SO₄, las $\eta_{\text{recuperación}}$ fueron similares a las del resto de ensayos para la mayoría de los iones, excepto para el fosfato, el sulfato y el calcio. La eficacia de recuperación más baja para estos últimos dos podría atribuirse a la precipitación del CaSO₄. Como se detalló en la sección correspondiente (5.1), en este ensayo se tomaron muestras después de la precipitación, que ocurrió de manera más gradual que en otros ensayos, resultando en concentraciones más bajas en disolución para estos iones (debido a la precipitación que tuvo lugar durante la toma de muestras). En el caso de la menor recuperación de fosfato para este ensayo (42,1 %) se atribuyó, en este caso, a los menores tiempos de operación con respecto al resto de ensayos (288 minutos, frente a los 382 minutos, 470 minutos y 318 minutos de los ensayos LD-HCl, LD-EDR y LD-Blanda, respectivamente).

Para el experimento LD-EDR, en general, se observan valores similares al del resto de experimentos, aunque dado el mezclado de las diferentes corrientes, los valores de las eficacias se pudieron ver modificados, con lo que no se entrará en detalle para cada uno de los iones.

Finalmente, es importante destacar que la tendencia del fosfato y del sulfato en todos los experimentos fue consistente con la presentada para los factores de concentración (F_C). El fosfato mostró las eficacias de recuperación más bajas, mientras que el sulfato exhibió las más altas. Estos iones compiten directamente por el paso hacia el compartimento concentrado, ya que son los aniones con mayor carga en la corriente de entrada. La carga más alta del fosfato (-3) en comparación con la del sulfato (-2) debería resultar en una mayor atracción hacia la membrana, lo que favorecería la migración a través de la membrana de intercambio aniónico (AEM) [91]. Sin embargo, la considerable diferencia entre las concentraciones iniciales de ambos iones (siendo las concentraciones del sulfato aproximadamente 10 veces superiores a las del fosfato) y la retención de fosfato por parte de las AEM, contribuyen a la notable disparidad en las recuperaciones de ambos iones. Las eficacias de recuperación del fosfato variaron entre el 40% y el 60%, mientras que las del sulfato fueron consistentemente superiores al 85% en todos los casos, a pesar de la precipitación de este último y teniendo en cuenta que, en algunos experimentos, se produjo la transferencia de sulfato desde el electrolito a la corriente concentrada, aumentando ligeramente las recuperaciones obtenidas para este.

En cualquier caso, tanto el F_C como la $\eta_{\text{recuperación}}$ muestran que el ensayo LD-Blanda presentó valores prometedores. Además, teniendo en cuenta la dependencia de los tiempos de operación de los parámetros de concentración, se concluye que el experimento LD-Blanda fue el único en el que se obtuvieron concentraciones notablemente superiores a las esperadas, gracias a la prolongación de los tiempos de ensayo, evitando la precipitación de CaSO_4 .

5.5.3. Consumos energéticos

En las siguientes figuras se muestran los valores de los consumos energéticos de los cuatro experimentos realizados teniendo en cuenta el volumen de permeado del AnMBR tratado durante la totalidad de un experimento (Figura 5.16) y los kilogramos de N-NH_4 y P-PO_4 recuperados (Figura 5.17).

En la Figura 5.16 se puede ver que los experimentos realizados con acidificación de la corriente concentrada (LD- H_2SO_4 y LD-HCl), mostraron el mismo valor para el consumo energético por volumen de efluente tratado ($0,46 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$). Esto se asoció a que los ciclos de trabajo tuvieron una duración similar en ambos casos. En el ensayo LD-EDR el consumo energético por volumen de agua tratada se disparó alcanzando valores de $0,59 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$. Esto se atribuyó a la realización de un número de ciclos no mucho mayor a los de los experimentos LD- H_2SO_4 y LD-HCl, pero de una duración mayor (31,3 minutos por ciclo frente a los 22,5 minutos por ciclo del LD-HCl y los 26,3 del LD- H_2SO_4), sumado a voltajes mayores mantenidos debido al cambio de polaridades a mitad de ciclo. El cambio de polaridades consiguió romper la capa límite en la superficie de las membranas, retardando la aparición de voltajes críticos y alargando así la duración de los ciclos. Sin

embargo, al mismo tiempo, al realizar el cambio de polaridad a mitad de ciclo se mantuvo durante un tiempo mayor el voltaje al que se encontraba el sistema en ese momento (~ 8 V), incrementando así el consumo energético (como se comentó en el apartado 5.3).

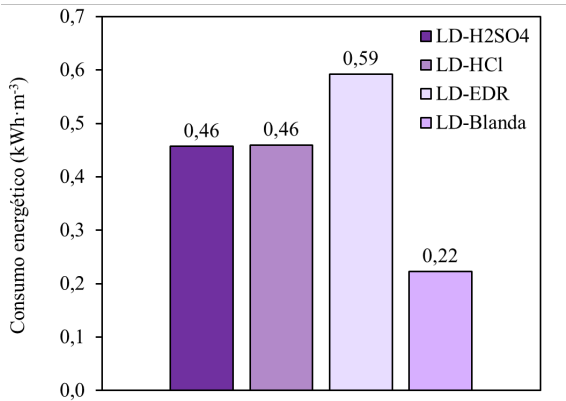


Figura 5.16. *Consumos energéticos por volumen de agua tratado para los ensayos LD-H₂SO₄, LD-HCl, LD-EDR y LD-Blanda.*

El consumo energético del ensayo realizado simulando un agua blanda, presentó valores prometedores y significativamente menores por volumen de agua tratada (0,22 kWh/m³), comparado al resto de ensayos. Esto se debió al mayor número de ciclos realizados y, por lo tanto, a un mayor volumen de agua introducido en el sistema.

En la Figura 5.17 se muestran los consumos energéticos por kg de N-NH₄ y de P-PO₄ recuperado.

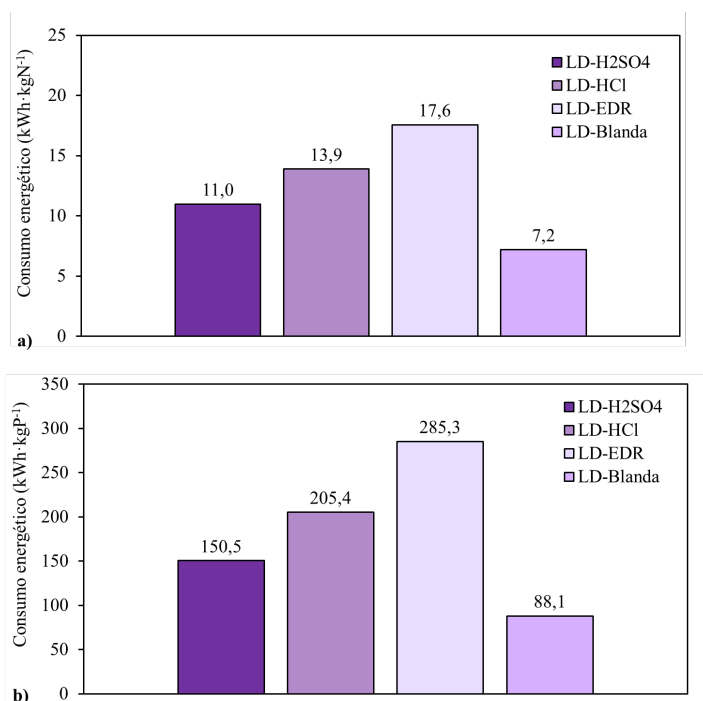


Figura 5.17. Consumos energéticos por kg de nitrógeno (a) y fósforo (b) recuperado para los ensayos LD-H₂SO₄, LD-HCl, LD-EDR y LD-Blanda.

Los ensayos LD-H₂SO₄ y LD-HCl presentaron valores similares respecto a la recuperación del amonio (11,0 kWh·kg N-NH₄⁻¹ y 13,9 kWh·kg N-NH₄⁻¹), pero notablemente distintos respecto a la recuperación del fosfato (150,5 kWh·kg P-PO₄⁻¹ y 205,4 kWh·kg P-PO₄⁻¹, para los ensayos LD-H₂SO₄ y LD-HCl, respectivamente). Se atribuyó este hecho a la mayor duración del segundo experimento (382 minutos frente a los 288 del LD-H₂SO₄) y a la leve diferencia en los consumos energéticos al inicio de cada ciclo (5,8 V y 6,2 V,

para LD-H₂SO₄ y LD-HCl, respectivamente), que no fue compensada por la mayor eficacia de recuperación para el fosfato en el ensayo LD-HCl.

El experimento LD-EDR presentó los valores más elevados con respecto a los kilogramos de amonio y fosfato recuperados. Esto se relacionó con el hecho de que no se desecharon los volúmenes iniciales en el cambio de polaridades, mezclando ligeramente los compartimentos cada vez que se realizaba este cambio, y, por lo tanto, disminuyendo la eficacia de concentración de amonio y fosfato, así como la del resto de iones.

Por último, la evidente mejora del consumo energético por kilogramo de N-NH₄ y P-PO₄ recuperado (7,2 kWh·kg N-NH₄⁻¹ y 88,1 kWh·kg P-PO₄⁻¹) para el ensayo LD-Blanda, demostró la viabilidad de tratar efluentes de características blandas con la ED convencional (celda 64-002). De nuevo, se atribuyó dicha mejora al mayor número de ciclos realizados, que pudieron llevarse a cabo gracias a la eliminación de la precipitación de sulfato de calcio durante el tiempo de operación.

Se ha de resaltar, que, a pesar de la precipitación y el aumento del consumo energético asociado, todos los valores expresados en términos de kilogramo de N-NH₄ recuperado fueron inferiores a los obtenidos en el proceso Haber-Bosch (19,3 kWh·kg N-NH₃⁻¹) [84], proceso industrial por excelencia para la obtención de nitrógeno, destacando la viabilidad del proceso de ED en estos términos.

5.5.4. Diagramas de equilibrio

Finalmente, se presentan los diagramas de equilibrio relacionados con la corriente concentrada de salida de cada uno de los experimentos LD descritos anteriormente (Figuras 5.18, 5.19, 5.20 y 5.21). Estos valores corresponden a las concentraciones finales medidas, sin embargo, se ha de tener en cuenta que la medida real hubiese sido mayor para el calcio y el sulfato si se hubiesen incluido los gramos precipitados. Se observó que, en valores de pH entre 3 y 4 (valores entre los que se mantuvo la corriente concentrada), la fracción más alta, alrededor del 75%, corresponde a una sal de sulfato cálcico dihidratada ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en el ensayo LD- H_2SO_4 (Figura 5.18). Para los ensayos restantes, esta fracción se situó alrededor del 70% para el LD-HCl (Figura 5.19) y por debajo del 70% para el LD-EDR (Figura 5.16). En el ensayo LD-Blanda se obtuvieron valores del 50%, que permitieron seguir operando la celda hasta superar los valores objetivo de N-NH_4 y P-PO_4 en la corriente concentrada.

En cualquier caso, esto demuestra que, a pesar de acidificar la corriente y aplicar configuraciones para prevenir el *scaling*, la precipitación de sales fue inevitable.

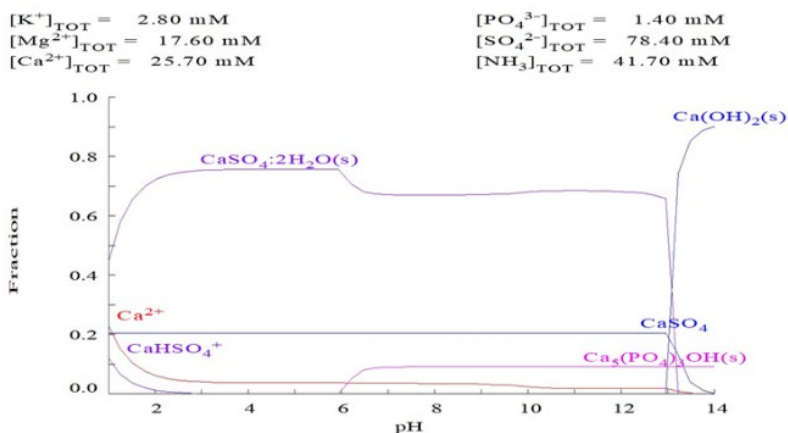


Figura 5.18. Diagrama de equilibrio para las concentraciones finales del ensayo LD- H_2SO_4 .

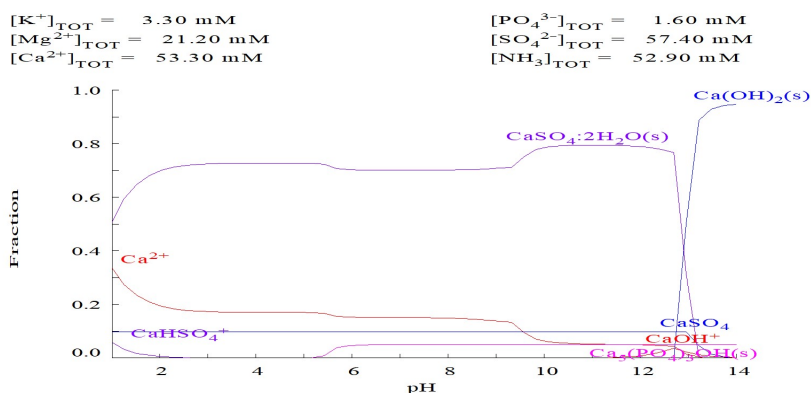


Figura 5.19. Diagrama de equilibrio para las concentraciones finales del ensayo LD-HCl.

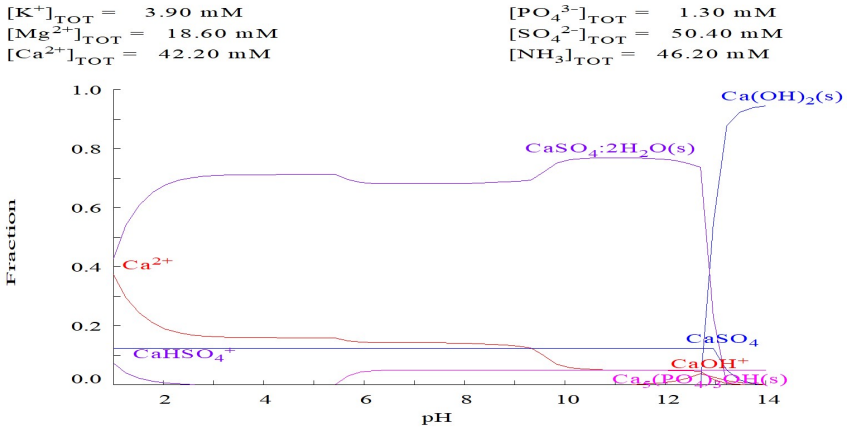


Figura 5.20. Diagrama de equilibrio para las concentraciones finales del ensayo LD-EDR.

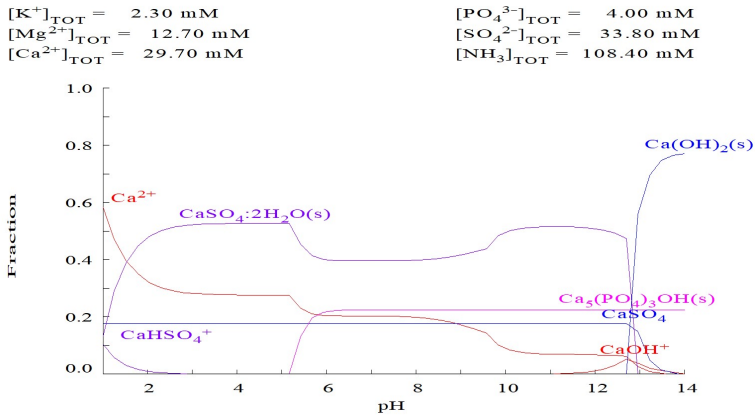


Figura 5.21. Diagrama de equilibrio para las concentraciones finales del ensayo LD-Blanda.

Esto se debe a que, dadas las concentraciones alcanzadas de calcio y sulfato en la corriente concentrada, se superó el límite de solubilidad de esta especie (2400 mg/L) [89,90]. Es por esto último por lo que, en aguas con concentraciones similares a las obtenidas en el permeado del AnMBR (aguas de elevada dureza), no se pudo operar mediante la aplicación de la ED convencional.

Por otro lado, se puede ver como la formación de la hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) – que puede precipitar a partir de un pH de 6 partiendo de las concentraciones de entrada al sistema de ED – se mantiene en un pH de 6 en el ensayo LD- H_2SO_4 , podría precipitar desde un pH de 5,5 para los ensayos LD-HCl y LD-EDR y a partir de un pH de 5 en el ensayo LD-Blanda. En los dos primeros casos, la fracción de hidroxiapatita precipitada sería inferior al 10%, sin embargo, para el caso del ensayo LD-Blanda, la fracción de esta especie estaría entorno al 20%. Esto puede explicarse dado que en el agua blanda simulada (diluida manualmente) se mantuvieron los valores de concentración de amonio y fosfato, incrementando la concentración de fosfato con respecto al resto de iones, considerablemente. No obstante, no se alcanzaron valores de pH superiores a 4,5 en el compartimento concentrado para ninguno de los ensayos, precisamente para evitar la precipitación de esta sal durante los ensayos de ED, tal y como se comentó en el apartado 4.3 del capítulo 4.

A partir del estudio de equilibrio realizado para las concentraciones finales de cada uno de los experimentos LD, se puede concluir que la aplicación de un proceso de ED convencional para operar con aguas de características blandas es viable y que se consiguieron alcanzar las concentraciones óptimas para tratar

la corriente concentrada obtenida en el proceso de ED en posteriores procesos de recuperación. Sin embargo, la aplicación de la ED convencional en aguas residuales resultantes de aguas de abastecimiento con características duras, como las estudiadas en esta tesis, es inviable pues alcanzar las concentraciones objetivo en el compartimento concentrado conduce también a superar los límites de solubilidad del $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Como resultado, se produce la precipitación macroscópica de esta sal, independientemente del pH mantenido en la corriente concentrada, impidiendo la correcta operación del proceso y, por lo tanto, la adquisición de concentraciones óptimas para los posteriores procesos de recuperación ($< 500 \text{ mgN-NH}_4 / \text{L}$ y $< 60 \text{ mgP-PO}_4 / \text{L}$).

5.6. Conclusiones

En este capítulo se han presentado los ensayos realizados operando con los parámetros óptimos obtenidos en el capítulo 4, aplicando tiempos de operación mayores con el objetivo de alcanzar las concentraciones óptimas para los procesos de recuperación posteriores al proceso de ED, como pueden ser la cristalización de estruvita o la producción de sulfato amónico en contactores de membranas. Se realizaron cuatro ensayos consecutivos (LD-H₂SO₄, LD-HCl, LD-EDR y LD-Blanda) en cada uno de los cuales se intentó mitigar el fenómeno de precipitación. Sin embargo, en los tres primeros ensayos la precipitación descontrolada de sulfato cálcico dihidratado (CaSO₄·2H₂O) fue inevitable, impidiendo la consecución del objetivo propuesto para la corriente concentrada, siendo este último alcanzar concentraciones de N y P superiores a 500 mg/L y 60 mg/L, respectivamente.

En los ensayos LD-H₂SO₄ y LD-HCl se obtuvieron eficacias de recuperación similares para la mayoría de los iones. No obstante, la eficacia de recuperación correspondiente al fosfato en el ensayo LD-H₂SO₄ fue significativamente menor (42,1% frente a un 61,9 % para el ensayo LD-HCl), debido a la precipitación del sulfato cálcico por la acidificación del compartimento concentrado, que acortó los tiempos de operación respecto al ensayo LD-HCl.

Por otro lado, la aplicación de la EDR en el ensayo LD-EDR no evitó el *scaling* y debido al mezclado de los volúmenes residuales durante el cambio de polaridades se obtuvieron, por lo general, eficacias de recuperación menores y un consumo energético significativamente mayor.

Sin embargo, al reducir las concentraciones de los iones implicados en la precipitación (sulfato y calcio) en el ensayo LD-Blanda, se comprobó la viabilidad de operación de la ED convencional para aguas con características blandas, obteniendo finalmente valores en la corriente concentrada que fueron 24,3 y 15,9 veces las concentraciones de entrada para el amonio y el fosfato, con consumos energéticos prometedores de $0,22 \text{ kWh/m}^3$ tratado y concentraciones finales de $1518,7 \text{ mg N-NH}_4/\text{L}$ y $123,8 \text{ mg P-PO}_4/\text{L}$.

Finalmente, se puede concluir que para aguas residuales obtenidas en zonas donde el agua de abastecimiento presenta elevada dureza (como es el caso del arco del mediterráneo) la búsqueda de una alternativa para la aplicación de un sistema de ED que permita alcanzar concentraciones de N-NH_4 y P-PO_4 elevadas es necesaria. Además, en ninguno de los experimentos realizados se obtuvieron los límites de vertido para el P-PO_4 que establece la Directiva 91/271/CEE, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas, debido a la aparición del fenómeno de polarización por concentración antes de haber alcanzado los valores límite de P-PO_4 , que además fue el ion que presentó mayor dificultad para migrar desde el compartimento diluido al concentrado.

Ambas problemáticas comentadas en el párrafo anterior serán abordadas con detalle en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO 6

6. CONFIGURACIÓN DEL PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS PARA LA OPERACIÓN CON AGUAS DE ELEVADA DUREZA Y LA OBTENCIÓN DE EFLUENTES CON CALIDAD DE VERTIDO O REUTILIZACIÓN.

En los capítulos anteriores se ha mostrado que la aplicación de un proceso de ED convencional operado con una pila de 10 pares de celda en modo galvanostático (CC) a 0,24 A de intensidad y con una membrana aniónica (AEM) Acid 100 OT y una membrana catiónica (CEM) PC-SK presenta ciertas limitaciones cuando se trata el efluente de un proceso AnMBR con el objetivo de alcanzar, por una parte, los límites de vertido y de obtener, por la otra, corrientes concentradas enriquecidas en amonio y fosfato de cara a su posterior recuperación.

Por un lado, tal y como se concluye en el capítulo 4 no se consiguió cumplir con los límites de vertido establecidos en la Directiva 91/271/CEE, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas, en la corriente tratada, principalmente debido al modo de operación CC (galvanostático, intensidad constante). Con este modo, se alcanzaron voltajes perjudiciales para la integridad de las membranas de intercambio iónico que obligaron a detener el proceso en valores de concentración, en el compartimento diluido, por encima de los límites de vertido.

Por otra parte, en el capítulo 5 se demuestra la inviabilidad de operar el sistema de ED hasta alcanzar concentraciones suficientemente elevadas para los

posteriores procesos de recuperación (especialmente en el caso del P-PO_4) dados los evidentes problemas de precipitación (CaSO_4) encontrados cuando se trataron aguas de elevada dureza. Habitualmente, en plantas a nivel industrial el uso de agentes complejantes como el hexametáfosfato sódico (SHMP) es común para alargar los tiempos de operación del proceso y poder alcanzar las concentraciones deseadas en el compartimento concentrado [59,92]. No obstante, en el presente trabajo, que pretende desarrollar un proceso enmarcado dentro de los principios de la economía circular, se limitará el uso de este tipo de reactivos. Además, la adición del SHMP supondría la adición de fosfato a un agua de la cual pretende recuperarse ese mismo elemento, careciendo de sentido su aplicación. Por último, el sistema de ED convencional utilizado sí se mostró adecuado para la concentración de nutrientes en el caso de que las aguas tratadas presenten características más blandas.

En este capítulo se tratará de dar solución a los dos problemas comentados. Concretamente se plantea, por una parte, una solución para el cumplimiento de los límites de vertido en la corriente diluida, y, por otra parte, dos soluciones diferentes para la obtención de las concentraciones objetivo en la corriente concentrada. Además, teniendo en cuenta que los iones cloruro y sodio – hasta ahora no mostrados para el resto de los experimentos – pueden tener una importante influencia sobre el resto de los iones dadas las soluciones propuestas (ver apartado 6.2), ambos serán evaluados de ahora en adelante.

Las soluciones planteadas son:

- (i). Aplicación de dos celdas en serie trabajando la primera en modo galvanostático y la segunda en modo potencioestático, con el objetivo de reducir la concentración en la corriente diluida para alcanzar concentraciones por debajo de los límites de vertido.
- (ii). Aplicación de un pretratamiento con resinas de intercambio catiónico para la reducción del calcio a la entrada del stack de ED para lograr las concentraciones objetivo en el compartimento concentrado.
- (iii). Aplicación de un proceso de selectrodialisis (SED) para realizar una separación selectiva de los cationes divalentes, y evitar así la precipitación de sulfato de calcio, con el fin alcanzar las concentraciones objetivo en la corriente concentrada.

6.1. Configuración de celdas en serie para el cumplimiento de los límites de vertido según la Directiva 91/271/CEE: celda 64-002.

Se decidió trabajar con celdas en serie para el cumplimiento de los límites de vertido integrando los dos modos de trabajo de la fuente de alimentación: galvanostático o CC (corriente o intensidad constante) y potencioestático o CV (potencial o voltaje constante). En la Figura 6.1 se presenta un esquema del proceso en cuestión.

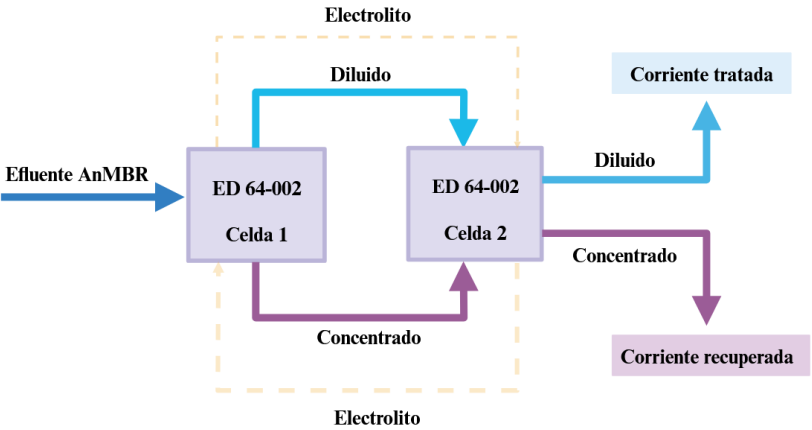


Figura 6.1. *Diagrama del proceso de electrodiálisis con dos celdas en serie.*

Es importante destacar que no se disponía de dos celdas 64-002, así pues, para reproducir el esquema de dos celdas en serie fue necesario el desmontaje y limpieza de la celda una vez terminada la etapa 1, para dejarla operativa para la etapa 2.

En la primera parte del tratamiento, la corriente de entrada a la celda 64-002 corresponde al permeado del AnMBR que se trató en modo CC a una intensidad de 0,24 A, pero, en este caso, la consigna de paro de cada ciclo no fue el límite de voltaje establecido, sino el límite de conductividad fijado para la corriente diluida, concretamente 1 mS/cm. Se fijó este valor de conductividad por ser la mitad de la conductividad de partida, aproximadamente. Como el montaje no permitía la operación simultánea de dos celdas en serie, el efluente diluido de la primera celda se acumuló en un depósito para después llevarlo a la segunda celda.

En la segunda parte del tratamiento, la celda 64-002 fue operada en modo CV a un potencial de 7,5 V, que fue el voltaje óptimo determinado para la operación en este modo de trabajo en el capítulo 4 (apartado 4.5). Según establece la Ley de Ohm, al trabajar en modo CV para un voltaje dado, la intensidad disminuirá. Así pues, este modo de trabajo ofrece la posibilidad de mantener el proceso en funcionamiento hasta disminuir la conductividad del compartimento diluido hasta valores menores que trabajando en modo CC.

En la Figura 6.2 se presenta la evolución del voltaje frente al tiempo para la primera celda (a) y la evolución de la intensidad frente al tiempo para la segunda (b). Además, se muestra la conductividad de los compartimentos concentrado y diluido para ambas celdas (c y d).

En la primera etapa de este ensayo se realizaron 6 ciclos completos donde el voltaje promedio al inicio de cada uno fue de 7,59 V (Figura 6.2 a). Como se puede ver, la conductividad en el compartimento diluido solo se dejó que disminuyera hasta 1 mS/cm y la conductividad del compartimento concentrado alcanzó los 9,7 mS/cm (Figura 6.2 c).

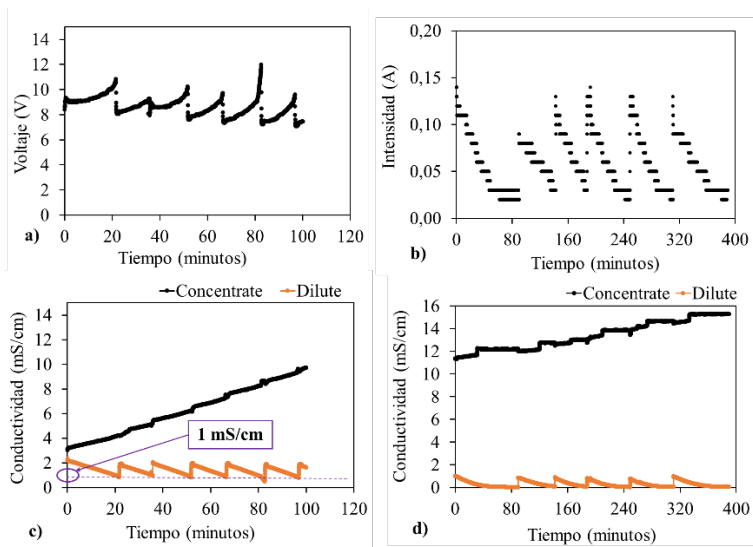


Figura 6.2. Configuración de celdas en serie para el cumplimiento de los límites de vertido. Voltaje vs tiempo para la celda 1 (a). Intensidad vs tiempo para la celda 2 (b). Conductividad de los compartimentos concentrado y diluido para la celda 1 (c) y para la celda 2 (d).

En la segunda etapa, se trabajó en modo potencioestático con intensidades promedio al inicio de cada ciclo de 0,13 A, con un total de 6 ciclos realizados (Figura 6.2 b). La conductividad promedio alcanzada en el compartimento diluido fue de 0,07 mS/cm y en el compartimento concentrado la conductividad aumentó hasta los 13,90 mS/cm (Figura 6.2 d). En cada una de las etapas se trataron 11,1 L de permeado del AnMBR.

A continuación, en los apartados 6.1.1. y 6.1.2 se muestran los resultados en términos de concentraciones alcanzadas, factores de dilución (F_D) y concentración (F_C) y eficacias de eliminación ($\eta_{\text{eliminación}}$) y de recuperación

($\eta_{\text{recuperación}}$), para cada una de las celdas. Finalmente, en el apartado 6.1.3 se presentará una evaluación global del proceso con configuración de celdas en serie.

6.1.1. Configuración de celdas en serie: primera etapa. Operación de la celda 1 en modo galvanostático.

Se realizó una primera etapa operando la celda 64-002 en modo galvanostático a una intensidad de 0,24 A. En la Tabla 6.1 se presentan los valores de la corriente de entrada a la celda (efluente del reactor AnMBR) así como los valores de salida de la corriente diluida (con una conductividad de 1 mS/cm) y de la corriente concentrada.

Dado el elevado valor de conductividad fijado en la corriente diluida al final de cada ciclo, la concentración en esta corriente fue mayor a la obtenida en los ensayos LD realizados hasta el momento (ver Tablas 5.1, 5.5, 5.7, 5.9 del capítulo 5) bajo esta misma modalidad de operación (galvanostático). La corriente concentrada presentó, sin embargo, valores similares a los descritos en las Tablas 5.1, 5.5 y 5.7 del capítulo 5, teniendo en cuenta el menor número de ciclos realizados en esta primera etapa del proceso (6 ciclos frente a los 11, 17 y 15 ciclos realizados en los ensayos LD-H₂SO₄, LD-HCl y LD-EDR del capítulo anterior). La realización de un menor número de ciclos fue debida a que el objetivo principal de este ensayo fue comprobar únicamente el cumplimiento de los límites de vertido en la corriente diluida.

Tabla 6.1. Configuración de celdas en serie: 1ª etapa. Concentraciones en las corrientes de entrada, diluida y concentrada.

	Concentración (mg/L)					
	Entrada		Diluido		Concentrado	
N-NH ₄	50,12	± 0,80	17,64	± 1,74	234,75	
P-PO ₄	7,30	± 0,04	4,01	± 0,32	24,34	
S-SO ₄	107,74	± 5,68	34,66	± 2,85	645,96	
Mg	49,23	± 1,12	27,73	± 0,65	174,86	
Ca	171,47	± 0,81	67,06	± 15,02	767,59	
K	19,02	± 0,19	7,59	± 0,41	83,02	
Cl	282,02	± 15,03	132,16	± 6,17	1976,14	
Na	144,22	± 0,63	85,97	± 4,06	456,01	

En la Figura 6.3a se presentan los F_D y F_C y en la Figura 6.3b las $\eta_{\text{eliminación}}$ y las $\eta_{\text{recuperación}}$ para cada uno de los iones involucrados en el proceso. Con respecto a los F_D , se ha de destacar que la variación en los valores obtenidos para los diferentes iones se debe a que este factor depende notablemente de la concentración de entrada, que varía considerablemente de un elemento al otro. En general, los valores de los F_D fueron significativamente bajos en esta primera etapa debido a la limitación de conductividad impuesta en el compartimento diluido (1 mS/cm). Esta limitación fue necesaria para poder operar la segunda celda el tiempo suficiente antes de que se produjera la polarización por concentración, que se produciría a bajas concentraciones de los iones en el compartimento diluido, aumentando, además, el consumo energético en esa etapa.

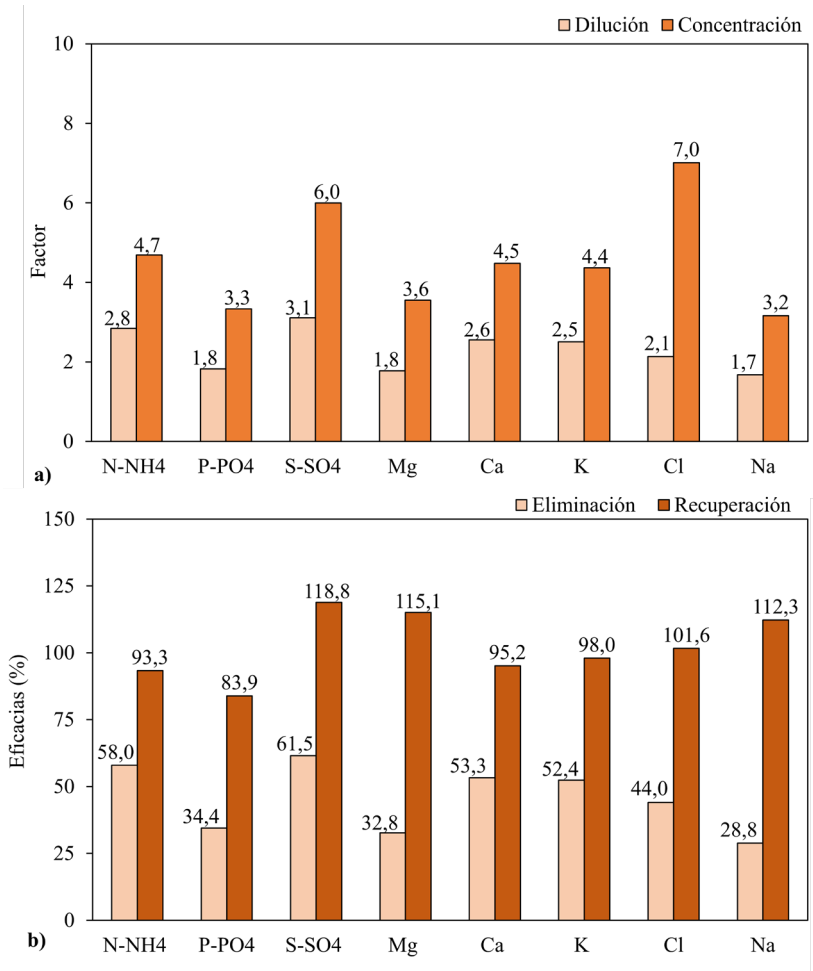


Figura 6.3. Primera etapa del proceso de celdas en serie para el cumplimiento de los límites de vertido: factores de concentración y dilución (a) y eficacias de recuperación y eliminación (b) de los iones involucrados en el proceso.

La concentración de salida de la corriente diluida se redujo algo menos de la mitad para el fosfato, el magnesio y el sodio (1,8 veces para los dos primeros y 1,7 veces para el sodio), de 2 a 2,6 veces para el calcio, potasio y cloruro y una en torno a 3 veces para el amonio y el sulfato, con respecto a la corriente de entrada. Esto parece guardar una relación directa con el valor de conductividad, que se redujo prácticamente a la mitad, ya que se partió de conductividades iniciales cercanas a 2 mS/cm (Figura 6.2c). El amonio y el sulfato mostraron mayor facilidad para migrar hacia la corriente concentrada con respecto al resto de iones competidores. Sin embargo, el fosfato, el magnesio y el sodio experimentaron una mayor dificultad, dadas sus menores velocidades de migración (ver Anexo I).

Del mismo modo, las $\eta_{\text{eliminación}}$ presentaron valores cercanos al 50% para el calcio, el potasio y el cloruro (es decir, se redujo a la mitad la concentración del compartimento diluido, así como la conductividad de este) y cercanos al 60% para el amonio y el sulfato. Sin embargo, las $\eta_{\text{eliminación}}$ para el fosfato, el magnesio y el sodio fueron cercanas al 30%, asociado con las menores velocidades de migración de ambos iones como se ha venido viendo en el resto de los experimentos LD. El amonio y el sodio presentaron las mismas velocidades de migración en promedio de todos los experimentos realizados ($0,58 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), sin embargo, el sodio presenta un radio de hidratación significativamente mayor al del amonio (0,178 nm frente a 0,104 nm, respectivamente) (ver Anexo I). Esto último podría explicar su mayor dificultad para migrar hacia el compartimento concentrado.

Los F_C muestran valores que superaron en más de 2 veces los valores obtenidos para el F_D para un mismo ion. Esto se debe a que los F_C están referidos a la

concentración, y en todos los ensayos, el compartimento concentrado tenía un volumen de 1,5 L frente a los 2 L del compartimento diluido, lo que resultó en concentraciones más altas para la misma cantidad de gramos transferidos entre corrientes. Por su parte, las $\eta_{\text{recuperación}}$ mostraron en todos los casos valores por encima del 90%, a excepción del fosfato que, de la misma forma que en el resto de los experimentos, mostró eficacias menores asociadas, por una parte, a las menores velocidades de migración de este ion y, por la otra, a la retención de este por parte de las AEM.

En la Tabla 6.2 se presentan los balances de materia realizados al sistema para todas las corrientes de salida de la etapa 1 (diluido, concentrado y electrolito), así como el error resultante de la diferencia entra la corriente de entrada y las corrientes de salida.

Tabla 6.2. *Balances de materia para la configuración de celdas en serie: 1ª etapa.*

	Balances (%)			
	Diluido	Concentrado	Electrolito	Error
N-NH ₄	38,80	58,25	10,44	-7,49
P-PO ₄	60,43	35,43	0,03	4,11
S-SO ₄	25,91	55,73	23,60	-5,24
Mg	62,12	43,30	2,24	-7,66
Ca	43,09	55,20	3,52	-1,82
K	44,00	55,70	8,43	-8,13
Cl	37,75	63,29	0,89	-1,92
Na	65,69	38,50	6,45	-10,64

De los balances se puede deducir lo comentado en la Figura 6.3. Esto es, la corriente diluida presentó porcentajes elevados al finalizar el proceso debido a la dilución de la misma hasta valores de 1 mS/cm. En general, el 50% de la corriente de entrada terminó en el compartimento concentrado coincidiendo,

aproximadamente, con la mitad de la conductividad eliminada del compartimento diluido. Resaltar el mayor porcentaje de sulfato del electrolito, asociado a su composición (H_2SO_4) y de amonio, potasio y sodio – en comparación con el resto de los cationes – corroborando la facilidad de los cationes monovalentes para migrar al electrolito.

Los valores de las $\eta_{\text{recuperación}}$ superiores al 100% se asociaron a los errores negativos en los balances de materia, como se muestra en la Tabla 6.2, que, en el caso exclusivo del sulfato se asoció también a la transferencia de este elemento desde el electrolito debido a la diferencia de caudales entre la corriente de electrolito (125 L/h – 150 L/h) y la de concentrado (~50 L/h), como ya se comentó en experimentos anteriores.

Los resultados obtenidos tras el paso por la primera etapa de tratamiento (celda en modo galvanostático) mostraron parámetros de concentración elevados, pero parámetros de dilución notablemente bajos, asociado a que en cada ciclo se bajó la conductividad de la corriente diluida solo hasta 1 mS/cm.

6.1.2. Configuración de celdas en serie: segunda etapa. Operación de la celda 2 en modo potenciostático.

En la segunda etapa de tratamiento se trabajó en modo potenciostático a 7,5 V de potencial tratando la corriente diluida obtenida en la celda 1 y manteniendo la corriente concentrada de ésta. En la Tabla 6.3 se presentan las concentraciones de entrada y de salida de la celda 2 para el compartimento concentrado y el diluido. Cabe destacar que los valores de la corriente de entrada de la celda 2 (Tabla 6.3) deberían ser iguales a los de la corriente de salida de la celda 1 (Tabla 6.1). La diferencia existente entre estos valores se asoció, por una parte, a que el volumen de agua a tratar, obtenido de la celda 1, fue acumulado para ser introducido después, en la celda 2, lo cual pudo suponer cambios en la composición del agua. Por otra parte, se atribuyó a la pérdida del volumen residual de la celda 1 durante la limpieza de esta para la puesta en marcha de la etapa 2 del proceso, así como a la limpieza de las membranas de intercambio iónico. No obstante, las desviaciones fueron, en todos los casos, menores a un 10%.

Se obtuvieron valores de concentración prometedores en el compartimento diluido (1,40 mg N-NH₄/L y 0,73 mg P-PO₄/L) muy por debajo de los límites más restrictivos establecidos en la Directiva 91/271/CEE⁶ para el N-NH₄ y para el P-PO₄ en zonas sensibles.

⁶ 15 ppm de N y 2 ppm de P para poblaciones entre 10.000 h.e y 100.000 h.e.

10 ppm de N y 1 ppm de P para poblaciones de más de 100.000 h.e.

En el caso de la corriente concentrada, el aumento en la concentración de los diferentes iones no fue elevado. Esto es razonable dada la baja conductividad de la corriente de entrada con la que se inició el proceso (1mS/cm) y a que la corriente concentrada, como se comentó antes, partía ya de valores significativamente elevados.

Tabla 6.3. Configuración de celdas en serie: 2ª etapa. Concentraciones en las corrientes de entrada, diluida y concentrada.

	Concentración (mg/L)					
	Entrada		Diluido		Concentrado	
N-NH ₄	16,74	± 0,78	1,40	± 0,90	341,85	
P-PO ₄	4,02	± 0,08	0,73	± 0,14	39,96	
S-SO ₄	30,52	± 5,12	5,26	± 1,50	1060,50	
Mg	25,76	± 1,02	1,89	± 0,71	337,96	
Ca	64,74	± 3,85	2,19	± 1,55	1307,44	
K	7,11	± 0,35	0,44	± 0,14	134,98	
Cl	132,02	± 4,16	17,08	± 6,50	3912,30	
Na	79,45	± 4,00	6,15	± 2,61	912,15	

En la Figura 6.4 se muestran los F_D y los F_C (a), así como las $\eta_{eliminación}$ y de $\eta_{recuperación}$ (b). En general, se observó un significativo aumento de los F_D con respecto a la primera etapa, además de una variación mayor entre los valores de cada uno de los iones. Esta variación se asoció, como se comentó en el anterior apartado, a las diferentes concentraciones de entrada de cada uno de los elementos. Concretamente, el caso del calcio, con un F_D de 29,5, es el más llamativo pasando de una concentración a la entrada de 64,74 mg/L a una concentración de 2,19 mg/L a la salida de esta segunda etapa. Las elevadas concentraciones de entrada del calcio y la mayor velocidad de migración de

este frente al resto de cationes, favorecieron su transferencia hacia el compartimento concentrado (Anexo I). El resto de los cationes, amonio, magnesio, potasio y sodio, redujeron entre 10 y 16 veces la concentración de entrada. El fosfato, sulfato y cloruro obtuvieron valores por debajo de 10.

La $\eta_{\text{eliminación}}$ presentó para todos los casos valores superiores al 90%, excepto para el sulfato y el cloruro que presentaron una $\eta_{\text{eliminación}}$ del 81,9%. Se atribuyeron las menores eficacias para estos dos iones a que en la primera etapa ya se redujo considerablemente la concentración de estos, principalmente del sulfato. En general, las elevadas $\eta_{\text{eliminación}}$ alcanzadas demostraron cómo el modo potenciostático favoreció la eliminación de iones de la corriente diluida. Esto se asoció, como se comentó en el apartado 4.5, a la mayor duración de los ciclos de trabajo cuando la celda es operada a voltaje constante.

Los F_C se redujeron significativamente con respecto a la primera celda, con valores promedio para todos los iones de 1,7 veces la concentración de entrada. Esto es debido a que las concentraciones de partida de la corriente concentrada eran ya considerablemente elevadas al inicio de la segunda etapa y también a la menor concentración de iones de la corriente diluida al inicio del proceso.

Con respecto a las $\eta_{\text{recuperación}}$, se obtuvieron valores en torno al 40%-50% para el fosfato y potasio y en torno al 58% para el magnesio y el calcio. Sin embargo, el amonio presentó eficacias de recuperación significativamente más bajas que el resto de los iones (19,6%) y, el sodio, ligeramente mayores a este último (30,1%), pero también bajas con respecto al resto de los iones de la corriente concentrada. Las menores recuperaciones para el amonio se asociaron a la elevada recuperación de este elemento que se experimentó ya en

la primera etapa del proceso (apartado 6.1.1) y a la menor concentración en la corriente diluida con respecto al resto de cationes en la segunda etapa.

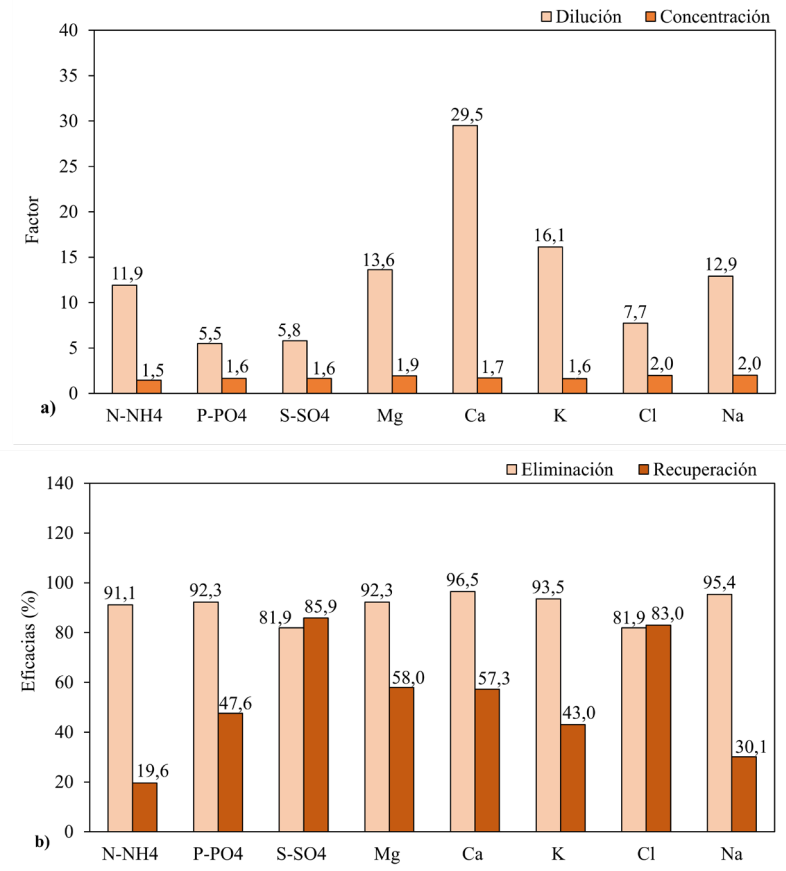


Figura 6.4. Segunda etapa del proceso de celdas en serie para el cumplimiento de los límites de vertido: factores de concentración y dilución (a) y eficacias de recuperación y eliminación (b) de los iones involucrados en el proceso.

En la Tabla 6.4 se muestran los balances de materia realizados al sistema para cada una de las corrientes de salida del proceso en términos de porcentaje. En ella se muestra un error de sodio significativamente elevado (32,22%), lo que explicaría también la menor $\eta_{\text{recuperación}}$ de este con respecto al resto de cationes (Figura 6.4).

Excepto el fosfato, todos los iones de la corriente diluida presentaron valores por debajo del 5 %, corroborando la elevada eliminación producida en esta segunda etapa del proceso. El mayor porcentaje asociado al fosfato en esta corriente (10,32%) se atribuyó a la menor movilidad de este ion. La corriente concentrada mostró valores entre el 70% y el 80%, a excepción del cloruro que mostró valores del porcentaje más elevados – relacionados con la adición de HCl para el mantenimiento del pH – y del sodio que, como se comentó anteriormente, se asoció al error obtenido para este último.

Tabla 6.4. *Balances de materia para la configuración de celdas en serie: 2ª etapa..*

	Balances (%)			
	Diluido	Concentrado	Electrolito	Error
N-NH ₄	2,30	68,09	21,52	8,09
P-PO ₄	10,32	68,12	0,00	21,56
S-SO ₄	2,50	62,25	37,69	-2,44
Mg	3,58	76,68	7,56	12,18
Ca	1,15	82,11	8,07	8,67
K	1,97	73,12	18,69	6,22
Cl	3,26	90,18	0,98	5,58
Na	2,90	51,66	13,22	32,22

Es importante destacar el error del 21,56 % para el fosfato, atribuido a la retención de este ion por parte de las AEM.

6.1.3. Configuración de celdas en serie: combinación de modos galvanostático y potencioestático.

En este apartado se presenta el análisis global de las dos etapas anteriores: celda 1, operada en modo galvanostático, donde se trató el efluente del AnMBR como corriente de entrada, y, celda 2, operada en modo potencioestático y tratando las corrientes de salida de la celda 1 (apartados 6.1.1 y 6.1.2). Se comprobó que trabajar en modo galvanostático (0,24 A) favoreció la concentración de iones en la corriente concentrada, mientras que operar en modo potencioestático (7,5V) favoreció significativamente la eliminación de iones en el compartimento diluido. En la Tabla 6.5 se presentan las concentraciones de entrada y de salida del proceso global, donde “Entrada” es la entrada de permeado de AnMBR a la celda 1 y “Diluido” y “Concentrado” son las concentraciones de las respectivas corrientes a la salida de la celda 2.

Tabla 6.5. *Concentraciones en las corrientes de entrada, la corriente diluida y la corriente concentrada para la configuración de celdas en serie para el cumplimiento de los límites de vertido.*

	Concentración (mg/L)						
	Entrada			Diluido		Concentrado	
N-NH ₄	50,12	±	0,80	1,40	±	0,90	341,85
P-PO ₄	7,30	±	0,04	0,73	±	0,14	39,96
S-SO ₄	107,74	±	5,68	5,26	±	1,50	1060,50
Mg	49,23	±	1,12	1,89	±	0,71	337,96
Ca	171,47	±	0,81	2,19	±	1,55	1307,44
K	19,02	±	0,19	0,44	±	0,14	134,98
Cl	282,02	±	15,03	17,08	±	6,50	3912,30
Na	144,22	±	0,63	6,15	±	2,61	912,15

En general, se puede ver como gracias a la configuración de celdas en serie se alcanzaron los límites de vertido más restrictivos (zona sensible) establecidos en la Directiva 91/271/CEE en la corriente diluida (o corriente tratada) tanto para el amonio como para el fosfato, cumpliendo con el objetivo principal de este ensayo y de la presente tesis doctoral.

Como se discutió en el capítulo 5, la consecución de los límites de vertido en la corriente diluida, para unas condiciones de operación dadas, no se alcanza debido a la realización de un elevado número de ciclos, sino a la duración de estos. En este ensayo, se llevó a cabo un número limitado de ciclos, pues el objetivo, precisamente, fue el cumplimiento de los límites de vertido en la corriente diluida. Esto último se reflejó en los bajos valores de concentración obtenidos en la corriente concentrada en comparación con experimentos anteriores, ya que estas concentraciones dependen de los tiempos totales de operación.

En la Figura 6.5 se muestran los factores de dilución (F_D) y de concentración (F_C) (a), así como las eficacias globales de eliminación y de recuperación (b). Con respecto a los F_D , se obtuvieron valores dispares para los diferentes iones, pues dependen notablemente de la concentración de entrada. El calcio es el catión que experimentó mayor eliminación en la corriente diluida con un valor de reducción de 78,2 veces el valor de entrada. Esto se relacionó con su mayor concentración en la corriente de entrada al proceso de ED y con que es el catión que, por lo general, presentó mayores facilidades para migrar a través de las CEM gracias a su mayor carga y a su menor radio hidratado (velocidad de migración: $1,01 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, ver Anexo I: Cálculo de las velocidades de migración de las diferentes especies iónicas).

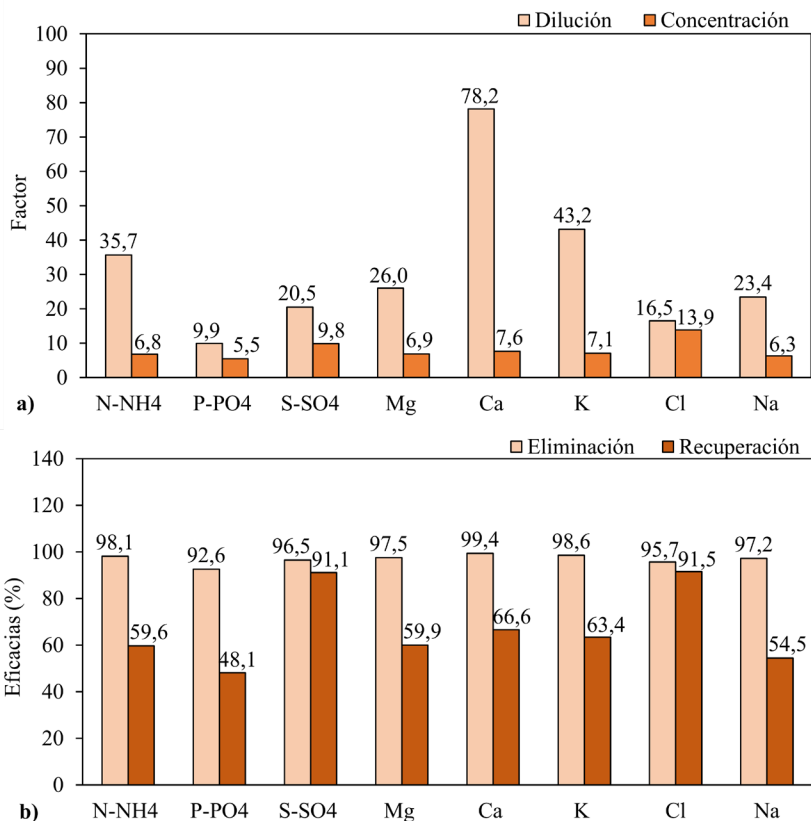


Figura 6.5. Configuración de celdas en serie para el cumplimiento de los límites de vertido: factores de concentración y dilución y eficacias de recuperación y eliminación de los iones involucrados en el proceso.

El resto de los iones presentaron F_D menores, con valores de 35,7 para el amonio, 43,2 para el potasio y valores entre 20 y 26 veces la corriente de entrada para el sulfato, magnesio y sodio, respectivamente. El cloruro presentó un F_D 16,5 veces la concentración de entrada y, por último, el fosfato presentó

los valores más bajos con un F_D de 9,9. En el caso concreto del amonio y del magnesio, ambos iones presentaron concentraciones iniciales y finales similares, pero el amonio presentó en promedio velocidades de migración de $0,58 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ mientras que el magnesio presentó valores de $0,22 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, lo que explica el menor F_D obtenido para este último.

Resulta complicado encontrar una explicación general a la variabilidad en dichos factores, teniendo en cuenta, por un lado, la fuerte dependencia de este parámetro con las concentraciones de entrada y, por el otro, la variación de la velocidad de migración que depende a su vez de las concentraciones iniciales y finales del compartimento concentrado y de los radios hidratados de los iones. Con respecto a las eficacias globales de eliminación, se obtuvieron valores prometedores en todos los casos pues fueron superiores al 90%, evidenciando la notable mejora de la eliminación de los iones en la corriente tratada con respecto a experimentos anteriores (ver capítulos 4 y 5).

Por otro lado, se observaron F_C por debajo de 10, esto es, la concentración de entrada se aumentó en menos de 10 veces para los diferentes iones, asociado al menor número de ciclos realizados, dado que la obtención de concentraciones elevadas en la corriente concentrada no fue el objetivo de este ensayo. En cuanto a las eficacias globales de recuperación, se obtuvieron valores en torno al 60% para los cationes. Sin embargo, el fosfato presentó los menores valores de recuperación, lo que se relacionó con la retención de este ion por parte de las membranas AEM. Por último, el sulfato presentó las mayores eficacias, como ocurrió en el resto de los ensayos realizados hasta el momento y como ocurrió también, en el análisis de cada una de las celdas por separado (apartados 6.1.1 y 6.1.2), asociado, por una parte, a las mayores

velocidades de migración de este ion y por la otra, a la transferencia de sulfato del electrolito a la corriente concentrada. La mayor recuperación del cloruro se atribuyó a la adición de HCl en el compartimento concentrado para la acidificación del mismo, que aumentó la concentración inicial de este elemento favoreciendo su transferencia a dicho compartimento.

En la Tabla 6.6, se pueden consultar los balances de materia en estado estacionario realizados al sistema para cada una de las corrientes de salida del proceso.

Tabla 6.6. *Balances de materia para la configuración de celdas en serie: ensayo global.*

Balances (%)				
	Diluido	Concentrado	Electrolito	Error
N-NH ₄	2,35	62,27	19,48	15,90
P-PO ₄	7,86	49,68	0,03	42,44
S-SO ₄	2,48	58,55	35,40	3,56
Mg	3,32	62,19	6,07	28,41
Ca	1,28	69,28	6,75	22,70
K	2,04	65,85	16,39	15,72
Cl	3,56	91,76	1,00	3,68
Na	3,66	57,22	14,54	24,57

En primer lugar, se han de destacar los errores significativamente elevados para prácticamente todos los iones, achacados principalmente al cambio de celda de una etapa a la otra y a la limpieza de las membranas de la celda 1, necesaria para poner en marcha la celda 2 en modo potenciostático. Además, en el caso del fosfato – que presentó el mayor error – se ha de tener en cuenta también la

retención de éste por parte de las AEM, tal y como se comentó en el apartado 4.6, explicando el mayor error registrado.

Por otro lado, el porcentaje de gramos que quedaron en la corriente diluida tras finalizar el proceso (Tabla 6.6) fue notablemente bajo en comparación con los experimentos hasta ahora realizados (capítulos 4 y 5), demostrando que la combinación de dos celdas en serie operando la primera en modo galvanostático y la segunda en modo potencioestático, aumentó la $\eta_{\text{eliminación}}$ llegando a cumplir los límites de vertido (Directiva 91/271/CEE)⁷.

En la corriente concentrada se observan porcentajes en torno al 60% para la mayoría de los casos, destacando el elevado porcentaje del ion cloruro (91,76%) – asociado a su mayor velocidad de migración y a la adición de HCl para la acidificación de dicha corriente – y el menor porcentaje del fosfato (49,68%) – achacado a la retención de este elemento por parte de las AEM –.

En la corriente de electrolito destacan los porcentajes relativos al amonio, potasio y sodio (19,48%, 16,39% y 14,54%, respectivamente) más elevados que los del resto de cationes, lo que parece demostrar una mayor afinidad de los cationes monovalentes por migrar al electrolito. El elevado porcentaje del sulfato en el electrolito es debido a la composición de la propia disolución electrolítica.

Para finalizar con el análisis del funcionamiento de la configuración de celdas en serie, en la Figura 6.6 se presentan los consumos energéticos obtenidos tanto

⁷ 15 mg/L de N y 2 mg/L de P para poblaciones entre 10.000 h.e y 100.000 h.e.

10 mg/L de N y 1 mg/L de P para poblaciones de más de 100.000 h.e.

para el proceso global como para cada una de las etapas. Los consumos energéticos se han expresado tanto por volumen de permeado del AnMBR tratado, como por kilogramo de N-NH₄ y P-PO₄ recuperado y eliminado.

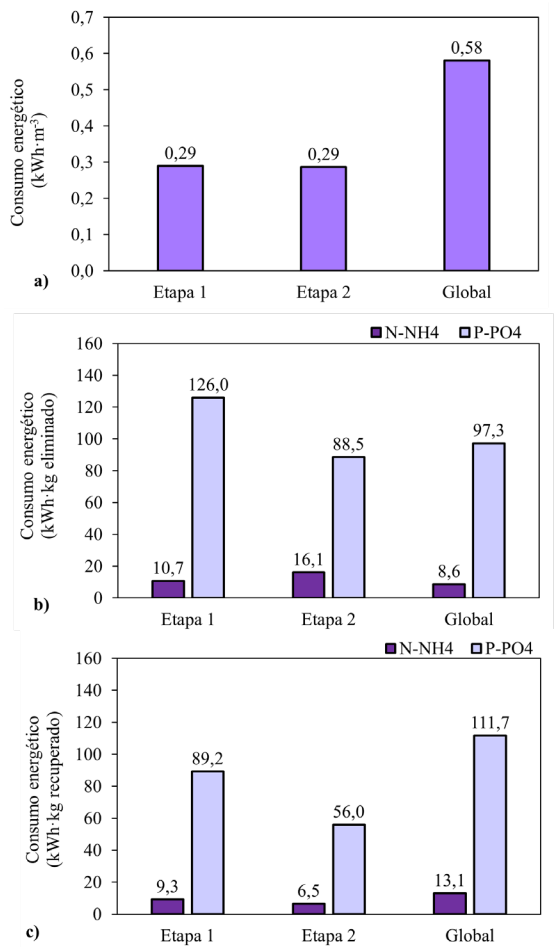


Figura 6.6. Configuración de celdas en serie: consumos energéticos.

Para el proceso global se obtuvo un consumo energético de $0,58 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ tratado, siendo los consumos por volumen tratado para cada etapa iguales ($0,29 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$). El consumo global obtenido operando con dos celdas en serie fue mayor que los consumos presentados en el capítulo 4 ($0,24 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$), teniendo en cuenta que en el capítulo 4 se utilizaron los mismos parámetros de operación aplicados en el presente ensayo, se trabajó en una sola etapa y no se produjo precipitación del CaSO_4 , debido como en este caso, al menor número de ciclos realizados. No obstante, en el capítulo 4, las concentraciones obtenidas en la corriente diluida para el amonio y el fosfato quedaron lejos de los límites de vertido establecidos por la Directiva 91/271/CEE, siendo estos $8,41 \text{ mg N-NH}_4/\text{L}$ y $2,18 \text{ mg P-PO}_4/\text{L}$. Además, el valor del consumo de cada una de las etapas del presente ensayo, sí que fue similar al obtenido en los ensayos del capítulo 4. En la bibliografía, se encontraron valores de $0,53\text{-}0,58 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ para una planta de ED a escala industrial para el tratamiento de aguas salobres operada en serie con 576 pilas de 600 pares de celda cada una [93], lo que sitúa al ensayo actual dentro de los rangos normales de trabajo teniendo en cuenta, además, que se trata de un proceso a escala laboratorio, que podría ser optimizado operando con un número de pares de celda mayor o con una mayor área de membrana [94,95].

El consumo energético por kilogramo de amonio y fosfato eliminado para el proceso global presentó valores de $8,6 \text{ kWh}\cdot\text{kg N-NH}_4^{-1}$ y $97,3 \text{ kWh}\cdot\text{kg P-PO}_4^{-1}$, siendo estos valores menores que los observados en cada una de las etapas del proceso, dada la mayor cantidad de amonio y fosfato eliminados en la totalidad del mismo.

Por último, el consumo energético asociado a la recuperación presentó valores similares a los obtenidos en el capítulo 5 para el amonio ($13,1 \text{ kWh} \cdot \text{kgN-NH}_{4.1}$) y disminuyeron para el fosfato ($111,7 \text{ kWh} \cdot \text{kgP-PO}_4^{-1}$). Concretamente la recuperación de amonio presentó valores por debajo de los consumos obtenidos en el proceso industrial Haber-Bosch ($19,3 \text{ kWh} \cdot \text{kg N}^{-1}$) [84]. Por otro lado, Mohammadi et al. [96] obtuvieron consumos de $19,22 \text{ kWh} \cdot \text{kg N}^{-1}$ para la recuperación de nitratos de las aguas residuales mediante la operación de un stack con 10 pares de celda y área unitaria de membrana de 64 cm^2 – mismas características que el stack utilizado en este ensayo – en un proceso multietapa.

Así, la aplicación de un proceso de ED con una configuración de dos celdas en serie, trabajando en la primera en modo galvanostático y en la segunda en modo potencioestático, permitió obtener valores de **1,40 mg N-NH₄/L** y **0,73 mg P-PO₄/L** con consumos energéticos asociados a la reducción de las concentraciones en el compartimento diluido de $8,6 \text{ kWh} \cdot \text{kg N-NH}_4^{-1}$ y $97,3 \text{ kWh} \cdot \text{kg P-PO}_4^{-1}$. Con esto, se demostró la viabilidad de este proceso para tratar el efluente de un reactor AnMBR alcanzando concentraciones de salida por debajo de los requisitos de vertido establecidos en la Directiva 91/271/CEE.

6.2. Eliminación del calcio a partir de un pretratamiento con resinas de intercambio catiónico.

La primera de las soluciones propuestas para la obtención de concentraciones de N y P óptimas para los procesos de recuperación posteriores fue el pretratamiento del permeado del AnMBR con resinas de intercambio catiónico seguido de un proceso de ED convencional (celda 64-002). Estas resinas fueron capaces de intercambiar los iones calcio por iones sodio, dando lugar a un efluente que pasó de una concentración promedio de 160 mg/L de calcio a un valor de 23 mg/L.

Este ensayo se planificó inicialmente para llevar a cabo la combinación del pretratamiento con resinas de intercambio catiónico con la operación de celdas en serie explicada en el apartado anterior (6.1). Para ello, se planteó una primera etapa operando la celda en modo galvanostático, tratando el permeado del AnMBR pretratado mediante resinas, hasta disminuir la conductividad a valores promedio de 1 mS/cm; y una segunda etapa en modo potencioestático, donde las corrientes diluido y concentrado de entrada a la celda fueran las corrientes de salida de la etapa anterior. No obstante, durante la ejecución de la segunda etapa del proceso, las membranas de intercambio iónico perdieron su capacidad de intercambio (fin del ciclo de vida de estas) y no se pudo seguir operando con ellas. En el Anexo III: Ensuciamiento de las membranas de intercambio iónico., se muestran las imágenes – obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) – de las membranas aniónicas y catiónicas donde se pueden ver precipitados que podrían haber influido en el final de vida de las membranas. Cuando se tuvieron membranas nuevas para reanudar el

proceso, el agua acumulada de la primera celda mostró concentraciones significativamente diferentes a las iniciales, asociadas a precipitaciones e incluso a actividad biológica durante el periodo de almacenamiento, lo que impidió retomar el experimento siendo necesario iniciar uno nuevo desde el principio. En este punto, la planta AnMBR sufrió un fallo técnico que la mantuvo parada en torno a 2 meses, imposibilitando la repetición de este ensayo en la presente tesis doctoral.

A continuación, se presentan los resultados experimentales obtenidos en la primera etapa del ensayo y una estimación de los resultados que podrían haberse obtenido si se hubiera llevado a cabo la segunda etapa.

6.2.1. Efluente con bajas concentraciones de calcio: operación en modo galvanostático.

El efluente del AnMBR, previamente tratado con resinas de intercambio catiónico, experimentó una notable disminución en la concentración de calcio a la entrada del proceso de ED. En la Tabla 6.7 se detallan las concentraciones tanto para la corriente de entrada como para las corrientes de salida (diluida y concentrada). Los valores iniciales de calcio fueron de 23,03 mg Ca/L. Como resultado de la reducción de calcio, se observaron concentraciones de sodio significativamente elevadas en la corriente de entrada que alcanzaron los 360,76 mg Na/L, valores tres veces superiores a los de ensayos anteriores en los que se presentaron valores promedio de 126,77 mg Na/L. El aumento de sodio se debió a la liberación de este elemento por parte de la resina, pero no se detectaron cambios significativos en la interacción de los iones durante el proceso relacionados con este aumento.

Tabla 6.7. Concentraciones en las corrientes de entrada, la corriente diluida y la corriente concentrada para la etapa operando en modo galvanostático del ensayo con pretratamiento mediante resinas de intercambio catiónico.

	Concentraciones (mg/L)						
	Entrada			Diluido			Concentrado
N-NH ₄	52,10	±	2,29	18,87	±	4,88	1232,61
P-PO ₄	9,98	±	0,30	5,00	±	0,99	135,49
S-SO ₄	93,00	±	1,46	39,59	±	11,25	2650,39
Mg	21,58	±	1,47	9,76	±	2,79	374,48
Ca	23,03	±	1,70	9,98	±	4,35	459,34
K	18,72	±	0,40	6,98	±	1,76	422,17
Cl	199,77	±	4,03	136,90	±	37,62	11462,00
Na	360,76	±	3,51	175,44	±	36,22	6218,61

La disminución en las concentraciones de calcio permitió prolongar el proceso el tiempo necesario para alcanzar las concentraciones objetivo de amonio y fosfato (500 mg N-NH₄/L y 60 mg P-PO₄/L) sin que se produjera la precipitación de CaSO₄·2H₂O. Así, en la primera etapa del ensayo (celda 64-002 operando en modo galvanostático) se alcanzaron concentraciones de **1232,61 mg N-NH₄/L y 135,49 mg P-PO₄/L**, demostrando que la combinación de un pretratamiento con resinas de intercambio catiónico junto con el proceso de ED convencional es una solución prometedora en términos de concentración.

A pesar de las elevadas concentraciones de sulfato alcanzadas en la corriente concentrada (2650,39 mg S-SO₄/L), las concentraciones de calcio fueron considerablemente bajas (459,34 mg Ca/L) en comparación con ensayos anteriores – con valores alrededor de 2000 mg Ca/L en el capítulo 5 – evitando

la precipitación de sulfato cálcico. En la corriente diluida se observaron valores significativamente elevados, asociados a la reducción de la conductividad de esta corriente solo a 1 mS/cm en la primera etapa del proceso.

En la Figura 6.7 se muestra la evolución del voltaje con el tiempo y las conductividades de las corrientes diluida y concentrada. Se presenta un proceso estable con una duración de 668 minutos y 43 ciclos de trabajo realizados con una duración aproximada de 15,5 minutos cada ciclo (asociando la menor duración de los ciclos a la reducción de la conductividad en la corriente concentrada hasta 1 mS/cm).

Los consumos energéticos fueron de 0,62 kWh·m⁻³ tratado y 26,3 kWh y 239,5 kWh por kilogramo de N-NH₄ y P-PO₄ recuperados, respectivamente. Estos consumos fueron mayores a los obtenidos en ensayos anteriores, lo que se asoció al estado de las membranas que, como se comentó en la introducción de este apartado, dejaron de funcionar tras la finalización de este experimento y mostraron, en el análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM), precipitados en la superficie de estas. Esto influyó directamente sobre la resistencia del sistema, incrementándola, y aumentando así, el consumo energético del proceso. Además, se observó que el efluente del AnMBR, tras el tratamiento con las resinas de intercambio catiónico, mostró un aspecto diferente al habitual, colmatando los filtros de entrada al *stack* e influenciado también sobre el estado de las membranas, lo que se asoció a un fenómeno de *fouling*. Todo ello pudo intervenir en el aumento del consumo energético del proceso. En el Anexo III se presentan las imágenes de las membranas obtenidas por TEM que muestran precipitados y restos de materia

orgánica confirmando los fenómenos de *scaling* y *fouling* que se asociaron con el deterioro de las membranas.

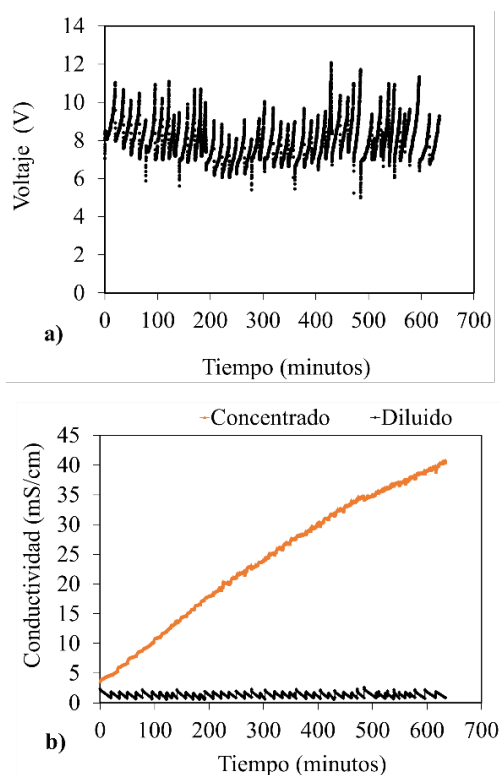


Figura 6.7. Pretratamiento con resinas de intercambio catiónico. Evolución del voltaje (a) y de la conductividad de la corriente diluida y concentrada (b).

En la Figura 6.8 se muestran los factores de dilución (F_D) y de concentración (F_C) (a) así como las eficacias de eliminación ($\eta_{\text{eliminación}}$) y las eficacias de recuperación ($\eta_{\text{recuperación}}$) (b) para los diferentes iones.

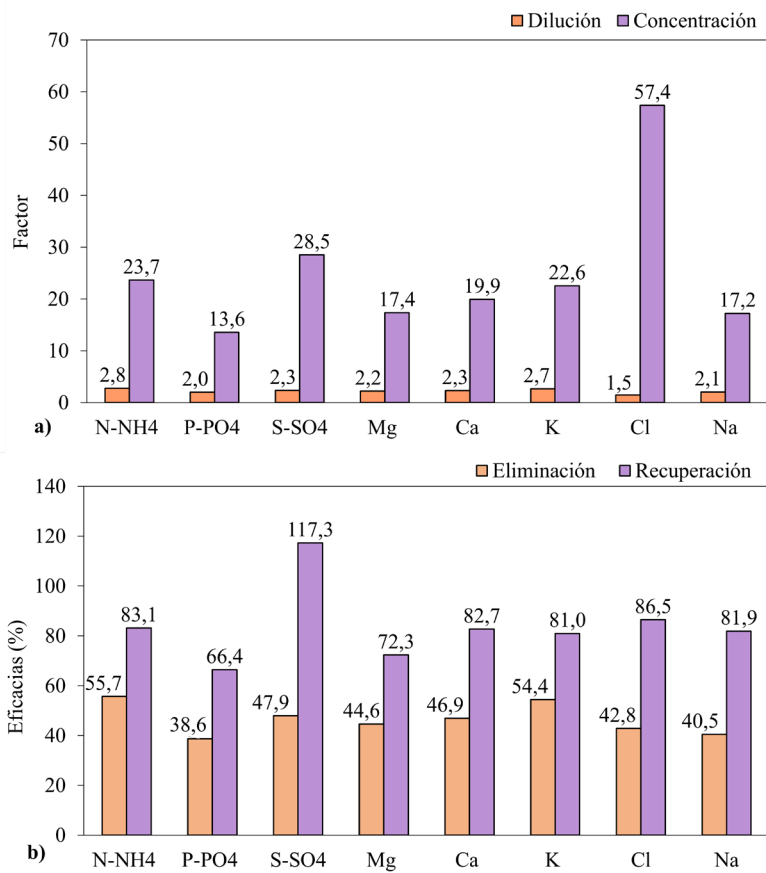


Figura 6.8. Pretratamiento del permeado del AnMBR con resinas de intercambio catiónico: factores de concentración y dilución (a) y eficacias de recuperación y eliminación (b) de los iones involucrados en el proceso.

Los F_D mostraron todos valores en torno a 2, lo que quiere decir que la concentración de entrada se redujo a la mitad para cada uno de los iones, aproximadamente, coincidiendo de la misma forma que se explicó en el

apartado 6.1 con la reducción a la mitad de la conductividad de partida (de 2 mS/cm a 1 mS/cm aproximadamente). Análogamente, las $\eta_{\text{eliminación}}$ (Figura 6.8b) mostraron valores en torno al 50% lo que indica también la reducción de la corriente diluida a la mitad con respecto a la corriente de entrada (excepto el fosfato que presentó eficacias ligeramente menores que el resto de los iones).

Prestando mayor atención a los parámetros de concentración/recuperación, dado el objetivo principal de este ensayo, se puede decir que se obtuvieron valores de los F_C significativamente elevados comparados con cualquier ensayo de larga duración realizado anteriormente (ver capítulo 5), lo que llevó a alcanzar las concentraciones deseadas para $N-NH_4$ y $P-PO_4$ siendo estas, 1232,61 mg $N-NH_4/L$ y 135,49 mg $P-PO_4/L$. Esto se atribuyó a los mayores tiempos de operación (668 minutos) que se tradujeron en un total de 43 ciclos de trabajo. Esto es un volumen de 71 L, considerablemente mayor al de otros experimentos (3,5 veces mayor) y, por lo tanto, una mayor cantidad de gramos introducidos en el sistema.

De los gramos de cada ion introducidos en el sistema se recuperaron ($\eta_{\text{recuperación}}$) en torno al 80% en todos los casos, a excepción del fosfato que presentó valores del 66,4% y el sulfato con valores por encima del 100%, demostrando la viabilidad de operación del proceso tras el pretratamiento con resinas de intercambio catiónico. Los menores valores del fosfato se asociaron, como se ha venido haciendo en el resto de los experimentos, a la retención de este por parte de las AEM. En el caso del sulfato, el mayor valor de este se relacionó con su transferencia desde el electrolito al compartimento concentrado.

En la Tabla 6.8 se muestra, en porcentaje, la distribución de las corrientes de salida del sistema calculadas mediante los balances de materia en estado estacionario para cada uno de los iones. Destacan, en general, los elevados porcentajes obtenidos en la corriente diluida, que como se ha comentado anteriormente, se asociaron a la conductividad residual de dicha corriente (1 mS/cm) que se fijó para trabajar en la primera celda en modo galvanostático. En la corriente concentrada se obtuvieron porcentajes en torno al 40%-50% para todos los iones y del 27% para el fosfato. Es decir, solo con el 47,42% del amonio recuperado en la corriente concentrada y el 27,24% del fosfato se alcanzaron concentraciones por encima de las deseadas.

Tabla 6.8. *Balances de materia para el ensayo con pretratamiento con resinas de intercambio catiónico.*

	Balances (%)			
	Diluido	Concentrado	Electrolito	Error
N-NH ₄	44,06	47,42	4,96	3,56
P-PO ₄	60,97	27,24	0,00	11,79
S-SO ₄	44,00	48,51	18,72	-11,23
Mg	55,02	33,71	5,61	5,66
Ca	52,73	40,10	8,35	-1,18
K	45,35	45,22	4,77	4,66
Cl	40,60	55,96	0,68	2,76
Na	59,16	34,56	4,44	1,84

La corriente de electrolito presentó valores por debajo del 10% en todos los casos, a excepción del sulfato, este último, asociado a la composición del propio electrolito.

Los menores porcentajes en la corriente de electrolito corroboraron las mayores recuperaciones de este ensayo, estando la mayoría de los iones en el

compartimento diluido – debido a la consigna de conductividad establecida para la etapa en modo galvanostático – y en el compartimento concentrado.

Con respecto a los porcentajes de error resultantes del balance, el 11,79 % del error observado para el fosfato (asociado a la retención por parte de las AEM) fue menor que en los ensayos de los capítulos 4 y 5 (~ 20%), lo cual se atribuyó a una estabilización definitiva de la membrana, dados los mayores tiempos de operación aplicados. Por último, los porcentajes de error negativos del sulfato resultantes del balance de materia explican las $\eta_{\text{recuperación}}$ superiores al 100%, asociadas a la transferencia de sulfato desde el electrolito al compartimento concentrado.

6.2.2. Estimación del proceso global si se hubiera realizado la segunda etapa operando en modo potencioestático.

Dados los prometedores resultados obtenidos gracias a la reducción del calcio a la entrada del sistema de ED – operando la celda 64-002 en modo galvanostático – se realizó una estimación de las concentraciones que se habrían alcanzado en caso de haber podido tratar la salida diluida de esta primera etapa, en una segunda etapa operando en modo potencioestático. Para ello, se utilizaron las $\eta_{\text{eliminación}}$ y $\eta_{\text{recuperación}}$ calculadas en el apartado 6.1.2 (Figura 6.4) y se aplicaron sobre los valores obtenidos para las corrientes de salida (diluido y concentrado) del apartado anterior (Tabla 6.7. Concentraciones en las corrientes de entrada, la corriente diluida y la corriente concentrada para la etapa operando en modo galvanostático del ensayo con pretratamiento mediante resinas de intercambio catiónico.

En la Tabla 6.9 se presentan las concentraciones estimadas para el conjunto del proceso (etapa operando en modo galvanostático más etapa operando en modo potencioestático).

Tabla 6.9. *Estimación de las concentraciones de salida que se habrían obtenido en caso de haber aplicado una segunda etapa.*

	Concentraciones (mg/L)				
	Entrada		Diluido		Concentrado
N-NH ₄	52,10	±	2,29	1,58	1647
P-PO ₄	9,98	±	0,30	0,91	295
S-SO ₄	93,00	±	1,46	6,82	5052
Mg	21,58	±	1,47	0,72	804
Ca	23,03	±	1,70	0,34	921
K	18,72	±	0,40	0,43	683
Cl	199,77	±	4,03	17,71	20185
Na	360,76	±	3,51	13,58	10591

Las estimaciones realizadas muestran resultados interesantes en cuanto a la corriente concentrada, aumentando aún más las concentraciones de amonio y fosfato obtenidas, teniendo en cuenta que ya se superaban, de manera significativa, los valores objetivo en la primera etapa con concentraciones de 1232,61 mg N-NH₄/L y 135,49 mg P-PO₄/L. Por otro lado, mediante dichas estimaciones se obtuvieron también concentraciones en la corriente diluida por debajo de los valores límite que dicta la Directiva 91/271/CEE. Destacar que los valores de la corriente diluida no presentan las desviaciones típicas asociadas como en el resto de las tablas de este trabajo, pues se trata de estimaciones obtenidas sobre valores puntuales.

Se estimaron también los consumos energéticos a partir de la energía consumida en un ciclo de trabajo operando en modo potencioestático en el ensayo con configuraciones de celdas en serie del apartado 6.1 (ver Figura 6.6). El consumo por ciclo para dicho ensayo fue de $5 \cdot 10^{-4}$ kWh por ciclo. Teniendo en cuenta el número de ciclos realizados en la primera etapa del presente ensayo (43), se estimó un consumo energético total para la segunda etapa de 0,023 kWh. Y, por último, teniendo en cuenta el volumen tratado (71 litros) se estimó un valor de $0,32 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ tratado, que junto con el consumo real obtenido para la primera etapa ($0,62 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$) se traducen en un consumo global estimado de $0,94 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$. El consumo energético global calculado en este ensayo es significativamente mayor al descrito en el ensayo del apartado 6.1, lo cual se puede atribuir al *scaling* y *fouling* encontrado en las membranas de intercambio iónico (Anexo III: Ensuciamiento de las membranas de intercambio iónico..

Evidentemente, los resultados mostrados en la Tabla 6.9 son únicamente una estimación y no se pueden sacar conclusiones definitivas de ellos. Sin embargo, los valores obtenidos arrojan luz sobre la problemática planteada hasta el momento. Por un lado, debido a que, reduciendo el calcio a la entrada del proceso de ED se lograron alcanzar, en una sola etapa, concentraciones muy superiores a las concentraciones planteadas como objetivo ($\text{N-NH}_4 > 500 \text{ mg/L}$ y $\text{P-PO}_4 > 60 \text{ mg/L}$). Además, la realización de una segunda etapa trabajando en modo potencioestático solo podría traducirse, para la corriente concentrada, en un aumento de los valores ya alcanzados. Por otro lado, en el apartado 6.1 se comprobó que la adición de celdas en serie combinadas con la operación en modo potencioestático incrementó las eficacias de eliminación del compartimento diluido. Teniendo en cuenta las

variabilidades del agua residual tratada y que los parámetros de operación utilizados fueron siempre los mismos, no tendría por qué haber una variación muy significativa entre los resultados estimados y los reales. A pesar de que los consumos energéticos estimados fueron elevados con respecto a los obtenidos en ensayos anteriores – asociados al deterioro de las membranas de intercambio iónico –, los resultados logrados en la corriente concentrada y diluida invitan a seguir trabajando en esta línea para una mayor optimización del proceso.

6.3. Electrodialisis para la separación selectiva de iones en diferentes corrientes producto: celda 64-004.

Con el objetivo de alcanzar las concentraciones óptimas para posteriores procesos de recuperación en la corriente concentrada, se llevó a cabo, como segunda alternativa, un proceso de ED selectiva que permitiera la separación de los cationes divalentes (especialmente el calcio) de los aniones (concretamente del SO_4^{2-}). Este proceso se llevó a cabo en la celda 64-004 (ver apartado 0, capítulo 3) y se incorporaron al montaje membranas catiónicas selectivas MVK (apartado 3.2.3). Se ha de destacar que en este experimento no se adicionó HCl al compartimento concentrado para el mantenimiento del pH, dada la esperada separación de los iones susceptibles de precipitación. En la Tabla 6.10 se muestran las concentraciones de entrada y de salida del proceso de electrodialisis en cuestión, que incluye la corriente de producto catiónico (corriente concentrada en cationes divalentes).

El proceso tuvo una duración total de 750 minutos (12,5 horas) con ciclos de trabajo que se prolongaron 40 minutos por ciclo en promedio, con un total de 20 ciclos realizados. Sin embargo, transcurrido este tiempo se produjo nuevamente la precipitación del sulfato cálcico ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) debido a las elevadas concentraciones de calcio y sulfato presentes en la corriente concentrada, que superaron el límite de solubilidad de la sal (2400 mg/L) [89,90]. Es importante señalar que el valor de S- SO_4 de la Tabla 6.10 se expresó en términos de azufre; cuando este es expresado en términos del ion sulfato, la concentración es de 5806,51 mg SO_4^{2-} /L, superando significativamente el límite de solubilidad.

No obstante, se alcanzaron los objetivos de concentración planteados en la corriente concentrada ($\text{N-NH}_4 > 500 \text{ mg/L}$ y $\text{P-PO}_4 > 60 \text{ mg/L}$) así como los límites de vertido que establece la Directiva 91/271/CEE⁸ para zonas sensibles; los más restrictivos para el nitrógeno ($<10 \text{ mg N/L}$) y los menos restrictivos para el P ($< 2 \text{ mg P/L}$).

Así, en la corriente diluida se alcanzaron concentraciones muy prometedoras, con **0,63 mg N-NH₄/L y 1,29 mg P-PO₄/L**. El resto de los iones mostraron también valores significativamente bajos en comparación con ensayos realizados en una sola etapa (ver capítulo 5).

Tabla 6.10. *Concentraciones en las corrientes de entrada, la corriente diluida y la corriente concentrada para el ensayo empleando ED selectiva.*

	Concentraciones (mg/L)						
	Entrada			Diluido		Concentrado	Producto catiónico
N-NH ₄	47,76	±	1,79	0,63	±	0,13	587,36
P-PO ₄	9,17	±	1,63	1,29	±	0,32	80,36
S-SO ₄	112,83	±	5,93	2,51	±	1,56	1938,22
Mg	45,98	±	0,69	2,06	±	1,02	502,61
Ca	179,42	±	1,04	6,50	±	4,64	2406,04
K	13,81	±	1,00	0,51	±	0,11	202,42
Cl	347,66	±	60,25	19,69	±	9,66	6426,73
Na	150,70	±	11,36	18,35	±	9,53	2355,93

En la corriente concentrada, se lograron concentraciones de **587,36 mg/L y 80,36 mg/L para N-NH₄ y P-PO₄**, respectivamente. Estas concentraciones se

⁸ 15 mg/L de N y 2 mg/L de P para poblaciones entre 10.000 h.e y 100.000 h.e.

10 mg/L de N y 1 mg/L de P para poblaciones de más de 100.000 h.e.

consideran adecuadas para los procesos subsiguientes de recuperación, aunque ligeramente cercanas a los mínimos requeridos (500 mg N/L y 60 mg P/L).

En el ensayo con resinas de intercambio iónico (apartado 6.2.1), se obtuvieron valores notablemente superiores en la etapa en la que se operó en modo galvanostático (1232,61 mg N-NH₄/L y 135,49 mg P-PO₄/L) a pesar de diluir solo hasta 1 mS/cm. En el actual ensayo, la precipitación de sulfato cálcico en la corriente concentrada impidió la consecución de concentraciones superiores, ya que se realizaron 20 ciclos de trabajo frente a los 43 realizados en el ensayo del apartado 6.2.1.

Por otro lado, la composición inicial de la corriente de producto catiónico fue de 0,025 M de NaCl, lo que se traduce en una concentración inicial de 570 mg/L y 886 mg/L para sodio y cloruro, respectivamente. Se puede ver como el sodio migró desde el producto catiónico a la corriente concentrada – pues la concentración de este descendió a 152,32 mg /L – mientras que el cloruro incrementó hasta los 2226,95 mg/L, recibiendo iones cloruro desde la corriente concentrada.

Las concentraciones de calcio y magnesio en la corriente de producto catiónico fueron de 523,33 mg/L y 267,91 mg/L, respectivamente, notablemente más bajas que las obtenidas en la corriente concentrada, especialmente para el calcio. Este fenómeno se atribuyó a una baja selectividad de la membrana MVK, la cual debería haber rechazado de manera más efectiva el paso de cationes divalentes [91,97] (ver Figura 3.8). Sin embargo, permitió su paso, conduciendo a elevadas concentraciones en la corriente concentrada, donde, finalmente, se produjo la precipitación del sulfato cálcico. Es relevante

destacar que la concentración de fosfato en el producto catiónico fue de 0 mg/L mientras que la de sulfato fue de 23,55 gramos, indicando la migración de este ion desde la corriente de electrolito.

En la Figura 6.9 se presentan los factores de dilución (F_D) y de concentración (F_C) (a) y las eficacias de eliminación ($\eta_{\text{eliminación}}$) y recuperación ($\eta_{\text{recuperación}}$) (b). Los F_D fueron considerablemente elevados para el amonio con un valor de 75,5, lo que se atribuyó a las bajas concentraciones alcanzadas en la corriente diluida – más que en ningún otro experimento – para valores de partida similares al resto al resto de experimentos ($\sim 50 \text{ mg N-NH}_4/\text{L}$). El mayor F_D para el amonio se asoció a la eliminación de otros iones competidos como son el calcio y el magnesio. Para el resto de los iones, se obtuvieron valores del F_D entre 20 y 30, a excepción del sulfato que obtuvo valores de 44,9 que se atribuyeron a las elevadas concentraciones finales alcanzadas. Los iones fosfato y sodio, nuevamente, mostraron los valores más bajos para este parámetro (7,1 y 8,2, respectivamente).

Las $\eta_{\text{eliminación}}$ mostraron valores por encima del 90% en todos los casos, a excepción del fosfato y el sodio, para los que se obtuvieron, aun así, valores por encima del 80%. Las elevadas $\eta_{\text{eliminación}}$ fueron realmente prometedoras teniendo en cuenta que fue la primera vez que se alcanzaron dichos valores para el proceso de ED en una sola etapa, probablemente asociado a la mayor duración de los ciclos de trabajo, ya que la corriente de entrada no presentó cambios significativos con respecto a experimentos anteriores. En el caso del proceso de ED estudiado en el apartado 6.1 del presente capítulo, se obtuvieron valores de $\eta_{\text{eliminación}}$ por encima del 90% para todos los iones, pero fue necesaria la operación de dos celdas en serie para alcanzarlos.

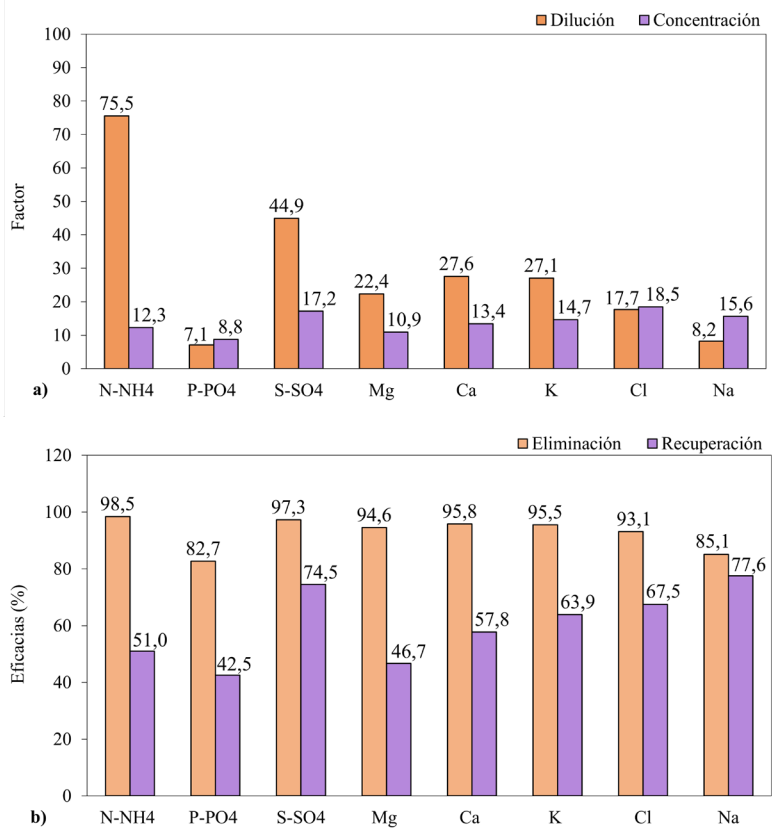


Figura 6.9. *Proceso de selectrodialisis: factores de dilución y concentración (a) y eficacias de eliminación y recuperación (b) para todos los iones involucrados en el proceso.*

En el caso de los F_C se obtuvieron valores promedio de 15 para todos los iones excepto para el fosfato y el magnesio que mostraron valores de 8,8 y de 10,9, respectivamente. Estos últimos mostraron valores próximos pues partieron de concentraciones similares y alcanzaron concentraciones finales parecidas. Los

valores del F_C fueron, en general, mayores que en el resto de los experimentos prolongados en el tiempo que partieron también de concentraciones de calcio elevadas en la corriente de entrada (ver capítulo 5).

Por otro lado, las $\eta_{\text{recuperación}}$ mostraron valores en torno al 50% para el amonio, alrededor del 60% para el potasio y el cloruro y cercanas al 40% para el fosfato, este último valor asociado a la retención de fosfato por parte de las AEM. El sodio y el sulfato presentaron las mayores $\eta_{\text{recuperación}}$, alrededor del 75%. En el caso del sodio, los elevados valores de recuperación se asociaron a la transferencia de estos iones desde el producto catiónico hasta el compartimento concentrado. Por último, se calcularon también las eficacias de recuperación para el producto catiónico (Figura 6.10). Estas eficacias mostraron que, de todos los gramos de magnesio y calcio disponibles (los que migraron desde el compartimento diluido), solo el 27,6% y el 13,7%, respectivamente, terminaron en el compartimento de producto catiónico.

Sin embargo, como se mostró en la Figura 6.9, el 46,7% y el 57,8% del magnesio y calcio respectivamente, terminó en el compartimento concentrado, demostrando, nuevamente, la baja selectividad de las membranas MVK utilizadas y la necesidad, por tanto, de la búsqueda de membranas alternativas que presenten mayor selectividad a los iones monovalentes.

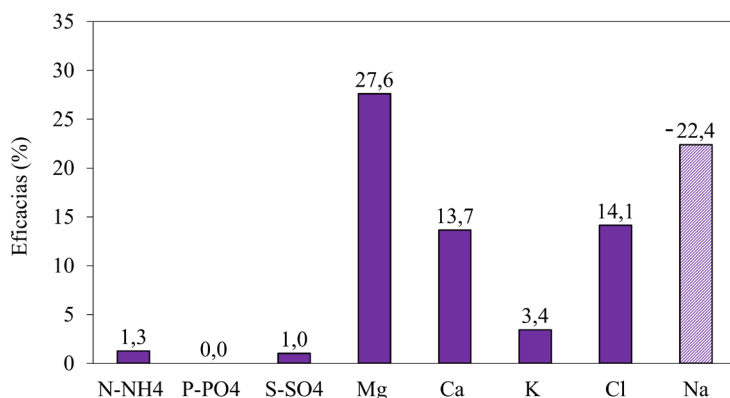


Figura 6.10. *Proceso de selectrodialisis: eficacias de recuperación de la corriente de producto catiónico para los iones involucrados en el proceso.*

En cuanto a los iones sodio y cloruro – componentes de la disolución del producto catiónico – se ha de destacar que el sodio presentó eficacias negativas debido a la migración de este desde la corriente de producto catiónico hasta la corriente concentrada en la dirección del flujo eléctrico (desde el ánodo hacia el cátodo). Por el contrario, la concentración de cloruro aumentó (14,1%) en el producto catiónico, aunque no debería hacerlo, pues este compartimento se encuentra entre dos membranas catiónicas CEM-MVK. Sin embargo, debido al menor tamaño de este ion es posible que atravesase la membrana MVK hacia el ánodo, llegando desde el compartimento concentrado al producto catiónico.

En la Tabla 6.11 se muestra la distribución de cada una de las corrientes de salida del proceso, en términos de porcentaje, calculada mediante los balances de materia en estado estacionario realizados al sistema.

Tabla 6.11. *Proceso de selectrodíálisis: balances de materia para las corrientes de salida del proceso.*

Balances (%)					
	Diluido	Concentrado	Electrolito	Producto catiónico	Error
N-NH ₄	1,64	52,43	25,19	1,19	19,55
P-PO ₄	16,94	38,10	0,00	0,00	44,96
S-SO ₄	1,93	52,69	28,70	0,68	15,99
Mg	5,40	46,62	0,54	24,94	22,50
Ca	4,15	57,33	0,65	12,49	25,37
K	4,49	62,79	17,21	3,14	12,37
Cl	5,28	60,88	0,93	21,43	11,47
Na	11,94	55,04	14,62	3,70	14,70

En el compartimento diluido se observaron valores por debajo del 6% para la mayoría de los iones, lo cual refleja la elevada eficacia de eliminación obtenida. El fosfato y el sodio, no obstante, presentaron porcentajes del 16,94% y 11,94%, respectivamente, esto último asociado, nuevamente, a sus menores velocidades de migración.

En el compartimento concentrado se mostraron valores superiores al 50% para todos los iones, a excepción del fosfato (38,10%) que, de nuevo, mostró ser el ion con mayor dificultad para su transferencia del compartimento diluido al concentrado, lo que se atribuyó, además de a las bajas velocidades de migración del fosfato, a la retención de este elemento por parte de las AEM (Anexo I).

En el electrolito se redujo significativamente la transferencia de magnesio y calcio, mostrando valores por debajo del 1 % en ambos casos, asociado a la transferencia de ambos iones al compartimento del producto catiónico, donde

los porcentajes de magnesio y calcio pasaron a ser del 24,94% y del 12,49%, respectivamente.

Se obtuvieron errores significativamente elevados para todos los iones. Esto se asoció a la precipitación de sales, que tuvo lugar en este ensayo de manera descontrolada, obligando a la parada del proceso. La precipitación del sulfato cálcico pudo arrastrar parte de los iones en disolución, de ahí los elevados errores positivos obtenidos, que se tradujeron en una pérdida de dichos iones en el sistema.

Destacar, por último, que el fosfato no migró ni al electrolito (como en el resto de los ensayos) ni al producto catiónico. Sin embargo, el error asociado a este ion (44,96%) dobló al error obtenido para el resto de los iones. Como se determinó en el apartado 4.6, aproximadamente el 20% del error asociado al fosfato se atribuyó a la retención de este por parte de las AEM. El 20% restante, hasta alcanzar el 40% obtenido en el presente ensayo, se asoció a la precipitación del $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de la misma forma que para el resto de los iones.

El consumo energético obtenido fue de $1,05 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ tratado y de 43,5 y 318,1 kWh por kilogramo de N-NH_4 y P-PO_4 recuperado. Estos consumos fueron excesivamente altos en comparación con los obtenidos en ensayos anteriores tanto en una sola etapa ($\sim 0,46\text{-}0,59 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$, ver capítulo 5) como en dos etapas ($\sim 0,58 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$, ver apartado 6.1.3), aunque parecido al global estimado en el apartado 6.2 ($0,94 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$). El consumo energético por kilogramo de N-NH_4 y P-PO_4 eliminado fue de 23,4 kWh y 145,2 kWh, respectivamente, también más elevados que los obtenidos para la operación en celdas en serie (apartado 6.1.3). Los mayores consumos energéticos se asociaron a los mayores voltajes al inicio de cada ciclo que presentaron valores

promedio de 11 V. Estos valores fueron prácticamente el doble que los del resto de ensayos realizados hasta ahora, lo cual es comprensible teniendo en cuenta la corriente adicional añadida. Esta corriente supuso la introducción de 10 membranas adicionales al sistema (MVK), resultando en un aumento de la resistencia del stack y, por ende, un aumento del voltaje del sistema para una intensidad dada (0,24 A).

Otros autores como Ye et al. [77] aplicaron un proceso SED para la separación de iones en tres corrientes producto diferenciadas, mediante un stack de 64 cm². Alcanzaron concentraciones de 837,6 mg N-NH₄/L y 39,9 mg P-PO₄/L, logrando una mayor eficacia de separación de los iones divalentes (64% del calcio y el 57% del magnesio recuperados en la corriente de producto catiónico). No obstante, trabajaron con agua sintética con un menor contenido en iones que las aguas reales tratadas en el presente ensayo. Los consumos energéticos fueron de 4,9 kWh·kg N-NH₄⁻¹ y 29,38 kWh·kg P-PO₄⁻¹. Por otro lado, Liu et al. [98] emplearon un proceso SED para la recuperación de nutrientes de un efluente secundario – simulado a partir de un agua sintética sin contenido en amonio– mediante el uso de un stack con 25 cm² de área de membrana y 3 triplete de celda, concentrando fosfatos hasta 21,2 mg P-PO₄/L con consumos energéticos de 1 kWh·m⁻³ tratado.

Se demostró la capacidad del proceso SED para obtener las concentraciones objetivo de N-NH₄ y P-PO₄, tanto en el compartimento diluido – para zonas sensibles entre 10.000 y 100.00 h-e – como en el concentrado. Sin embargo, en este último, los valores obtenidos fueron muy cercanos al mínimo óptimo para los posteriores procesos de recuperación debido a la precipitación del sulfato cálcico, que impidió la prolongación del tiempo de ensayo hasta

alcanzar valores mayores de amonio y fosfato. Esto último sucedió a causa de la baja selectividad de las membranas MVK por los cationes monovalentes, permitiendo el paso de los cationes divalentes hacia el compartimento concentrado. Además, el consumo energético aumentó significativamente respecto a ensayos anteriores, debido a la adición de las 10 membranas MVK. En cualquier caso, se requiere seguir estudiando este proceso para la optimización del mismo en términos de consumo energético y de selectividad de las membranas monovalentes, dados los prometedores resultados mostrados en diferentes estudios para la recuperación de nutrientes, que, en algunos casos, han supuesto la modificación de la estructura de las MVK para mejorar su selectividad [91,97].

6.4. Conclusiones

Se llevaron a cabo **tres experimentos** para abordar los diferentes problemas encontrados durante el desarrollo de la presente tesis doctoral y alcanzar así, los dos objetivos principales de la misma. Estos objetivos fueron: lograr alcanzar los límites de vertido en la corriente diluida, según establece la Directiva 91/271/CEE; y alcanzar las concentraciones óptimas en el compartimento concentrado para posteriores procesos de recuperación.

Se realizó un experimento trabajando con una **configuración en serie de dos celdas 64-002** operando la primera en modo galvanostático y la segunda en modo potencioestático, para obtener los valores deseados en la corriente diluida. Se mostraron resultados prometedores en esta corriente, reduciendo las concentraciones de N-NH_4 y P-PO_4 a valores de **1,40 mg $\text{N-NH}_4/\text{L}$ y 0,73 mg $\text{P-PO}_4/\text{L}$** , respectivamente, con un consumo energético de **0,58 $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$** .

Se estudió el proceso de ED convencional tras reducir la concentración de calcio en la corriente de entrada significativamente, gracias a un **pretratamiento con resinas de intercambio catiónico**. Se obtuvieron valores prometedores en la corriente concentrada superando considerablemente los mínimos requeridos para los procesos de recuperación posteriores, con valores de **1232, 61 mg $\text{N-NH}_4/\text{L}$ y 135,49 mg $\text{P-PO}_4/\text{L}$** en la primera etapa del proceso operando en modo galvanostático. Debido al deterioro de las membranas de intercambio iónico, no se pudo llevar a cabo la segunda etapa del ensayo. No obstante, las estimaciones realizadas reflejaron resultados prometedores con valores de 1,58 mg $\text{N-NH}_4/\text{L}$ y 0,91 mg $\text{P-PO}_4/\text{L}$, por debajo

de los límites de vertido más restrictivos para zona sensible, según establece la Directiva 91/271/CEE. Sin embargo, el consumo energético aumentó significativamente a **0,94 kWh·m⁻³** para este proceso, asociado al *scaling* y *fouling* encontrado en las membranas tras la operación en modo galvanostático, en la que se obtuvo un consumo de 0,62 kWh/m³ tratado.

Se aplicó un proceso de **ED selectiva** al permeado del AnMBR para separar los cationes divalentes (calcio y magnesio) de los aniones, principalmente del sulfato, para evitar la precipitación del sulfato cálcico. Sin embargo, la precipitación de la sal fue inevitable debido a las bajas eficacias de separación mostradas por las membranas MVK, que fueron del 13,7% y del 27,6% para el calcio y el magnesio, respectivamente. A pesar de esto, se lograron concentraciones cercanas al mínimo requerido para los procesos de recuperación en la corriente concentrada (**587,36 mg N-NH₄/L y 80,36 mg P-PO₄/L**) y por debajo del límite de vertido menos restrictivo en la corriente diluida (**0,63 mg N-NH₄/L y 1,29 mg P-PO₄/L**). Los consumos energéticos fueron significativamente elevados, en torno a **1,05 kWh·m⁻³**.

Se concluye que, combinando los procesos de celdas en serie – para la obtención de los límites de vertido deseados – y un pretratamiento para la reducción del calcio a la entrada del proceso de ED combinado con un proceso de ED convencional (celda 64-002), se estiman resultados significativamente prometedores en ambas corrientes de manera simultánea. No obstante, serán necesarias futuras investigaciones para poder corroborarlo.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

7.1. Conclusiones

Las conclusiones obtenidas a lo largo de la presente tesis doctoral sobre la aplicación de la tecnología de electrodiálisis al efluente de un AnMBR para conseguir, por una parte, un efluente de calidad que alcance los requisitos de vertido establecidos en la normativa europea y, por otra parte, una corriente concentrada donde se adquirieran las concentraciones óptimas para posteriores procesos de recuperación, se detallan a continuación.

Parámetros óptimos de operación en ensayos de corta duración

- La intensidad límite del sistema fue de 0,84 A, estableciéndose la intensidad de trabajo inicial en 0,48 A. No obstante, tras realizar un estudio sobre el efecto de la intensidad de corriente aplicada se observó que solo se conseguía una evolución estable del voltaje, y por tanto del sistema, a una intensidad de 0,24 A. Con esta intensidad se obtuvieron mejores parámetros de eliminación para el amonio y el fosfato, mejores parámetros de recuperación para el fosfato y menores consumos energéticos.
- Se evaluó la selectividad de 3 modelos de membrana aniónica (Acid 100, Acid 60 y Acid 100 OT), siendo la membrana Acid 100 OT la que mostró mayores eficacias de eliminación y de recuperación, así como un menor consumo energético.

- El aumento del número de pares de celda, hasta un valor de 10 pares, se tradujo en una reducción significativa del consumo energético ($0,24 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$), así como en eficacias de recuperación superiores en comparación con el uso de 1 y 5 pares de celda. No obstante, el aumento de los pares de celda afectó ligeramente a las eficacias de eliminación obtenidas, disminuyéndolas.
- La operación de la celda en modo potencioestático a diferentes voltajes (7,5 V, 10 V y 12,5 V) mostró menores consumos energéticos a un voltaje de 7,5 V, favoreciendo la eliminación de iones en la corriente diluida, pero incremento los tiempos de operación, en comparación con el modo galvanostático (0,24 A), para alcanzar concentraciones elevadas en la corriente de concentrado.
- Se determinó que las membranas aniónicas retenían cerca del 20% del fosfato presente en el efluente del AnMBR, disminuyendo las eficacias de recuperación obtenidas para este elemento.

Proceso de electrodiálisis a tiempos de operación prolongados

- La operación del sistema de electrodiálisis a tiempos largos provocó la precipitación del sulfato cálcico debido a que se sobrepasaron los límites de solubilidad de la sal, debido a la elevada dureza del agua estudiada incluyendo elevadas concentraciones de sulfato.

- La aplicación de la electrodiálisis reversible para evitar los problemas de precipitación no resultó efectiva asociado a los límites de solubilidad del sulfato cálcico en la corriente concentrada.
- Se realizó un ensayo diluyendo el agua de entrada y se comprobó la viabilidad de operación de la electrodiálisis convencional para aguas con características blandas, alcanzando concentraciones finales de 1518,7 mg N-NH₄/L y 123,8 mg P-PO₄/L, con consumos energéticos de 0,22 kWh/m³ tratado.

Configuración del proceso de electrodiálisis para la operación con aguas de elevada dureza y la obtención de efluentes con calidad de vertido o reutilización

- La combinación de la operación en modo galvanostático y potencioestático proporcionó concentraciones de 1,40 mg N-NH₄/L y de 0,73 mg P-PO₄/L en la corriente diluida, con consumos energéticos de 0,59 kWh·m⁻³ tratado y 8,6 kWh·kg N-NH₄⁻¹ y 97,3 kWh·kg P-PO₄⁻¹ eliminados.
- La combinación de un pretratamiento con resinas de intercambio catiónico, para la reducción de calcio, con la operación mediante electrodiálisis convencional en modo galvanostático, condujo a valores en la corriente concentrada de 1232,61 mg N-NH₄/L y de 135,49 mg P-PO₄/L con consumos energéticos de 0,62 kWh/m³ tratado.

- Con la aplicación de una electrodiálisis selectiva, para separar los cationes divalentes de los aniones y así evitar la precipitación del sulfato cálcico, se lograron concentraciones de 587,36 mg N-NH₄/L y 80,36 mg P-PO₄/L en la corriente concentrada, así como 0,63 mg N-NH₄/L y 1,29 mg P-PO₄/L en la corriente diluida y con consumos energéticos de 1,05 kWh·m⁻³. Sin embargo, dada la baja selectividad de las membranas catiónicas monovalentes no se evitó el fenómeno de precipitación a largo plazo.

7.2. Perspectivas futuras

La presente tesis ha servido para sentar las bases sobre la aplicación de un proceso de electrodiálisis al permeado de un reactor AnMBR, para la obtención de un efluente de calidad y una corriente concentrada en nutrientes, susceptible de ser aplicada para la generación de fertilizantes como el sulfato amónico o la estruvita. No obstante, sería necesaria una mayor investigación y mejora en los siguientes aspectos:

- Realización de experimentos a largo plazo combinando el pretratamiento con resinas de intercambio catiónico y la electrodiálisis convencional en dos etapas (modo galvanostático y modo potencioestático).
- Operación con membranas catiónicas monovalentes con mayor selectividad por los cationes monovalentes frente a los polivalentes, principalmente calcio.

- Minimización del consumo energético operando a escala de laboratorio para la operación en modo potencioestático a partir de la relación conductividad - concentración obtenida en los ensayos ya realizados.
- Operación con membranas aniónicas con mayor selectividad por el fosfato.
- Evaluación de diferentes pretratamientos alternativos como pueden ser materiales adsorbentes de bajo coste, tales como el hidrochar activado, entre otros.
- Evaluación de la recuperación del efluente de la electrodialisis mediante contactores de membranas y el proceso de cristalización de estruvita.
- Escalado de la tecnología a planta piloto, dado que con mayores áreas de membrana se espera una reducción significativa de los consumos energéticos y una mayor recuperación de nutrientes en menores tiempos de operación. Además, el escalado de la tecnología permitiría la operación en continuo, pudiendo evaluar el efecto de tratar el permeado del AnMBR in-situ, ya que este puede sufrir variaciones con respecto al contenido de sulfuros/sulfatos.
- Realización de un análisis económico comparativo de la electrodialisis con otras tecnologías competidoras para la concentración/recuperación de nutrientes.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. Blanco, L. Togeiro De Almeida, K.P. Gallagher, / Editores, globalización y medio ambiente Lecciones desde las Américas RIDES-GDAE, (n.d.). www.rides.cl (accessed October 2, 2023).
- [2] U. Nations, World Population Prospects 2019: Highlights | Naciones Unidas, (n.d.). <https://www.un.org/es/desa/world-population-prospects-2019-highlights> (accessed January 14, 2024).
- [3] Hacia una Estrategia Española de Desarrollo Sostenible, (2030).
- [4] Agua: Panorama general, (n.d.). <https://www.bancomundial.org/es/topic/water/overview> (accessed January 14, 2024).
- [5] E.L. Estado, D.E. Los, R. De Tierras, Y. Aguas, D.M. Para, L.A. Alimentación, L.A. Agricultura, Sistemas al límite, (n.d.).
- [6] FAO, El estado mundial de la agricultura y la alimentación. Seguridad alimentaria y dimensiones macroeconómicas, (1996) 352. <http://www.fao.org/3/a-w1358s.pdf> (accessed January 14, 2024).
- [7] I.L. Olaghere, O.A. Omotesho, A. Muhammad-Lawal, the effect of cropping pattern on the profitability of liquid fertilizer usage in dry season vegetable production in the southern guinea savannah zone of nigeria, J Agric Sci (Belihuloya) 63 (2018) 297–308. <https://doi.org/10.2298/JAS1803297O>.
- [8] Food and Agricultural Organization of the United States (FAO). 2023. No. 68. Rome., Inorganic fertilizers, 2023. <https://doi.org/https://doi.org/10.4060/cc6823en>.

- [9] H. Chen, D. Yuan, A. Wu, X. Lin, X. Li, Review of low-temperature plasma nitrogen fixation technology, *Waste Disposal & Sustainable Energy* 2021 3:3 3 (2021) 201–217. <https://doi.org/10.1007/S42768-021-00074-Z>.
- [10] N. Lazouski, Z.J. Schiffer, K. Williams, K. Manthiram, Understanding Continuous Lithium-Mediated Electrochemical Nitrogen Reduction, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.02.003>.
- [11] M.M. Marcińczyk, Y. Sik Ok, P. Oleszczuk, From waste to fertilizer: Nutrient recovery from wastewater by pristine and engineered biochars, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135310>.
- [12] D. Coskun, D.T. Britto, W. Shi, H.J. Kronzucker, Nitrogen transformations in modern agriculture and the role of biological nitrification inhibition, *Nature Plants* 2017 3:6 3 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1038/nplants.2017.74>.
- [13] DIRECTIVA 91/271/CEE sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas, 1991.
- [14] BOE-A-1988-20883 Real Decreto 927/1988, de 29 de julio, por el que se aprueba el Reglamento de la Administración Pública del Agua y de la Planificación Hidrológica, en desarrollo de los títulos II y III de la Ley de Aguas., (1988). <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1988-20883>.

- [15] REGLAMENTO (UE) 2020/741 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 25 de mayo de 2020 relativo a los requisitos mínimos para la reutilización del agua.
- [16] Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. | (2007.).
- [17] S. Gabarrón, M. Dalmau, J. Porro, I. Rodriguez-Roda, J. Comas, Optimization of full-scale membrane bioreactors for wastewater treatment through a model-based approach, (n.d.). <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2014.12.097>.
- [18] X. Song, W. Luo, F.I. Hai, W.E. Price, W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, Resource recovery from wastewater by anaerobic membrane bioreactors: Opportunities and challenges, *Bioresour Technol* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.001>.
- [19] Á. Robles Martínez, A. Ruiz Martínez, J.B. Giménez García, S.E. Aparicio Anton, Ó. González Camejo, Josué Jiménez Benítez, Antonio Mateo Llosá, J.F. Mora Sánchez, P. Sanchis Perucho, R. Serna García, N. Zamorano Lopez, A. Bouzas Blanco, D. Aguado García, R. Barat Baviera, L. Borrás Falomir, N. Martí Ortega, M.A.V. Pachés Giner, J. Ribes Bartomeu, M.V. Ruano García, J. Serralta Sevilla, J. Ferrer Polo, A. Seco Torrecillas, Maximizing resource recovery from urban wastewater through an innovative facility layout, 15th IWA World Congress on Anaerobic Digestion (AD15) (2017).

- [20] A. Ruiz Martínez, J. Ferrer Polo, A. Seco Torrecillas, nutrient removal from an anaerobic membrane bioreactor effluent using microalgae. study and modeling of the process, (2015).
- [21] J.B. Giménez García, Estudio del tratamiento anaerobio de aguas residuales urbanas en biorreactores de membranas, (2014). <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=88571&info=resumen&idioma=SPA> (accessed January 7, 2024).
- [22] A. Seco, O. Mateo, N. Zamorano-López, P. Sanchis-Perucho, J. Serralta, N. Martí, L. Borrás, J. Ferrer, Exploring the limits of anaerobic biodegradability of urban wastewater by AnMBR technology, *Environ Sci (Camb)* 4 (2018) 1877–1887. <https://doi.org/10.1039/c8ew00313k>.
- [23] A. Robles, G. Capson-Tojo, M. V. Ruano, A. Seco, J. Ferrer, Real-time optimization of the key filtration parameters in an AnMBR: Urban wastewater mono-digestion vs. co-digestion with domestic food waste, *Waste Management* 80 (2018) 299–309. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.031>.
- [24] Á. Robles, M.V. Ruano, A. Charfi, G. Lesage, M. Heran, J. Harmand, A. Seco, J.P. Steyer, D.J. Batstone, J. Kim, J. Ferrer, A review on anaerobic membrane bioreactors (AnMBRs) focused on modelling and control aspects, *Bioresour Technol* 270 (2018) 612–626. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.049>.
- [25] Á. Robles, D. Aguado, R. Barat, L. Borrás, A. Bouzas, J.B. Giménez, N. Martí, J. Ribes, M.V. Ruano, J. Serralta, J. Ferrer, A. Seco, New

- frontiers from removal to recycling of nitrogen and phosphorus from wastewater in the Circular Economy, *Bioresour Technol* 300 (2020) 122673. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.122673>.
- [26] G. Noriega Hevia, J. Serralta Sevilla José Ferrer Polo, Recuperación de nitrógeno mediante contactores de membrana: aplicación, modelación y control. TESIS DOCTORAL, (n.d.).
- [27] M. Darestani, V. Haigh, S.J. Couperthwaite, G.J. Millar, L.D. Nghiem, Hollow fibre membrane contactors for ammonia recovery: Current status and future developments, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.016>.
- [28] W. Rongwong, K. Goh, Resource recovery from industrial wastewaters by hydrophobic membrane contactors: A review, *J Environ Chem Eng* 8 (2020) 104242. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.104242>.
- [29] G. Noriega-Hevia, J. Serralta, L. Borrás, A. Seco, J. Ferrer, Nitrogen recovery using a membrane contactor: Modelling nitrogen and pH evolution Ammonia recovery pH modelling Nitrogen recovery modelling Membrane contactor for nitrogen recovery Nutrient recovery from anaerobic digestion, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103880>.
- [30] D. Yang, J. Zhang, M. Xie, X. Tong, T. Jiang, W. Yu, D. Qu, An integrated hollow fiber membrane contactor and chemical precipitation to recover N, P and K from human urine wastewater, *J*

- Environ Chem Eng 10 (2022) 107844.
<https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.107844>.
- [31] A. Korchef, S. Naffouti, I. Souid, Recovery of High Concentrations of Phosphorus and Ammonium through Struvite Crystallization by CO₂ Repelling, *Crystal Research and Technology* 57 (2022).
<https://doi.org/10.1002/CRAT.202200123>.
- [32] E. Desmidt, K. Ghyselbrecht, A. Monballiu, K. Rabaey, W. Verstraete, B.D. Meesschaert, Factors influencing urease driven struvite precipitation, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.03.010>.
- [33] Laura Pastor Alcañiz, Estudio de la precipitación y recuperación del fósforo presente en las aguas residuales en forma de estruvita (MgNH₄PO₄·6H₂O), Universitat Politècnica de València, 2008.
- [34] R. Barat, A. Bouzas, N. Martí, J. Ferrer, A. Seco, Precipitation assessment in wastewater treatment plants operated for biological nutrient removal: A case study in Murcia, Spain, *J Environ Manage* 90 (2009) 850–857. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2008.02.001>.
- [35] A. Bouzas, N. Martí, S. Grau, R. Barat, D. Mangin, L. Pastor, Implementation of a global P-recovery system in urban wastewater treatment plants, *J Clean Prod* 227 (2019) 130–140.
<https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.04.126>.
- [36] K. Zhou, · C Remy, · C Kabbe, · M Barjenbruch, Comparative environmental life cycle assessment of phosphorus recovery with different generations of the AirPrex ® systems, *International Journal*

- of Environmental Science and Technology 16 (2019) 2427–2440. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1881-x>.
- [37] Y. Kim, Y. Chul Woo, S. Phuntsho, L.D. Nghiem, H.K. Shon, S. Hong, Evaluation of fertilizer-drawn forward osmosis for coal seam gas reverse osmosis brine treatment and sustainable agricultural reuse, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.05.032>.
- [38] T. Yan, Y. Ye, H. Ma, Y. Zhang, W. Guo, B. Du, Q. Wei, D. Wei, H.H. Ngo, A critical review on membrane hybrid system for nutrient recovery from wastewater, Chemical Engineering Journal 348 (2018) 143–156. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.166>.
- [39] S. Jafarinejad, Forward osmosis membrane technology for nutrient removal/recovery from wastewater: Recent advances, proposed designs, and future directions, Chemosphere 263 (2021) 128116. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128116>.
- [40] W. Luo, F.I. Hai, W.E. Price, W. Guo, H.H. Ngo, K. Yamamoto, L.D. Nghiem, Phosphorus and water recovery by a novel osmotic membrane bioreactor-reverse osmosis system, (n.d.). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.029>.
- [41] S. Jafarinejad, H. Park, H. Mayton, S.L. Walker, S.C. Jiang, Environmental Science Water Research & Technology Concentrating ammonium in wastewater by forward osmosis using a surface modified nanofiltration membrane, Cite This: Environ. Sci.: Water Res. Technol 5 (2019) 246. <https://doi.org/10.1039/c8ew00690c>.

- [42] J. Lubensky, M. Ellersdorfer, K. Stocker, Ammonium recovery from model solutions and sludge liquor with a combined ion exchange and air stripping process The recovery of ammonium (NH_4^+) from model (NH_4)₂, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100909>.
- [43] A. Gefenien', D. Kaušp' Edien' E A, J. Snukiškis, Performance of sulphonic cation exchangers in the recovery of ammonium from basic and slight acidic solutions, *J Hazard Mater* 135 (2006) 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.042>.
- [44] D. Pinelli, A. Foglia, F. Fatone, E. Papa, C. Maggetti, S. Bovina, D. Frascari, Ammonium recovery from municipal wastewater by ion exchange: Development and application of a procedure for sorbent selection, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108829>.
- [45] M. Hermassi, C. Valderrama, O. Font, N. Moreno, X. Querol, N. Harrouch Batis, J. Luis Cortina, Phosphate recovery from aqueous solution by K-zeolite synthesized from fly ash for subsequent valorisation as slow-release fertilizer, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139002>.
- [46] P. Mullen, K. Venkiteshwaran, D.H. Zitomer, B.K. Mayer, Ion exchange nutrient recovery from anaerobic membrane bioreactor permeate, *Water Environment Research* 91 (2019) 606–615. <https://doi.org/10.1002/WER.1080>.
- [47] M.C.Potter, Electrical Effects accompanying the Decomposition of Organic Compounds, (n.d.). <https://royalsocietypublishing.org/> (accessed January 8, 2024).

- [48] A. Esteve-Núñez, Bacterias productoras de electricidad, (n.d.). www.genomatica.com (accessed January 8, 2024).
- [49] B.E. Logan, Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems, *Appl Microbiol Biotechnol* 85 (2010) 1665–1671. <https://doi.org/10.1007/S00253-009-2378-9>.
- [50] Y. Lei, M. Du, P. Kuntke, M. Saakes, R. Van Der Weijden, C.J.N. Buisman, Energy Efficient Phosphorus Recovery by Microbial Electrolysis Cell Induced Calcium Phosphate Precipitation, *ACS Sustain Chem Eng* 7 (2019) 8860–8867. https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.9B00867/SUPPL_FILE/SC9B00867_SI_001.PDF.
- [51] X. Chen, D. Sun, X. Zhang, P. Liang, X. Huang, Novel Self-driven Microbial Nutrient Recovery Cell with Simultaneous Wastewater Purification OPEN, Nature Publishing Group (2015). <https://doi.org/10.1038/srep15744>.
- [52] M. Cerrillo, V. Riau, A. Bonmatí, membranes Review Recent Advances in Bioelectrochemical Systems for Nitrogen and Phosphorus Recovery Using Membranes, (2023). <https://doi.org/10.3390/membranes13020186>.
- [53] Y. V. Nancharaiah, S. Venkata Mohan, P.N.L. Lens, Recent advances in nutrient removal and recovery in biological and bioelectrochemical systems, *Bioresour Technol* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.129>.

- [54] H. Strathmann, Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, *Desalination* (2010). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.069>.
- [55] M. Xie, H.K. Shon, S.R. Gray, M. Elimelech, Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: Technology, challenges, and future direction, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.045>.
- [56] H. Yan, Y. Wang, L. Wu, M.A. Shehzad, C. Jiang, R. Fu, Z. Liu, T. Xu, Multistage-batch electrodialysis to concentrate high-salinity solutions: Process optimisation, water transport, and energy consumption, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.008>.
- [57] A. Campione, L. Gurreri, M. Ciofalo, G. Micale, A. Tamburini, A. Cipollina, Electrodialysis for water desalination: a critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications, (n.d.). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.04>.
- [58] S.K.A. Al-Amshawee, M.Y.B.M. Yunus, Electrodialysis desalination: The impact of solution flowrate (or Reynolds number) on fluid dynamics throughout membrane spacers, *Environ Res* 219 (2023) 115115. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.115115>.
- [59] J.R. Ochoa Gómez, Electrosíntesis y electrodiálisis: fundamentos, aplicaciones y tendencias, (1996). <https://dialnet.unirioja.es/servlet/libro?codigo=37857> (accessed January 9, 2024).

- [60] M.C. Martí-Calatayud, M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz, Mass transfer phenomena during electrodialysis of multivalent ions: Chemical equilibria and overlimiting currents, *Applied Sciences (Switzerland)* 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/app8091566>.
- [61] M. César Martí-Calatayud, M. Sancho-Cirer Poczatek, V. Pérez-Herranz, membranes Trade-Off between Operating Time and Energy Consumption in Pulsed Electric Field Electrodialysis: A Comprehensive Simulation Study, (2021). <https://doi.org/10.3390/membranes11010043>.
- [62] D.A. Cowan, J.H. Brown, Effect of Turbulence on Limiting Current in Electrodialysis Cells, *Ind Eng Chem* 51 (1959) 1445–1448. <https://doi.org/10.1021/ie50600a026>.
- [63] V. Geraldes, M.D. Afonso, Limiting current density in the electrodialysis of multi-ionic solutions, *J Memb Sci* 360 (2010) 499–508. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.05.054>.
- [64] M. La Cerva, L. Gurreri, M. Tedesco, A. Cipollina, M. Ciofalo, A. Tamburini, G. Micale, Determination of limiting current density and current efficiency in electrodialysis units, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.07.028>.
- [65] V. V Nikonenko, A. V Kovalenko, M.K. Urtenov, N.D. Pismenskaya, J. Han, P. Sistat, G. Pourcelly, Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives, (2014). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.01.008>.

- [66] J.C. De Valença, Overlimiting current properties at ion exchange membranes, (2017). <https://doi.org/10.3990/1.9789036543149>.
- [67] X. Tongwen, Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection—a review, *Resour Conserv Recycl* 37 (2002) 1–22. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(02\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(02)00032-0).
- [68] F.G. Wilhelm, Bipolar Membrane Electrodialysis, (n.d.). www.tup.utwente.nl/uk/catalogue/technical/electrodialysis (accessed January 10, 2024).
- [69] Q. Wang, G.Q. Chen, L. Lin, X. Li, S.E. Kentish, Purification of organic acids using electrodialysis with bipolar membranes (EDBM) combined with monovalent anion selective membranes, *Sep Purif Technol* 279 (2021) 119739. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119739>.
- [70] M. Herrero-Gonzalez, P. Diaz-Guridi, A. Dominguez-Ramos, A. Irabien, R. Ibañez, Highly concentrated HCl and NaOH from brines using electrodialysis with bipolar membranes, *Sep Purif Technol* 242 (2020) 116785. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2020.116785>.
- [71] Z. Cui, W. Wang, Y. Lin, M. Hu, Y. Li, B. Pan, M. Tan, Y. Zhang, Simultaneous ion fractionation and concentration by selectrodialysis for saline wastewater valorization, *Desalination* 554 (2023) 116489. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2023.116489>.

- [72] A.T.K. Tran, Y. Zhang, D. De Corte, J.-B. Hannes, W. Ye, P. Mondal, N. Jullok, B. Meesschaert, L. Pinoy, B. Van Der Bruggen, P-recovery as calcium phosphate from wastewater using an integrated electrodialysis/crystallization process, (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.01.069>.
- [73] L. Shi, S. Xie, Z. Hu, G. Wu, L. Morrison, P. Croot, H. Hu, X. Zhan, Nutrient recovery from pig manure digestate using electrodialysis reversal: Membrane fouling and feasibility of long-term operation, *J Memb Sci* 573 (2019) 560–569. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2018.12.037>.
- [74] N.B. Goodman, R.J. Taylor, Z. Xie, Y. Gozukara, A. Clements, A feasibility study of municipal wastewater desalination using electrodialysis reversal to provide recycled water for horticultural irrigation, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.02.010>.
- [75] Y. Zhang, E. Desmidt, A. Van Looveren, L. Pinoy, B. Meesschaert, B. Van Der Bruggen, Phosphate separation and recovery from wastewater by novel electrodialysis, *Environ Sci Technol* 47 (2013) 5888–5895. <https://doi.org/10.1021/es4004476>.
- [76] W.A. Tarpeh, J.M. Barazesh, T.Y. Cath, K.L. Nelson, Electrochemical Stripping to Recover Nitrogen from Source-Separated Urine, *Environ Sci Technol* 52 (2018) 1453–1460. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05488>.
- [77] Z.L. Ye, K. Ghyselbrecht, A. Monballiu, L. Pinoy, B. Meesschaert, Fractionating various nutrient ions for resource recovery from swine

- wastewater using simultaneous anionic and cationic selective-electrodialysis, *Water Res* (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.085>.
- [78] A.J. Ward, K. Arola, E. Thompson Brewster, C.M. Mehta, D.J. Batstone, Nutrient recovery from wastewater through pilot scale electrodialysis, *Water Res* (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.021>.
- [79] X. Guo, J. Chen, X. Wang, Y. Li, Y. Liu, B. Jiang, Sustainable ammonia recovery from low strength wastewater by the integrated ion exchange and bipolar membrane electrodialysis with membrane contactor system, *Sep Purif Technol* 305 (2023) 1383–5866.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122429>.
- [80] R.B. Baird, A.D. Eaton, E.W. Rice, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd Edition, (n.d.).
- [81] M.C. Martí-Calatayud, Ceramic anion-exchange membranes based on microporous supports infiltrated with hydrated zirconium dioxide Enhanced Reader, *RSC Adv* (2015) 46348–46358.
- [82] F. Maletzki, H.-W. Rdsler, E. Staude, Ion transfer across electrodialysis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage current characteristics and current noise power spectra under different conditions of free convection, 1992.
- [83] M.S. Isaacson, A.A. Sonin, Sherwood Number and Friction Factor Correlations for Electrodialysis Systems, with Application to Process

Optimization, Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development 15 (1976) 313–321. <https://doi.org/10.1021/i260058a017>.

- [84] P.L. McCarty, J. Bae, J. Kim, Domestic wastewater treatment as a net energy producer-can this be achieved?, *Environ Sci Technol* 45 (2011) 7100–7106. <https://doi.org/10.1021/ES2014264>.
- [85] M. Sena, A. Hicks, Life cycle assessment review of struvite precipitation in wastewater treatment, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.08.009>.
- [86] M.M. Rahman, M.A.M. Salleh, U. Rashid, A. Ahsan, M.M. Hossain, C.S. Ra, Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization - A review, *Arabian Journal of Chemistry* 7 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.10.007>.
- [87] B. Tansel, G. Lunn, O. Monje, Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorus recovery: A review of magnesium-ammonia-phosphate interactions, *Chemosphere* 194 (2018) 504–514. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.12.004>.
- [88] M. Sedighi, M. Mahdi, B. Usefi, A. Fauzi Ismail, M. Ghasemi, Environmental sustainability and ions removal through electrodialysis desalination: Operating conditions and process parameters, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116319>.

- [89] Registration Dossier - ECHA, (n.d).
<https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/15878/4/9> .
- [90] B. Yu, S. Miao, M. Ding, Y. Ren, Solubility and Physical Properties of α -Calcium Sulfate Hemihydrate in NaCl and Glycerol Aqueous Solutions at 303.15, 323.15, and 343.15 K, *J Chem Eng Data* 66 (2021) 3686–3694. <https://doi.org/10.1021/ACS.JCED.1C00214>.
- [91] X. Xu, Q. He, G. Ma, H. Wang, N. Nirmalakhandan, P. Xu, Selective separation of mono-and di-valent cations in electrodialysis during brackish water desalination: Bench and pilot-scale studies, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.015>.
- [92] M. Turek, P. Dydo, Electrodialysis reversal of calcium sulphate and calcium carbonate supersaturated solution, *Desalination* 158 (2003) 91–94. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)00438-7](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)00438-7).
- [93] F. Valero, A. Barceló, M.E. Medina, R. Arbós, Barcelona, three years of experience in brackish water desalination using edr to improve quality. new O&M procedures to reduce low-value work and increase productivity, *Desalination Water Treat* 51 (2013) 1137–1142. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.714583>.
- [94] A. Voutetaki, K. V Plakas, A.I. Papadopoulos, D. Bollas, S. Parcharidis, P. Seferlis, Pilot-scale separation of lead and sulfate ions from aqueous solutions using electrodialysis: Application and parameter optimization for the battery industry, *J Clean Prod* 410 (2023) 137200. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137200>.

- [95] D. Yang, H. Liu, Q. She, Mixed cation transport behaviours in electrodialysis during simultaneous ammonium enrichment and wastewater desalination, *Desalination* 545 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116155>.
- [96] R. Mohammadi, D.L. Ramasamy, M. Sillanpää, Enhancement of nitrate removal and recovery from municipal wastewater through single-and multi-batch electrodialysis: Process optimisation and energy consumption, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114726>.
- [97] W. Wang, Y. Zhang, X. Yang, H. Sun, Y. Wu, L. Shao, Monovalent Cation Exchange Membranes with Janus Charged Structure for Ion Separation, (n.d.). <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.09.020>.
- [98] R. Liu, Y. Wang, G. Wu, J. Luo, S. Wang, Development of a selective electrodialysis for nutrient recovery and desalination during secondary effluent treatment, *Chemical Engineering Journal* 322 (2017) 224–233. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.03.149>.
- [99] M.Y. Kiriukhin, K.D. Collins, Dynamic hydration numbers for biologically important ions, *Biophys Chem* 99 (2002) 155–168.

ANEXOS

Anexo I: Cálculo de las velocidades de migración de las diferentes especies iónicas.

Se calcularon las velocidades de migración (Ecuación 2, apartado 1.4.1) para el conjunto de los resultados obtenidos en los diferentes experimentos de larga duración (LD) presentados en este documento y se realizó un promedio de los valores obtenidos. En el caso de los ensayos descritos en el capítulo 5, las velocidades de migración fueron calculadas previas a la aparición de precipitados. En la Tabla A. 1 se muestran las velocidades de migración promedio obtenidas.

Tabla A. 1. *Velocidades de migración para las diferentes especies iónicas*

	J (mg·cm⁻²·h⁻¹)		
Na ⁺	0,58	±	0,02
NH ₄ ⁺	0,58	±	0,02
K ⁺	0,07	±	0,02
Mg ²⁺	0,22	±	0,02
Ca ²⁺	1,01	±	0,04
Cl ⁻	2,89	±	0,24
PO ₄ ³⁻	0,11	±	0,02
SO ₄ ²⁻	3,13	±	0,19

En base a los resultados obtenidos, se puede decir que el anión que menores velocidades de migración presentó en todos los casos fue el fosfato y en el caso

de los cationes, el potasio. Al contrario, los que mayores velocidades presentaron fueron el sulfato, para los aniones, y el calcio, en el caso de los cationes. Ordenando los iones en función de su velocidad de migración de menor a mayor se tiene que $K^+ < PO_4^{3-} < Mg^{2+} < Na^+ \approx NH_4^+ < Ca^{2+} < Cl^- < SO_4^{2-}$.

Para entender por qué algunos iones migran más rápido, es importante tener en cuenta la carga eléctrica de los mismos y su radio hidratado. El radio hidratado será mayor cuanto mayor sea el radio iónico del elemento y a mayor radio hidratado, mayor dificultad del ion para atravesar las membranas de intercambio iónico. Además, a mayor carga eléctrica del ion, mayor atracción por las cargas contrarias de las membranas de intercambio iónico. Varios autores han realizado la determinación de los radios iónicos hidratados para diferentes especies iónicas, pero los valores obtenidos para este parámetro fueron notablemente diferentes en función de las condiciones experimentales utilizadas. Dada la similitud del agua tratada en el presente trabajo con la utilizada por Kiriukhin et al. (2002) [99], se escogieron los valores experimentales del radio hidratado obtenidos por estos autores. En la siguiente Tabla A. 2 se muestran los valores del radio hidratado para las especies iónicas estudiadas durante este trabajo.

Los radios hidratados para las diferentes especies iónicas quedarían clasificados de menor a mayor de la siguiente manera: $NH_4^+ < Na^+ < Cl^- < K^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < SO_4^{2-} < PO_4^{3-}$.

Tabla A. 2. *Radio hidratado para las diferentes especies iónicas [99].*

Radio hidratado (nm)	
Na^+	0,178
NH_4^+	0,104
K^+	0,201
Mg^{2+}	0,300
Ca^{2+}	0,260
Cl^-	0,195
PO_4^{3-}	0,339
SO_4^{2-}	0,300

Anexo II: Estudio de la retención de magnesio y calcio en las membranas catiónicas PC-SK.

Tras analizar las membranas de intercambio aniónico, se quiso comprobar si las membranas de intercambio catiónico utilizadas en los experimentos de ED (CEM, PC-SK) también retenían parte de los cationes presentes en la corriente de entrada.

Dado que el calcio y el magnesio son los cationes que mayor atracción electrostática ejercen sobre la membrana PC-SK, se estudió la retención de ambos cationes divalentes por parte de esta.

Se introdujo una membrana PC-SK en una disolución con una concentración de calcio igual a 150 mg/L preparada a partir de CaCl_2 y otra membrana PC-SK en una disolución con una concentración de magnesio igual a 60 mg/L preparada a partir de MgCl_2 . Las concentraciones de las disoluciones utilizadas para realizar los ensayos fueron las de las concentraciones promedio que se obtuvieron del permeado del AnMBR. Las membranas se introdujeron en un vaso de precipitados, igual que en el ensayo anterior, con volúmenes de 900 ml. En la Figura A 1 se presenta la evolución de la concentración de calcio y magnesio en cada una de las disoluciones.

El periodo de equilibrado de las membranas fue de 24 horas. Durante este tiempo, las membranas retuvieron en total un 35,71 % del magnesio y un 22,76 % del calcio presente en cada una de las disoluciones. En cambio, tras el periodo de equilibrado la retención de magnesio y de calcio fue solo de un 1,58 % y un 0,66 %, respectivamente.

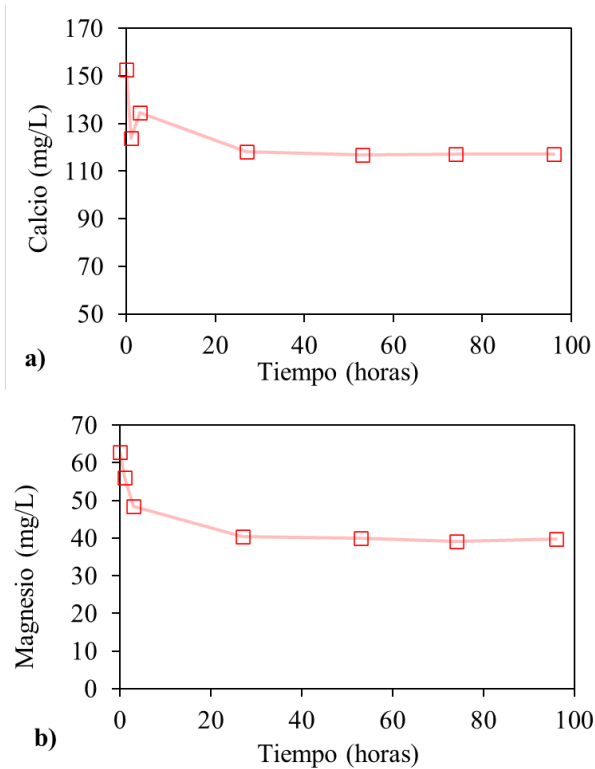


Figura A 1. Retención de calcio (a) y de magnesio (b) frente al tiempo para los ensayos de retención con la membrana catiónica PC-SK.

Con esto se concluye que la retención por parte de las CEM de calcio y magnesio, una vez pasado el tiempo de equilibrio, no fue significativa, por lo que no se atribuyen las pérdidas de estos iones a este fenómeno.

Anexo III: Ensuciamiento de las membranas de intercambio iónico.

Se analizó la estructura de las membranas de intercambio aniónico y catiónico, una vez dejaron de funcionar, mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo en un microscopio HITACHI S4800.

En la Figura A2. se muestran las imágenes de la membrana aniónica Acid 100 OT. Se pueden ver, señalados por las flechas rojas, los precipitados depositados sobre la superficie de la membrana. Las imágenes (a) y (b) no muestran el mismo área de membrana, sin embargo, el precipitado situado a la derecha de la imagen (a) presenta un tamaño considerable, teniendo en cuenta que la imagen tiene solo 30 aumentos frente a los 120 de la imagen (b), con precipitados más pequeños. Esto destaca la variabilidad en el tamaño de los precipitados.

En la Figura A3. se muestran las imágenes de la membrana catiónica PC-SK, con cristales de menor tamaño, pero más extendidos por toda la membrana Figura A3. (b).

En la Figura A4., se muestran imágenes de las membranas Acid 100 OT con mayor aumento (x350 y x3000 para la Figura A4. a y b, respectivamente) en las que se observaron restos de materia orgánica sobre la membrana. En la Figura A4. (a) se puede ver cómo la materia orgánica se acumuló, principalmente, en las intersecciones de la red polimérica que forma la estructura de la membrana aniónica.

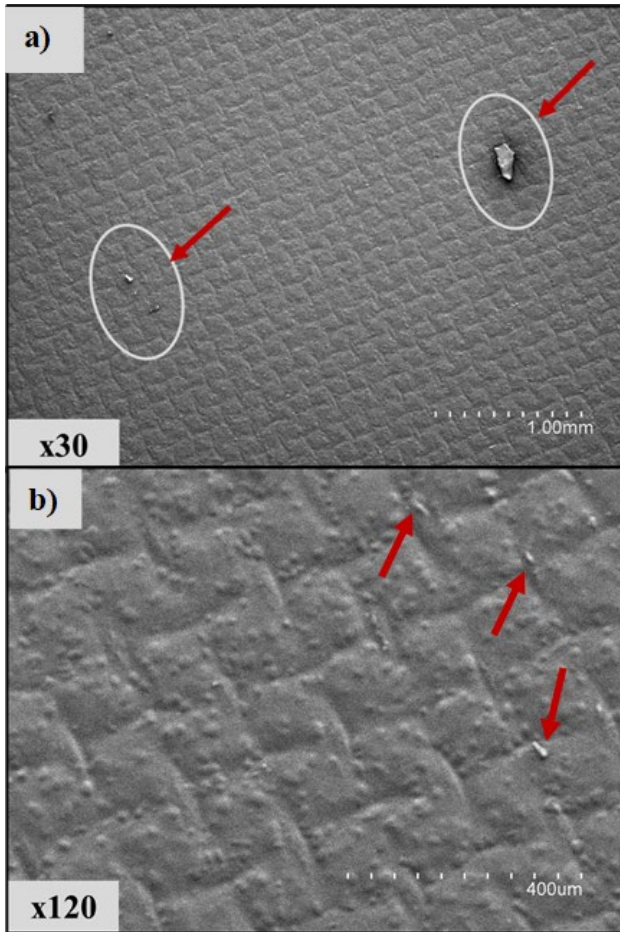


Figura A2. Imágenes de la AEM Acid 100 OT con precipitados obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido. (a) x30. b) x120.

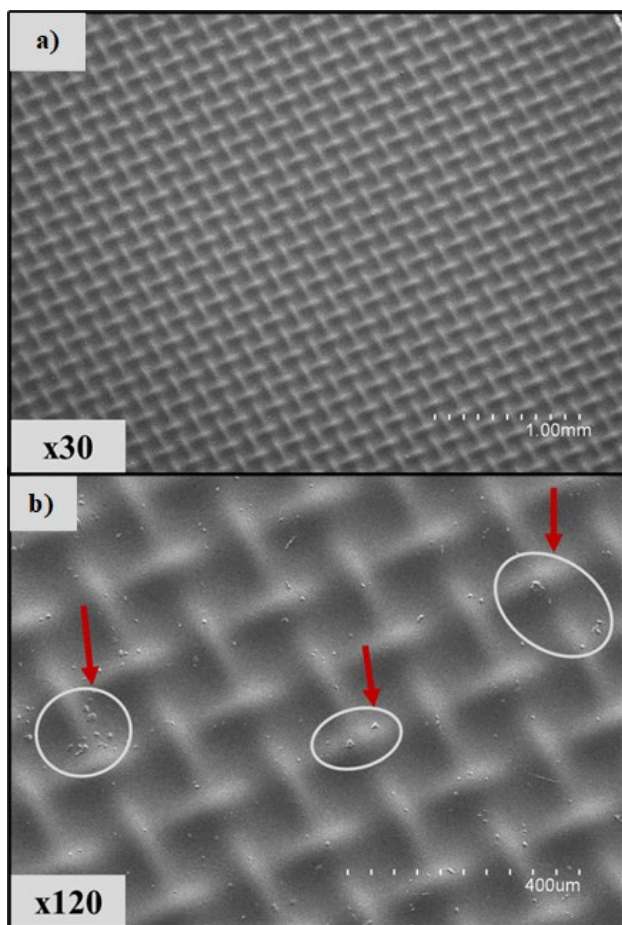


Figura A3. *Imágenes de la membrana PC-SK con precipitados obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (a) x30. b) x120.*

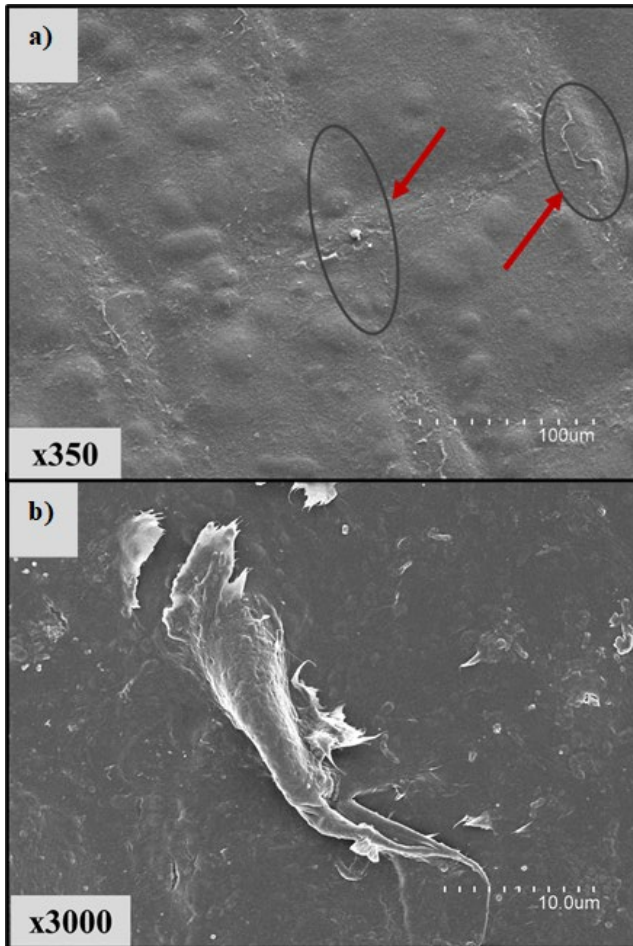


Figura A4. *Imágenes de la membrana Acid 100 OT con fouling obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido. (a) x350. b) x3000.*

Anexo IV: Balances de materia

A lo largo del presente documento se ha presentado, en términos de porcentaje, la distribución de los iones en las corrientes de salida del proceso de electrodiálisis (diluido, concentrado, electrolito y producto catiónico), determinados mediante los balances de materia en estado estacionario realizados al sistema.

En este anexo se presentan dichos balances de materia, pero de manera detallada; especificando los gramos que entraron al sistema para cada una de las corrientes (columna entrada), los gramos que quedaron en dichas corrientes tras finalizar cada experimento (columna salida), los gramos asociados a las muestras recogidas a lo largo de todo el experimento para cada corriente (columna muestras), así como el error resultante para cada especie iónica en cada una de las corrientes (columna error). El cálculo de los balances de materia fue explicado en el apartado 3.5.4 del capítulo 3.

Destacar que, en las tablas de los balances de materia de cada experimento presentado a lo largo del documento, los porcentajes de cada corriente ya tuvieron en cuenta los gramos de muestra recogidos. Por ejemplo, en la Tabla 4.2 el porcentaje correspondiente al amonio para la corriente final de concentrado a 0,48 A (51,57%), es igual a la suma de los gramos finales (salida) en la corriente de concentrado (0,364 gramos, Tabla A.3) más los gramos de las muestras recogidas durante todo el experimento en la corriente concentrada (0,019 gramos, Tabla A.3) respecto de la entrada total al sistema (0,742 gramos, Tabla A.3).

Tabla A.3. Balances de materia del apartado 4.2 (Estudio del efecto de la intensidad aplicada).

		Entrada (g)	Salida (g)	Muestras (g)	Error (g)
0,48 A	N-NH ₄ (g)	Diluido	0,666	0,247	0,003
		Concentrado	0,076	0,364	0,019
		Electrolito	0,000	0,130	0,001
		Total	0,742	0,742	0,024
		Porcentaje	100%	99,93%	3,17%
	P-PO ₄ (g)	Diluido	0,115	0,061	0,001
		Concentrado	0,013	0,032	0,002
		Electrolito	0,000	0,000	0,000
		Total	0,128	0,093	0,003
		Porcentaje	100%	72,92%	2,07%
0,40 A	N-NH ₄ (g)	Diluido	0,389	0,093	0,002
		Concentrado	0,080	0,198	0,006
		Electrolito	0,000	0,073	0,002
		Total	0,468	0,364	0,010
		Porcentaje	100%	77,79%	2,22%
	P-PO ₄ (g)	Diluido	0,062	0,029	0,000
		Concentrado	0,012	0,024	0,001
		Electrolito	0,000	0,000	0,000
		Total	0,073	0,053	0,001
		Porcentaje	100%	72,05%	1,69%
0,33 A	N-NH ₄ (g)	Diluido	0,367	0,040	0,002
		Concentrado	0,080	0,201	0,005
		Electrolito	0,000	0,087	0,001
		Total	0,446	0,328	0,007
		Porcentaje	100%	73,47%	1,65%
	P-PO ₄ (g)	Diluido	0,049	0,018	0,000
		Concentrado	0,010	0,023	0,001
		Electrolito	0,000	0,000	0,000
		Total	0,059	0,041	0,001
		Porcentaje	100%	70,50%	2,16%
0,24 A	N-NH ₄ (g)	Diluido	0,172	0,033	0,001
		Concentrado	0,072	0,115	0,001
		Electrolito	0,000	0,099	0,000
		Total	0,244	0,247	0,003
		Porcentaje	100%	101,39%	1,08%
	P-PO ₄ (g)	Diluido	0,037	0,011	0,000
		Concentrado	0,015	0,028	0,000
		Electrolito	0,000	0,000	0,000
		Total	0,052	0,039	0,001
		Porcentaje	100%	75,29%	1,04%

Tabla A.4. *Balances de materia del apartado 4.3 (Estudio del efecto de la membrana aniónica).*

		Entrada (g)	Salida (g)	Muestras (g)	Error (g)
Acid 60	N-NH ₄ (g)	Diluido	0,172	0,017	0,001
		Concentrado	0,072	0,113	0,001
		Electrolito	0,000	0,107	0,001
		Total	0,244	0,237	0,003
		Porcentaje	100%	97,04%	1,24%
	P-PO ₄ (g)	Diluido	0,037	0,013	0,000
		Concentrado	0,015	0,023	0,000
		Electrolito	0,000	0,000	0,000
		Total	0,052	0,036	0,001
		Porcentaje	100%	69,14%	1,04%
Acid 100	N-NH ₄ (g)	Diluido	0,172	0,033	0,001
		Concentrado	0,072	0,115	0,001
		Electrolito	0,000	0,099	0,000
		Total	0,244	0,247	0,003
		Porcentaje	100%	101,39%	1,08%
	P-PO ₄ (g)	Diluido	0,037	0,011	0,000
		Concentrado	0,015	0,028	0,000
		Electrolito	0,000	0,000	0,000
		Total	0,052	0,039	0,001
		Porcentaje	100%	75,29%	1,04%
Acid 100 OT	N-NH ₄ (g)	Diluido	0,288	0,033	0,002
		Concentrado	0,082	0,174	0,009
		Electrolito	0,000	0,118	0,008
		Total	0,371	0,324	0,018
		Porcentaje	100%	87,50%	4,97%
	P-PO ₄ (g)	Diluido	0,055	0,019	0,000
		Concentrado	0,015	0,036	0,002
		Electrolito	0,000	0,000	0,000
		Total	0,070	0,054	0,002
		Porcentaje	100%	77,04%	3,46%

Tabla A.5. *Balances de materia del apartado 4.4 (Estudio del efecto del número de pares de celda).*

		Entrada (g)	Salida (g)	Muestras (g)	Error (g)
1 pc	N-NH ₄ (g)	Diluido	0,377	0,022	0,002
		Concentrado	0,082	0,250	0,014
		Electrolito	0,000	0,170	0,006
		Total	0,459	0,442	0,021
		Porcentaje	100%	96,28%	4,56%
	P-PO ₄ (g)	Diluido	0,072	0,021	0,001
		Concentrado	0,015	0,042	0,003
		Electrolito	0,000	0,000	0,000
		Total	0,087	0,063	0,003
		Porcentaje	100%	71,78%	3,92%
5 pc	N-NH ₄ (g)	Diluido	0,347	0,047	0,001
		Concentrado	0,076	0,245	0,005
		Electrolito	0,000	0,121	0,000
		Total	0,422	0,413	0,006
		Porcentaje	100%	97,84%	1,51%
	P-PO ₄ (g)	Diluido	0,042	0,016	0,000
		Concentrado	0,009	0,027	0,001
		Electrolito	0,000	0,000	0,000
		Total	0,051	0,043	0,001
		Porcentaje	100%	83,89%	1,51%
10 pc	N-NH ₄ (g)	Diluido	0,350	0,067	0,001
		Concentrado	0,076	0,279	0,005
		Electrolito	0,000	0,067	0,000
		Total	0,426	0,413	0,007
		Porcentaje	100%	96,94%	1,54%
	P-PO ₄ (g)	Diluido	0,042	0,017	0,000
		Concentrado	0,009	0,025	0,001
		Electrolito	0,000	0,000	0,000
		Total	0,052	0,043	0,001
		Porcentaje	100%	82,84%	1,49%

Tabla A.6. *Balances de materia del apartado 4.5 (Efecto del modo de trabajo de la fuente de alimentación).*

		Entrada (g)	Salida (g)	Muestras (g)	Error (g)
7,5 V	N-NH ₄ (g)	Diluido	0,365	0,032	0,001
		Concentrado	0,082	0,358	0,007
		Electrolito	0,000	0,051	0,000
		Total	0,447	0,441	0,008
		Porcentaje	100%	98,53%	1,75%
					-0,28%
	P-PO ₄ (g)	Diluido	0,053	0,018	0,000
		Concentrado	0,012	0,037	0,001
		Electrolito	0,000	0,000	0,000
		Total	0,065	0,055	0,001
		Porcentaje	100%	84,29%	1,66%
					14,06%
10,0 V	N-NH ₄ (g)	Diluido	0,370	0,013	0,000
		Concentrado	0,082	0,368	0,007
		Electrolito	0,000	0,045	0,000
		Total	0,452	0,426	0,008
		Porcentaje	100%	94,32%	1,70%
					3,98%
	P-PO ₄ (g)	Diluido	0,053	0,016	0,000
		Concentrado	0,012	0,038	0,001
		Electrolito	0,000	0,000	0,000
		Total	0,065	0,054	0,001
		Porcentaje	100%	82,89%	1,62%
					15,49%
12,5 V	N-NH ₄ (g)	Diluido	0,383	0,014	0,000
		Concentrado	0,085	0,407	0,006
		Electrolito	0,000	0,095	0,001
		Total	0,468	0,515	0,008
		Porcentaje	100%	110,18%	1,65%
					-0,055
	P-PO ₄ (g)	Diluido	0,057	0,016	0,000
		Concentrado	0,012	0,042	0,001
		Electrolito	0,000	0,000	0,000
		Total	0,070	0,058	0,001
		Porcentaje	100%	83,21%	1,62%
					15,17%
0,24 A	N-NH ₄ (g)	Diluido	0,350	0,067	0,001
		Concentrado	0,076	0,279	0,005
		Electrolito	0,000	0,067	0,000
		Total	0,426	0,413	0,007
		Porcentaje	100%	96,94%	1,54%
					1,51%
	P-PO ₄ (g)	Diluido	0,042	0,017	0,000
		Concentrado	0,009	0,025	0,001
		Electrolito	0,000	0,000	0,000
		Total	0,052	0,043	0,001
		Porcentaje	100%	82,84%	1,49%
					15,67%

Tabla A.7. *Balances de materia del apartado 5.1 (LD-H₂SO₄).*

		Entrada (g)	Salida (g)	Muestras (g)	Error (g)
N-NH ₄ (g)	Diluido	1,058	0,189	0,003	
	Concentrado	0,086	0,811	0,038	
	Electrolito	0,000	0,116	0,002	
	Total	1,144	1,116	0,043	-0,016
	Porcentaje	100%	97,63%	3,78%	-1,41%
P-PO ₄ (g)	Diluido	0,186	0,077	0,001	
	Concentrado	0,016	0,059	0,003	
	Electrolito	0,000	0,000	0,000	
	Total	0,202	0,136	0,004	0,062
	Porcentaje	100%	67,40%	2,06%	30,54%
S-SO ₄ (g)	Diluido	3,545	0,637	0,009	
	Concentrado	1,186	3,493	0,175	
	Electrolito	1,105	1,073	0,020	
	Total	5,836	5,203	0,204	0,430
	Porcentaje	100%	89,15%	3,49%	7,36%
Ca (g)	Diluido	3,150	0,665	0,010	
	Concentrado	0,247	1,434	0,096	
	Electrolito	0,000	0,294	0,005	
	Total	3,397	2,392	0,111	0,893
	Porcentaje	100%	70,43%	3,27%	26,30%
Mg (g)	Diluido	0,837	0,258	0,004	
	Concentrado	0,065	0,593	0,007	
	Electrolito	0,000	0,083	0,000	
	Total	0,903	0,934	0,011	-0,043
	Porcentaje	100%	103,48%	1,23%	-4,71%
K (g)	Diluido	0,197	0,036	0,001	
	Concentrado	0,016	0,150	0,007	
	Electrolito	0,000	0,021	0,000	
	Total	0,213	0,207	0,008	-0,001
	Porcentaje	100%	96,99%	3,68%	-0,67%

Tabla A. 8. *Balances de materia del apartado 5.2 (LD-HCl).*

		Entrada (g)	Salida (g)	Muestras (g)	Error (g)
N-NH ₄ (g)	Diluido	1,606	0,398	0,007	
	Concentrado	0,094	0,985	0,073	
	Electrolito	0,000	0,170	0,005	
	Total	1,700	1,552	0,085	0,062
	Porcentaje	100%	91,33%	5,01%	3,66%
P-PO ₄ (g)	Diluido	0,186	0,088	0,001	
	Concentrado	0,010	0,067	0,005	
	Electrolito	0,000	0,000	0,000	
	Total	0,196	0,154	0,007	0,035
	Porcentaje	100%	78,54%	3,41%	18,05%
S-SO ₄ (g)	Diluido	2,747	0,597	0,011	
	Concentrado	0,188	2,446	0,181	
	Electrolito	1,047	1,060	0,034	
	Total	3,982	4,103	0,225	-0,346
	Porcentaje	100%	103,02%	5,66%	-8,68%
Ca (g)	Diluido	4,427	1,013	0,018	
	Concentrado	0,237	2,840	0,209	
	Electrolito	0,000	0,243	0,006	
	Total	4,664	4,097	0,233	0,334
	Porcentaje	100%	87,84%	4,99%	7,16%
Mg (g)	Diluido	1,124	0,353	0,006	
	Concentrado	0,060	0,686	0,049	
	Electrolito	0,000	0,062	0,001	
	Total	1,184	1,101	0,057	0,026
	Porcentaje	100%	93,03%	4,79%	2,18%
K (g)	Diluido	0,273	0,068	0,001	
	Concentrado	0,014	0,170	0,012	
	Electrolito	0,000	0,026	0,001	
	Total	0,287	0,263	0,014	0,010
	Porcentaje	100%	91,68%	4,85%	3,46%

Tabla A 9. *Balances de materia del apartado 5.3 (LD-EDR).*

		Entrada (g)	Salida (g)	Muestras (g)	Error (g)
N-NH ₄ (g)	Diluido	1,460	0,249	0,005	
	Concentrado	0,094	0,873	0,056	
	Electrolito	0,000	0,185	0,005	
	Total	1,554	1,308	0,066	0,180
	Porcentaje	100%	84,17%	4,26%	11,57%
P-PO ₄ (g)	Diluido	0,173	0,089	0,001	
	Concentrado	0,011	0,054	0,004	
	Electrolito	0,000	0,000	0,000	
	Total	0,185	0,143	0,006	0,036
	Porcentaje	100%	77,50%	3,04%	19,46%
S-SO ₄ (g)	Diluido	2,445	0,301	0,006	
	Concentrado	0,188	2,181	0,141	
	Electrolito	0,931	1,042	0,035	
	Total	3,564	3,524	0,183	-0,143
	Porcentaje	100%	98,88%	5,13%	-4,01%
Mg (g)	Diluido	1,004	0,407	0,007	
	Concentrado	0,060	0,611	0,041	
	Electrolito	0,000	0,085	0,002	
	Total	1,064	1,103	0,050	-0,089
	Porcentaje	100%	103,62%	4,69%	-8,32%
Ca (g)	Diluido	3,864	0,959	0,018	
	Concentrado	0,237	2,282	0,163	
	Electrolito	0,000	0,328	0,007	
	Total	4,101	3,570	0,188	0,343
	Porcentaje	100%	87,05%	4,59%	8,36%
K (g)	Diluido	0,317	0,065	0,001	
	Concentrado	0,020	0,205	0,013	
	Electrolito	0,000	0,040	0,001	
	Total	0,336	0,311	0,016	0,010
	Porcentaje	100%	92,36%	4,63%	3,01%

Tabla A.10. *Balances de materia del apartado 5.4 (LD-Blanda).*

		Entrada (g)	Salida (g)	Muestras (g)	Error (g)
N-NH ₄ (g)	Diluido	3,974	1,465	0,012	
	Concentrado	0,101	1,990	0,091	
	Electrolito	0,000	0,314	0,000	
	Total	4,075	3,769	0,103	0,202
	Porcentaje	100%	92,50%	2,53%	4,97%
P-PO ₄ (g)	Diluido	0,456	0,218	0,002	
	Concentrado	0,013	0,162	0,006	
	Electrolito	0,000	0,000	0,000	
	Total	0,469	0,380	0,007	0,081
	Porcentaje	100%	81,07%	1,57%	17,36%
S-SO ₄ (g)	Diluido	1,746	0,660	0,005	
	Concentrado	0,049	1,418	0,052	
	Electrolito	0,931	0,401	0,037	
	Total	2,726	2,480	0,094	0,152
	Porcentaje	100%	90,97%	3,46%	5,58%
Mg (g)	Diluido	1,022	0,506	0,004	
	Concentrado	0,024	0,405	0,018	
	Electrolito	0,000	0,064	0,002	
	Total	1,046	0,975	0,025	0,046
	Porcentaje	100%	93,22%	2,34%	4,43%
Ca (g)	Diluido	3,398	1,630	0,014	
	Concentrado	0,083	1,558	0,077	
	Electrolito	0,000	0,212	0,008	
	Total	3,482	3,400	0,098	-0,016
	Porcentaje	100%	97,65%	2,83%	-0,47%
K (g)	Diluido	0,188	0,042	0,000	
	Concentrado	0,005	0,116	0,005	
	Electrolito	0,000	0,024	0,000	
	Total	0,193	0,182	0,006	0,005
	Porcentaje	100%	94,36%	2,90%	2,73%

Tabla A. 11. *Balances de materia del apartado 6.1.1 (combinación de celdas en serie, etapa 1).*

		Entrada (g)	Salida (g)	Muestras (g)	Error (g)
N-NH ₄ (g)	Diluido	0,750	0,317	0,002	
	Concentrado	0,074	0,471	0,009	
	Electrolito	0,000	0,085	0,001	
	Total	0,824	0,873	0,013	-0,062
	Porcentaje	100%	105,94%	1,55%	-7,49%
P-PO ₄ (g)	Diluido	0,109	0,072	0,001	
	Concentrado	0,011	0,042	0,001	
	Electrolito	0,000	0,000	0,000	
	Total	0,120	0,114	0,002	0,005
	Porcentaje	100%	94,59%	1,30%	4,11%
S-SO ₄ (g)	Diluido	1,610	0,624	0,005	
	Concentrado	0,174	1,327	0,025	
	Electrolito	0,641	0,559	0,014	
	Total	2,426	2,509	0,044	-0,127
	Porcentaje	100%	103,44%	1,80%	-5,24%
Mg (g)	Diluido	0,737	0,499	0,004	
	Concentrado	0,073	0,344	0,007	
	Electrolito	0,000	0,018	0,000	
	Total	0,810	0,861	0,011	-0,062
	Porcentaje	100%	106,33%	1,34%	-7,66%
Ca (g)	Diluido	2,565	1,207	0,009	
	Concentrado	0,257	1,528	0,030	
	Electrolito	0,000	0,098	0,001	
	Total	2,822	2,833	0,041	-0,051
	Porcentaje	100%	100,38%	1,44%	-1,82%
K (g)	Diluido	0,285	0,137	0,001	
	Concentrado	0,028	0,167	0,007	
	Electrolito	0,000	0,026	0,000	
	Total	0,313	0,330	0,008	-0,025
	Porcentaje	100%	105,47%	2,66%	-8,13%
Cl (g)	Diluido	4,219	2,379	0,018	
	Concentrado	2,130	3,942	0,077	
	Electrolito	0,000	0,055	0,001	
	Total	6,350	6,376	0,096	-0,122
	Porcentaje	100%	100,41%	1,51%	-1,92%
Na (g)	Diluido	2,158	1,547	0,012	
	Concentrado	0,216	0,896	0,018	
	Electrolito	0,000	0,151	0,002	
	Total	2,373	2,594	0,032	-0,253
	Porcentaje	100%	109,29%	1,35%	-10,64%

Tabla A.12. *Balances de materia del apartado 6.1.2 (combinación de celdas en serie, etapa 2).*

		Entrada (g)	Salida (g)	Muestras (g)	Error (g)
N-NH ₄ (g)	Diluido	0,186	0,017	0,000	
	Concentrado	0,471	0,485	0,019	
	Electrolito	0,084	0,155	0,004	
	Total	0,740	0,657	0,023	0,060
	Porcentaje	100%	88,79%	3,12%	8,09%
P-PO ₄ (g)	Diluido	0,045	0,009	0,000	
	Concentrado	0,042	0,057	0,002	
	Electrolito	0,000	0,000	0,000	
	Total	0,086	0,066	0,002	0,019
	Porcentaje	100%	75,93%	2,51%	21,56%
S-SO ₄ (g)	Diluido	0,339	0,062	0,001	
	Concentrado	1,327	1,506	0,059	
	Electrolito	0,849	0,919	0,028	
	Total	2,514	2,487	0,088	-0,061
	Porcentaje	100%	98,93%	3,51%	-2,44%
Mg (g)	Diluido	0,286	0,023	0,001	
	Concentrado	0,344	0,480	0,017	
	Electrolito	0,018	0,048	0,001	
	Total	0,648	0,551	0,018	0,079
	Porcentaje	100%	85,01%	2,81%	12,18%
Ca (g)	Diluido	0,719	0,026	0,001	
	Concentrado	1,528	1,857	0,068	
	Electrolito	0,098	0,185	0,004	
	Total	2,344	2,068	0,073	0,203
	Porcentaje	100%	88,20%	3,13%	8,67%
K (g)	Diluido	0,079	0,005	0,000	
	Concentrado	0,167	0,192	0,007	
	Electrolito	0,026	0,050	0,001	
	Total	0,272	0,246	0,009	0,017
	Porcentaje	100%	90,58%	3,20%	6,22%
Cl (g)	Diluido	2,379	0,204	0,004	
	Concentrado	3,942	5,555	0,194	
	Electrolito	0,055	0,061	0,002	
	Total	6,376	5,820	0,200	0,356
	Porcentaje	100%	91,28%	3,13%	5,58%
Na (g)	Diluido	1,547	0,073	0,002	
	Concentrado	0,896	1,295	0,045	
	Electrolito	0,151	0,336	0,007	
	Total	2,594	1,704	0,054	0,836
	Porcentaje	100%	65,70%	2,07%	32,22%

Tabla A.13. *Balances de materia del apartado 6.1.3 (combinación de celdas en serie, proceso global).*

		Entrada (g)	Salida (g)	Muestras (g)	Error (g)
N-NH ₄ (g)	Diluido	0,750	0,017	0,003	
	Concentrado	0,074	0,485	0,028	
	Electrolito	0,000	0,155	0,005	
	Total	0,824	0,657	0,036	0,131
	Porcentaje	100%	79,75%	4,35%	15,90%
P-PO ₄ (g)	Diluido	0,109	0,009	0,001	
	Concentrado	0,011	0,057	0,003	
	Electrolito	0,000	0,000	0,000	
	Total	0,120	0,066	0,004	0,051
	Porcentaje	100%	54,46%	3,10%	42,44%
S-SO ₄ (g)	Diluido	1,610	0,062	0,005	
	Concentrado	0,174	1,506	0,084	
	Electrolito	0,931	0,919	0,042	
	Total	2,716	2,487	0,132	0,097
	Porcentaje	100%	91,58%	4,86%	3,56%
Mg (g)	Diluido	0,737	0,023	0,004	
	Concentrado	0,073	0,480	0,024	
	Electrolito	0,000	0,048	0,001	
	Total	0,810	0,551	0,029	0,230
	Porcentaje	100%	68,00%	3,59%	28,41%
Ca (g)	Diluido	2,565	0,026	0,010	
	Concentrado	0,257	1,857	0,099	
	Electrolito	0,000	0,185	0,006	
	Total	2,822	2,068	0,114	0,640
	Porcentaje	100%	73,27%	4,04%	22,70%
K (g)	Diluido	0,285	0,005	0,001	
	Concentrado	0,028	0,192	0,014	
	Electrolito	0,000	0,050	0,002	
	Total	0,313	0,246	0,017	0,049
	Porcentaje	100%	78,83%	5,45%	15,72%
Cl (g)	Diluido	4,219	0,204	0,022	
	Concentrado	2,130	5,555	0,271	
	Electrolito	0,000	0,061	0,003	
	Total	6,350	5,820	0,296	0,234
	Porcentaje	100%	91,66%	4,66%	3,68%
Na (g)	Diluido	2,158	0,073	0,013	
	Concentrado	0,216	1,295	0,063	
	Electrolito	0,000	0,336	0,009	
	Total	2,373	1,704	0,086	0,583
	Porcentaje	100%	71,81%	3,62%	24,57%

Tabla A.14. *Balances de materia del apartado 6.2.1 (combinación de un pretratamiento con ED convencional en modo galvanostático).*

		Entrada (g)	Salida (g)	Muestras (g)	Error (g)
N-NH ₄ (g)	Diluido	3,605	1,611	0,012	
	Concentrado	0,078	1,662	0,085	
	Electrolito	0,000	0,174	0,008	
	Total	3,683	3,446	0,106	0,131
	Porcentaje	100%	93,57%	2,87%	3,56%
P-PO ₄ (g)	Diluido	0,690	0,427	0,003	
	Concentrado	0,015	0,183	0,010	
	Electrolito	0,000	0,000	0,000	
	Total	0,705	0,609	0,013	0,083
	Porcentaje	100%	86,40%	1,80%	11,79%
S-SO ₄ (g)	Diluido	6,435	3,379	0,026	
	Concentrado	0,139	3,573	0,181	
	Electrolito	1,163	1,372	0,077	
	Total	7,738	8,324	0,284	-0,869
	Porcentaje	100%	107,56%	3,67%	-11,23%
Mg (g)	Diluido	1,493	0,833	0,006	
	Concentrado	0,032	0,505	0,010	
	Electrolito	0,000	0,086	0,000	
	Total	1,526	1,424	0,016	0,086
	Porcentaje	100%	93,30%	1,04%	5,66%
Ca (g)	Diluido	1,594	0,852	0,006	
	Concentrado	0,035	0,619	0,034	
	Electrolito	0,000	0,129	0,006	
	Total	1,628	1,601	0,047	-0,019
	Porcentaje	100%	98,31%	2,87%	-1,18%
K (g)	Diluido	1,295	0,596	0,005	
	Concentrado	0,028	0,569	0,029	
	Electrolito	0,000	0,060	0,003	
	Total	1,324	1,225	0,037	0,062
	Porcentaje	100%	92,56%	2,78%	4,66%
Cl (g)	Diluido	20,274	11,685	0,088	
	Concentrado	8,728	15,451	0,779	
	Electrolito	0,000	0,190	0,008	
	Total	29,001	27,326	0,875	0,800
	Porcentaje	100%	94,22%	3,02%	2,76%
Na (g)	Diluido	24,965	14,975	0,113	
	Concentrado	0,541	8,383	0,433	
	Electrolito	0,000	1,089	0,043	
	Total	25,506	24,446	0,589	0,470
	Porcentaje	100%	95,85%	2,31%	1,84%

Tabla A.15. *Balances de materia del apartado 6.3 (aplicación de un proceso de electrodiálisis selectiva).*

		Entrada (g)	Salida (g)	Muestras (g)	Error (g)
N-NH ₄ (g)	Diluido	1,529	0,025	0,001	
	Concentrado	0,072	0,808	0,032	
	Electrolito	0,000	0,395	0,008	
	Producto catiónico	0,000	0,018	0,001	
	Total	1,601	1,246	0,042	0,313
	Porcentaje	100%	77,80%	2,65%	19,55%
P-PO ₄ (g)	Diluido	0,293	0,051	0,001	
	Concentrado	0,014	0,110	0,007	
	Electrolito	0,000	0,000	0,000	
	Producto catiónico	0,000	0,000	0,000	
	Total	0,307	0,162	0,007	0,138
	Porcentaje	100%	52,68%	2,36%	44,96%
S-SO ₄ (g)	Diluido	3,613	0,100	0,002	
	Concentrado	0,169	2,665	0,124	
	Electrolito	1,511	1,469	0,050	
	Producto catiónico	0,000	0,032	0,004	
	Total	5,293	4,266	0,181	0,847
	Porcentaje	100%	80,59%	3,41%	15,99%
Mg (g)	Diluido	1,472	0,082	0,002	
	Concentrado	0,069	0,691	0,027	
	Electrolito	0,000	0,008	0,001	
	Producto catiónico	0,000	0,368	0,016	
	Total	1,541	1,149	0,046	0,347
	Porcentaje	100%	74,53%	2,97%	22,50%
Ca (g)	Diluido	5,745	0,245	0,004	
	Concentrado	0,269	3,308	0,140	
	Electrolito	0,000	0,037	0,002	
	Producto catiónico	0,000	0,720	0,032	
	Total	6,014	4,310	0,178	1,526
	Porcentaje	100%	71,67%	2,96%	25,37%
K (g)	Diluido	0,442	0,020	0,001	
	Concentrado	0,021	0,278	0,012	
	Electrolito	0,000	0,078	0,002	
	Producto catiónico	0,000	0,014	0,001	
	Total	0,463	0,390	0,016	0,057
	Porcentaje	100%	84,22%	3,41%	12,37%
Cl (g)	Diluido	11,132	0,782	0,016	
	Concentrado	2,198	8,837	0,358	
	Electrolito	0,000	0,071	0,071	
	Producto catiónico	1,773	3,062	0,175	
	Total	15,103	12,752	0,619	1,732
	Porcentaje	100%	84,43%	4,10%	11,47%
Na (g)	Diluido	4,825	0,729	0,011	
	Concentrado	0,226	3,239	0,173	
	Electrolito	0,000	0,882	0,025	
	Producto catiónico	1,150	0,209	0,020	
	Total	6,201	5,059	0,230	0,912
	Porcentaje	100%	81,59%	3,70%	14,70%