

Abril 2017

**RECUPERACIÓN DE METANO DISUELTO EN EL EFLUENTE DE UN REACTOR ANAEROBIO DE LECHO
EXPANDIDO MEDIANTE CONTACTORES DE MEMBRANAS**

M. Henares

Autora:

María Henares Jiménez

Directores:

Dr. Vicente Martínez Soria

Dra. Marta Izquierdo Sanchis

**TESIS DOCTORAL
PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA
QUÍMICA, AMBIENTAL Y DE PROCESOS**

ABRIL 2017

**RECUPERACIÓN DE METANO DISUELTO EN
EL EFLUENTE DE UN REACTOR ANAEROBIO
DE LECHO EXPANDIDO MEDIANTE
CONTACTORES DE MEMBRANAS**



VNIVERSITAT Đ VALÈNCIA
[] Escola Tècnica Superior d'Enginyeria
Departament d'Enginyeria Química



RECUPERACIÓN DE METANO DISUELTO EN EL EFLUENTE DE UN REACTOR ANAEROBIO DE LECHO EXPANDIDO MEDIANTE CONTACTORES DE MEMBRANAS

Programa de doctorado: Ingeniería Química, Ambiental y de Procesos
Departamento de Ingeniería Química

Memoria que, para optar al Título de
Doctora por la Universitat de València,
presenta **MARÍA HENARES JIMÉNEZ**

Directores de tesis,
Dr. VICENTE MARTÍNEZ SORIA
Dra. MARTA IZQUIERDO SANCHIS

Valencia, abril de 2017

Dr. VICENTE MARTÍNEZ SORIA, Profesor Titular del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat de València, y

Dra. MARTA IZQUIERDO SANCHIS, Contratada Doctora Interina del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat de València.

CERTIFICAN: Que **Dña. María Henares Jiménez**, con Título de Ingeniería Química y Máster en Biotecnología, ha realizado bajo su dirección el trabajo que bajo el título de: **“RECUPERACIÓN DE METANO DISUELTO EN EL EFLUENTE DE UN REACTOR ANAEROBIO DE LECHO EXPANDIDO MEDIANTE CONTACTORES DE MEMBRANAS”** presenta en esta Memoria y que constituye su Tesis para optar al Título de Doctora por la Universitat de València en el Programa de Doctorado en Ingeniería Química, Ambiental y de Procesos.

Y para que conste a los efectos oportunos firman el presente certificado en Valencia a _____ de _____ de 2017.

Fdo.: Dr. Vicente Martínez Soria

Fdo.: Dra. Marta Izquierdo Sanchis

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer a mis directores de tesis, Vicente Martínez y Marta Izquierdo, por la posibilidad de trabajar bajo su dirección para la realización de esta tesis, además de por la dedicación e implicación en el desarrollo de la misma.

Quiero agradecer a Carmen Gabaldón, Paula Marzal, Josep Manuel Peñarrocha y Javier Álvarez por su acogida en el grupo de investigación y la ayuda prestada durante estos años siempre que la he necesitado.

Quiero extender mi agradecimiento a todos mis compañeros. A los que estuvieron desde el principio y me acogieron de la mejor forma, integrándome en el grupo, haciendo más llevadera la distancia, y por su amistad, a Pau, Carlos, Jordi, Feliu, M. Carmen, David y Nadine. A los que llegaron después, gracias por los buenos momentos compartidos y la compañía en el laboratorio: Pablo, Dani, Keisy y Lidia. Gracias también a todos los miembros del departamento que me han prestado su ayuda durante estos años.

A mis padres, por el esfuerzo para brindarme la mejor educación, por el apoyo incondicional en cualquier decisión que he tomado en mi vida y su confianza en mí.

A Alberto, por estar a mi lado durante todos estos años y acompañarme en esta aventura, por su comprensión, apoyo y palabras de ánimo. No sería lo que soy sin ti, gracias.

Finalmente, me gustaría agradecer a la Generalitat Valenciana (Proyecto Prometeo 053/2013) la beca concedida para la realización de la presente tesis doctoral.

Resumen

La emisión de gases de efecto invernadero (GEI) a la atmósfera supone uno de los problemas medioambientales más importantes en la actualidad, debido a su relación con el calentamiento global y el cambio climático. En este sentido, uno de los GEI más relevantes es el metano, con un potencial de calentamiento global 28 veces superior al del dióxido de carbono. El sector del tratamiento de aguas residuales contribuye a las emisiones de metano, siendo de especial relevancia los tratamientos anaerobios que se llevan a cabo a temperatura ambiente. En estos sistemas, una parte del metano generado puede encontrarse disuelto en el efluente del proceso, debido al aumento de la solubilidad del metano a temperaturas bajas. La desgasificación controlada del metano de los efluentes de los tratamientos anaerobios tiene una gran importancia, no sólo por los efectos negativos sobre el medio ambiente de las emisiones difusas y su contribución al cambio climático, sino por la recuperación de una potencial fuente de energía. Los métodos convencionales de desgasificación como las torres de relleno o de platos presentan algunos inconvenientes debido al contacto directo entre la fase líquida y gas, como emulsiones, formación de espumas, anegamientos, etc. En este sentido, la tecnología de los contactores de membrana surge como alternativa para los procesos de desgasificación de corrientes líquidas.

En este trabajo de tesis doctoral se aborda el estudio de la recuperación de metano disuelto en el efluente de un reactor anaerobio mediante contactores de membranas de fibras huecas. Los resultados obtenidos sirven como punto de partida para la evaluación de la implantación de esta tecnología en los sistemas de tratamientos anaerobios de aguas.

Para realizar este estudio se tomó como efluente problema la corriente de recirculación de un reactor anaerobio de lecho expandido de laboratorio, con una concentración sobresaturada de metano disuelto. Tras la puesta en marcha y operación a alta carga del reactor, y después de evaluar el funcionamiento estable del mismo, se conectaron alternativamente dos contactores de membranas de fibras huecas de polidimetilsiloxano (PDMS) y de polipropileno (PP) a la corriente de recirculación de reactor.

Los contactores de membrana utilizados para aplicaciones de desgasificación pueden trabajar principalmente en dos modos de operación: a vacío y con gas de arrastre (en este caso nitrógeno). Para estudiar ambos modos de operación, se evaluó la influencia de diferentes parámetros operacionales en la eficacia de eliminación de metano disuelto con los contactores de PDMS y PP: caudal de líquido, caudal de nitrógeno, presión de vacío y configuración del líquido

en el contactor. Se observó una disminución de la eficacia de eliminación con el aumento del caudal de líquido tratado y con la disminución de la presión de vacío aplicada. Las eficacias máximas de eliminación de metano en el modo de operación a vacío resultaron de 77 % y 93 % para los contactores de PDMS y PP respectivamente, a un caudal de líquido de 0.36 L h^{-1} para el contactor de PDMS y de 4.07 L h^{-1} para el de PP, a una presión de vacío de 800 mbar. En el modo de operación con gas de arrastre, no se observaron variaciones significativas en la eficacia de eliminación cuando se modificó el caudal de nitrógeno. Se obtuvo una eficacia de eliminación máxima del 74 % con el contactor de PDMS con un caudal de líquido de 0.36 L h^{-1} y de nitrógeno de 27 L h^{-1} ; mientras que con el contactor de PP se alcanzó un 98 % con un caudal de 4.07 L h^{-1} y un caudal de nitrógeno de 800 L h^{-1} . El contactor de PP mostró mayores eficacias de eliminación que el de PDMS en general, salvo en los experimentos realizados a vacío y a caudales de líquido superiores a 13.56 L h^{-1} , en los que el contactor de PP experimentó un descenso brusco en su eficacia de eliminación, atribuido al fenómeno de mojado de los poros.

Las operaciones a vacío y con nitrógeno como gas de arrastre mostraron eficacias de eliminación muy similares con el contactor de PDMS. Sin embargo, para el contactor de PP fue más eficiente la eliminación de metano disuelto con la operación con gas de arrastre. Para ambos modos de operación, se evaluó la influencia sobre la eficacia de eliminación de la configuración del líquido en el contactor (por el interior o por el exterior de las fibras). La configuración con el líquido por el interior de las fibras fue siempre más eficaz, debido probablemente a la menor velocidad del líquido por la carcasa y a la aparición del fenómeno de canalización o *bypass*.

Se llevó a cabo un estudio básico de la recuperación energética derivada de la utilización del metano recuperado en los ensayos de laboratorio de la operación a vacío, obteniéndose una energía recuperada positiva a todas las presiones de vacío ensayadas, tanto con el contactor de PDMS como con el de PP. Además, se calcularon las emisiones difusas de metano evitadas a partir de los resultados de laboratorio, obteniéndose un valor de hasta 1128 kg de CO_2 equivalente por cada 1000 m^3 de agua tratada.

El estudio de la transferencia de materia en los contactores de membrana resulta de gran importancia para poder llevar a cabo un adecuado dimensionado y funcionamiento de los mismos. En este trabajo se realizó tanto la obtención de los coeficientes de transferencia de materia experimentales de los ensayos realizados, como la estimación de los coeficientes de transferencia de materia a partir de correlaciones bibliográficas. Se pudo observar un aumento de los coeficientes de

transferencia de materia experimentales con la presión de vacío aplicada, con el caudal de líquido tratado y con el caudal de nitrógeno utilizado. Se corroboró el fenómeno de mojado de los poros de la membrana de PP al observarse un brusco descenso del coeficiente de transferencia experimental a caudales intermedios. Con la estimación de los coeficientes de transferencia de materia con correlaciones, se pudo comprobar que la resistencia a la transferencia de materia predominante en estos sistemas es la de la fase líquida, siendo la de la fase gas despreciable, y la de la membrana especialmente significativa en el caso de mojado de los poros de la membrana de PP. El fenómeno de sobresaturación de metano tuvo un efecto positivo sobre la transferencia de materia, resultando en valores de la resistencia experimental inferiores a los estimados con las correlaciones, especialmente evidente en los experimentos a vacío con la membrana de PDMS. Se ha estimado un factor de intensificación de la transferencia de materia (E) debido a la sobresaturación, asociado a la resistencia de la fase líquida, resultando en un valor de 1.6 para la operación a 500 mbar.

El ensuciamiento de los contactores de membrana es uno de los inconvenientes más comunes de la utilización de la tecnología de membranas, y requiere de un estudio individualizado para poder adaptar las estrategias de lavado a cada caso particular. El trabajo presentado en esta tesis representa el primer estudio sistemático del efecto de la operación a largo plazo de los contactores de membrana sobre la eficacia de eliminación de metano disuelto, y el primer intento de establecer un protocolo de operación de estos sistemas. Durante los experimentos de corta duración de los contactores, se realizaron lavados diarios con agua desionizada que permitieron el funcionamiento estable de los módulos durante 5220 h de operación (2970 h con el líquido por el interior de las fibras y 2250 h por la carcasa) con el contactor de PDMS y de 5130 h (3510 h con el líquido por las fibras y 1620 h por la carcasa) con el de PP, sin observar pérdida de la eficacia de eliminación. Sin embargo, en la operación en continuo sin lavados intermedios, fue indispensable el lavado químico de los módulos para recuperar la eficacia de eliminación inicial. El tiempo de funcionamiento en continuo con el líquido por las fibras sin presencia de ensuciamiento para el contactor de PP fue de 200 horas, superior a las 120 horas obtenidas para el contactor de PDMS. El ensuciamiento con el líquido circulando por la carcasa fue más rápido que por el interior de las fibras, debido probablemente a la menor velocidad de circulación. A la vista de los resultados, se propone una estrategia de lavado consistente en un retrolavado con agua cada 24 horas de operación, tratando de evitar los lavados químicos con el fin de minimizar el consumo de reactivos y el potencial deterioro de las membranas.

En el marco de una futura ampliación del estudio presentado en esta tesis doctoral a escala piloto, se procedió al dimensionado de un sistema de membranas de PP acoplable al prototipo industrial de biolavador anaerobio desarrollado y operado por el grupo de investigación en el que se enmarca esta tesis doctoral (GI²AM) y por la empresa Pure Air Solutions. Además, se realizó un análisis de costes de la implantación de este sistema de membranas. Para el tratamiento de 3 m³ h⁻¹ de efluente anaerobio, este análisis resultó en una inversión de 14723 € y unos costes operacionales de 7333 € año⁻¹.

Para finalizar, cabe destacar que parte de los resultados presentados en los capítulos 6, 7 y 8 se han publicado en el siguiente artículo:

Henares, M., Izquierdo, M., Peña-Roja, J. M. y Martínez-Soria, V. (2016). Comparative study of degassing membrane modules for the removal of methane from Expanded Granular Sludge Bed anaerobic reactor effluent. *Separation and Purification Technology*, 170, 22–29.

Además, el siguiente trabajo ha sido aceptado para su publicación con revisión:

Henares, M., Izquierdo, M., Marzal, P. y Martínez-Soria, V. Demethanization of aqueous anaerobic effluents using a polydimethylsiloxane membrane module: mass transfer, fouling and feasibility. *Separation and Purification Technology*.

Y, por último, se encuentra en fase de elaboración el artículo:

Henares, M., Ferrero, P., Izquierdo, M. y Martínez-Soria, V. Evaluation of the performance and fouling effect of a polypropylene membrane module treating anaerobic effluents.

Los resultados de esta tesis doctoral se han presentado en cuatro congresos internacionales, en los cuales la doctoranda realizó dos presentaciones orales con los resultados más significativos de este estudio.

Summary

Greenhouse gases (GHG) emissions into the atmosphere is one of the most important environmental problems nowadays, due to its relation with global warming and climate change. One of the most relevant GHG is methane, with a global warming potential 28 times higher than that carbon dioxide. The wastewater treatment sector contributes to methane emissions, especially the anaerobic treatment at ambient temperature. In these systems, part of the produced methane may be dissolved in the water due to the increase of methane solubility at low temperatures. Controlled methane degassing of effluents from anaerobic treatment is of great importance not only because of the negative effects to the environment of diffuse emissions and their contribution to climate change, but also because of the recovery of a potential energy source. Conventional degassing methods such as packed or plate towers present some disadvantages associated to the direct contact between the liquid and gas phases, such as emulsions, foaming, flooding, etc. In this sense, membrane contactor technology is an alternative for the degassing of liquid streams.

This doctoral thesis addresses the study of the recovery of dissolved methane in the effluent of an anaerobic reactor with hollow fiber membrane contactors. Results presented in this thesis are a starting point for the implementation of this technology in anaerobic water treatment systems.

The recirculation stream of a laboratory anaerobic expanded granular sludge bed reactor (EGSB) with an oversaturated concentration of dissolved methane was taken as reference effluent. After the start up, the stable operation of the EGSB reactor at high organic load was evaluated. Then, two polydimethylsiloxane (PDMS) and polypropylene (PP) hollow fiber membrane contactors were alternately coupled to the recirculation stream of the reactor.

Membrane contactors used in degassing applications can operate mainly in two modes of operation: vacuum mode and sweep gas mode (in this case nitrogen). In order to study both modes of operation, the influence of different operational parameters on the removal efficiency of dissolved methane with the PDMS and PP contactors was evaluated: liquid flow rate, nitrogen flow rate, vacuum pressure and configuration of the liquid in the contactor. A decrease in the removal efficiency was observed with the increase of the treated liquid flow rate and with the decrease of the applied vacuum pressure. The maximum removal efficiencies with the vacuum operation mode were 77 % and 93 % for the PDMS and PP contactors, respectively,

at a liquid flow rate of 0.36 L h^{-1} for PDMS contactor and 4.07 L h^{-1} for PP, at a vacuum pressure of 800 mbar. In the operation sweep gas mode, no significant changes in the removal efficiency were observed when the nitrogen flow rate was modified. A maximum removal efficiency of 74 % was obtained with the PDMS contactor with a liquid flow rate of 0.36 L h^{-1} and nitrogen flow rate of 27 L h^{-1} ; while a removal efficiency of 98 % was achieved with the PP contactor at a liquid flow rate of 4.07 L h^{-1} and at a nitrogen flow rate of 800 L h^{-1} . In general, PP contactor showed higher removal efficiencies than PDMS, except for experiments carried out under vacuum conditions and at liquid flow rates higher than 13.56 L h^{-1} , in which the PP contactor experienced a sudden drop in the removal efficiency, attributed to the pore wetting phenomenon.

Vacuum operation and sweep gas with nitrogen showed similar removal efficiencies with the PDMS contactor. However, for the PP contactor, sweep gas operation was more efficient in the methane removal. For both modes of operation, the influence on the removal efficiency of the liquid configuration in the contactor (lumen side or shell side) was evaluated. The configuration with the liquid inside the fibers (lumen side) was always more efficient, probably due to the lower velocity of the liquid through the shell and to the appearance of the channelling or bypass phenomenon.

A basic study of the energy recovery from the use of methane was carried out from the results of the laboratory tests in vacuum mode. A positive recovered energy at all the vacuum pressures tested was obtained, with both the PDMS contactor and with the PP one. In addition, the diffuse emissions of methane avoided from the laboratory results were calculated, obtaining a value of up to 1128 kg of CO_2 equivalent for each 1000 m^3 of treated water.

Mass transfer studies in membrane contactors are of great importance in order to carry out an appropriate dimensioning and operation. In this work, both the experimental mass transfer coefficients obtained from the tests performed and the estimation of the mass transfer coefficients from literature correlations were obtained. An increase of the experimental mass transfer coefficients was observed with the applied vacuum pressure, the treated liquid flow rate and the nitrogen flow rate. The phenomenon of pore wetting of the PP membrane contactor was corroborated by a sharp drop in the experimental mass transfer coefficient at intermediate flow rates. The estimation of mass transfer coefficients with correlations checked that the predominant resistance to the mass transfer in these systems is that of the liquid phase. The gas phase resistance resulted negligible, and that of the membrane was especially significant in the case of pore wetting of the

PP membrane. The methane oversaturation had a positive effect on the mass transfer, resulting in values of experimental resistance lower than those estimated with the correlations, especially in the vacuum tests with the PDMS contactor. An enhancement factor of the mass transfer (E) due to oversaturation has been estimated, associated with the resistance of the liquid phase, resulting in a value of 1.6 for the operation at 500 mbar.

Fouling of membrane contactors is one of the most common drawbacks of the use of membrane technology and requires an individualized study to be able to adapt cleaning strategies to each particular case. The work presented in this doctoral thesis represents the first systematic study of the effect of the long-term operation of membrane contactors on the removal efficiency of dissolved methane, and the first attempt to establish an operating protocol for these systems. During the short-time experiments of the contactors, daily cleanings were carried out with deionized water which allowed the stable operation of the modules for 5220 h (2970 h in lumen side configuration and 2250 h in shell side) with the PDMS contactor and 5130 h (3510 h in lumen side and 1620 h in shell side) with the PP one, without observing loss of removal efficiency. However, in continuous operation without intermediate cleanings, chemical washes of the modules were necessary to recover the initial removal efficiency. The time of continuous operation with the liquid into the fibers without fouling observation was of 200 hours for PP contactor, higher than the 120 hours obtained for PDMS contactor. Fouling with the liquid into the shell was faster than inside the fibers, probably due to the lower liquid velocity. From the results, a cleaning strategy consisting of backwashing with water is proposed every 24 hours, trying to avoid chemical washes in order to minimize reagents consumption and membrane damage.

In the framework of a future extension of the study presented in this doctoral thesis at pilot scale, it was proceeded to the dimensioning of a system of PP membranes coupled to the industrial prototype of anaerobic bioscrubber developed and operated by the research group GI²AM and by the company Pure Air Solutions. A cost analysis of the implantation of this membrane system was performed. For the treatment of 3 m³ h⁻¹ of anaerobic effluent, this analysis resulted in an investment of 14723 € and operational costs of 7333 € per year.

Finally, it should be noted that part of the results presented in chapters 6, 7 and 8 has been published in the following scientific paper:

Henares, M., Izquierdo, M., Peña-Roja, J. M. and Martínez-Soria, V. (2016). Comparative study of degassing membrane modules for the removal of methane

from Expanded Granular Sludge Bed anaerobic effluent reactor. *Separation and Purification Technology*, 170, 22-29.

In addition, the following work is accepted for publication with revisions:

Henares, M., Izquierdo, M., Marzal, P. and Martínez-Soria, V. Demethanization of aqueous anaerobic effluents using a polydimethylsiloxane membrane module: mass transfer, fouling and feasibility. *Separation and Purification Technology*.

And, finally, the next paper is being prepared for publication:

Henares, M., Ferrero, P., Izquierdo, M. and Martínez-Soria, V. Evaluation of the performance and fouling effect of a polypropylene membrane module treating anaerobic effluents.

The results of this doctoral thesis have been presented in four international conferences, in which two oral presentations were made by the PhD student with the most significant results of this study.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	Problemática ambiental.....	3
1.1.1	Emisiones de gases de efecto invernadero y cambio climático	3
1.1.1.1	Principales gases de efecto invernadero y fuentes de emisión	3
1.1.1.2	Cambio climático: consecuencias y políticas de mitigación ...	6
1.1.2	Fuentes de emisión de metano	8
1.1.3	Tratamientos anaerobios de aguas residuales: producción de biogás y emisiones de metano.....	11
1.2	Tratamiento anaerobio de lecho granular.....	12
1.2.1	Aspectos bioquímicos y microbiológicos.....	13
1.2.2	Parámetros ambientales y operacionales	15
1.2.3	Configuraciones de reactores anaerobios de lecho granular.....	18
1.2.3.1	Reactor anaerobio de manto de lodo con flujo ascendente (UASB).....	18
1.2.3.2	Reactor anaerobio de lecho expandido (EGSB).....	18
1.2.4	Metano disuelto en efluentes de procesos anaerobios.....	19
1.3	Procesos para la desgasificación de corrientes líquidas	23
1.3.1	Desgasificación térmica	24
1.3.2	Desgasificación por desorción	24
1.3.3	Desgasificación por oxidación	25
2	TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE GASES DE CORRIENTES LÍQUIDAS	29
2.1	Procesos de separación con membranas	31
2.1.1	Microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa .	33
2.1.2	Electrodialisis.....	35
2.1.3	Separación de gases	35
2.1.4	Pervaporación.....	35
2.1.5	Absorción/Extracción con membranas: contactores de membrana	36
2.2	Tipos de membranas.....	39
2.2.1	Clasificación en función de la morfología.....	40
2.2.2	Clasificación en función de la composición y estructura microscópica.....	41
2.3	Módulos de membrana.....	43

2.3.1	Módulos de placa y bastidor	44
2.3.2	Módulos en espiral	44
2.3.3	Módulos tubulares.....	45
2.3.4	Módulos de fibras huecas.....	46
2.4	Contactores de membrana para la desgasificación de corrientes líquidas	47
2.4.1	Desgasificación de oxígeno y dióxido de carbono en agua	48
2.4.2	Desgasificación de metano en efluentes anaerobios.....	49
2.4.3	Ensuciamiento de los contactores de membrana	53
3	OBJETIVOS	57
4	MATERIALES Y MÉTODOS	61
4.1	Montaje experimental	63
4.1.1	Reactor anaerobio de lecho granular expandido	63
4.1.2	Contactores de membrana.....	65
4.1.2.1	Evaluación de la eficacia de eliminación de los módulos.....	67
4.1.2.2	Lavado de los módulos	68
4.2	Técnicas analíticas utilizadas	69
4.2.1	Determinación de metano y dióxido de carbono disueltos	69
4.2.2	Puesta en marcha y calibrado del cromatógrafo de gases.....	70
4.2.3	Determinación de la presión de líquido en los contactores de membrana	72
4.2.4	Determinación del caudal de metano y composición del biogás del reactor anaerobio	73
4.2.5	Determinación de pH, conductividad y temperatura.....	73
4.2.6	Determinación de la concentración de alcalinidad y concentración de AGV	73
4.2.7	Determinación de la concentración de DQO, carbono orgánico total, carbono inorgánico y carbono total	73
4.2.8	Determinación de contenido en sólidos.....	74
4.2.9	Determinación de la concentración de nutrientes.....	74
4.3	Determinación de los coeficientes de transferencia de materia.....	75
4.3.1	Cálculo del coeficiente global experimental de transferencia de materia ($K_{L,exp}$).....	75
4.3.2	Estimación de los coeficientes individuales de transferencia de materia de la fase gas, de la membrana y de la fase líquida.....	76

4.3.2.1	Estimación del coeficiente individual de transferencia de materia del fluido que circula por el interior de las fibras del contactor de membrana.....	77
4.3.2.2	Estimación del coeficiente individual de transferencia de materia del fluido que circula por la carcasa del contactor de membrana	78
4.3.2.3	Estimación del coeficiente individual de transferencia de materia de la membrana	79
5	FUNCIONAMIENTO DEL REACTOR BIOLÓGICO: CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE ANAEROBIO	83
5.1	Plan de trabajo	85
5.1.1	Puesta en marcha y operación a alta carga del reactor anaerobio de lecho expandido	86
5.1.2	Caracterización del efluente del reactor anaerobio de lecho expandido	87
5.2	Resultados y discusión	87
5.2.1	Puesta en marcha y operación a alta carga del reactor anaerobio de lecho expandido	87
5.2.2	Caracterización del efluente del reactor anaerobio de lecho expandido	91
5.3	Conclusiones	93
6	ESTUDIO DE LA OPERACIÓN DE LOS CONTACTORES DE MEMBRANA A VACÍO	95
6.1	Plan de trabajo	98
6.2	Resultados y discusión	100
6.2.1	Determinación de la duración de los experimentos	100
6.2.2	Evaluación de la influencia de las variables de operación en la eficacia de eliminación	101
6.2.2.1	Influencia de la presión de vacío	101
6.2.2.2	Influencia del caudal de líquido tratado.....	104
6.2.3	Influencia de la configuración de los contactores en la eficacia de eliminación	110

6.2.4	Evaluación de la eficacia de eliminación de dióxido de carbono disuelto en el efluente del reactor anaerobio de lecho fluidizado	113
6.2.5	Evaluación del aprovechamiento energético	115
6.3	Conclusiones	120
7	ESTUDIO DE LA OPERACIÓN DE LOS CONTACTORES DE MEMBRANA CON UN GAS DE ARRASTRE	123
7.1	Plan de trabajo	125
7.2	Resultados y discusión	128
7.2.1	Evaluación de la influencia de las variables de operación en la eficacia de eliminación	128
7.2.1.1	Influencia del caudal de nitrógeno	128
7.2.1.2	Influencia del caudal de líquido tratado.....	130
7.2.2	Influencia de la configuración de los contactores en la eficacia de eliminación	133
7.2.3	Evaluación de la eficacia de eliminación de dióxido de carbono disuelto en el efluente del reactor anaerobio de lecho fluidizado	135
7.2.4	Comparación de la operación de los contactores de membrana a vacío y con gas de arrastre	137
7.3	Conclusiones	138
8	TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LOS CONTACTORES DE MEMBRANA. 141	
8.1	Plan de trabajo	143
8.2	Resultados y discusión	145
8.2.1	Evaluación de los coeficientes globales experimentales de transferencia de materia	145
8.2.1.1	Coeficientes de transferencia de materia en la operación a vacío.....	145
8.2.1.2	Coeficientes de transferencia de materia en la operación con gas de arrastre.....	148
8.2.2	Estimación de los coeficientes individuales de transferencia de materia	150
8.2.2.1	Coeficientes individuales de transferencia de materia de la operación a vacío.....	150

8.2.2.2 Coeficientes individuales de transferencia materia de la operación con gas de arrastre	157
8.3 Conclusiones	160
9 ESTUDIO DEL ENSUCIAMIENTO DE LOS CONTACTORES DE MEMBRANA	163
9.1 Plan de trabajo	166
9.2 Resultados y discusión	167
9.2.1 Evaluación del ensuciamiento del contactor de PDMS	167
9.2.2 Evaluación del ensuciamiento del contactor de PP.....	170
9.3 Conclusiones	173
10 DIMENSIONADO DE UN CONTACTOR DE PP A ESCALA PILOTO Y ANÁLISIS DE COSTES	175
10.1 Dimensionado y selección de equipos del sistema de membranas de PP	177
10.2 Estudio de costes de la implantación	180
10.3 Conclusiones	183
11 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	185
12 NOMENCLATURA	191
13 BIBLIOGRAFÍA	199

1 INTRODUCCIÓN

1.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

1.1.1 Emisiones de gases de efecto invernadero y cambio climático

1.1.1.1 *Principales gases de efecto invernadero y fuentes de emisión*

Según el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (*Intergovernmental Panel on Climate Change* o IPCC, por sus siglas en inglés), un gas de efecto invernadero (GEI) es “un componente gaseoso de la atmósfera, natural o antropogénico, que absorbe y emite radiación en determinadas longitudes de onda del espectro de radiación terrestre emitida por la superficie de la Tierra, por la propia atmósfera y por las nubes”. Entre los gases de efecto invernadero presentes naturalmente en la atmósfera terrestre se encuentran el vapor de agua, el dióxido de carbono, el óxido nitroso, el metano y el ozono.

Los GEI se pueden clasificar en directos e indirectos. Los GEI directos son los gases que contribuyen al efecto invernadero, tal y como son emitidos a la atmósfera. En este grupo se encuentran el dióxido de carbono, el metano, el óxido nitroso y los compuestos halogenados. Los GEI indirectos son precursores de ozono troposférico, además de contaminantes del aire ambiente de carácter local y que en la atmósfera se transforman en gases de efecto invernadero directos. En este grupo se encuentran los óxidos de nitrógeno, los compuestos orgánicos volátiles diferentes del metano y el monóxido de carbono.

Se puede hacer una distinción entre GEI de larga vida y GEI de corta vida. Los GEI de larga vida, como el dióxido de carbono y el óxido nitroso, son químicamente estables y persisten en la atmósfera durante escalas de tiempo desde décadas hasta siglos, de modo que sus emisiones ejercen una influencia en el clima a largo plazo. Debido a su larga vida, estos gases se mezclan bien en la atmósfera, mucho más rápido de lo que se eliminan, y los datos de sus concentraciones mundiales no se pueden calcular con exactitud. Los GEI de corta vida, como el metano, dióxido de azufre y el monóxido de carbono, son químicamente reactivos y se eliminan por lo general mediante procesos naturales de oxidación en la atmósfera o gracias a las precipitaciones, por lo que sus concentraciones son muy variables.

Cada uno de los GEI afecta a la atmósfera de forma distinta, permaneciendo en ella durante un periodo de tiempo diferente. El potencial de calentamiento

4 | Introducción

global (*Global Warming Potential* o GWP, por sus siglas en inglés) se define con el objetivo de cuantificar la contribución de un determinado GEI al calentamiento global. Para poder comparar los efectos de varios gases, el GWP indica el potencial de calentamiento de un determinado gas comparado con el que tiene un mismo volumen de dióxido de carbono durante un mismo periodo de tiempo, considerando el potencial de calentamiento global del dióxido de carbono igual a 1. En la Tabla 1.1 se muestran los principales GEI, su GWP, y sus fuentes de emisión a la atmósfera.

Tabla 1.1 Gases que producen efecto invernadero con sus potenciales de calentamiento global a 100 años (GWP₁₀₀) y sus fuentes de emisión. Adaptada de Forster et al. (2007).

GEI	Fuente de emisión	GWP ₁₀₀
Dióxido de carbono (CO ₂)	- Natural: océanos, suelos, plantas, animales. - Antropogénica: quema de combustibles fósiles, procesos industriales, deforestación.	1
Metano (CH ₄)	- Natural: procesos naturales de fermentación anaerobia, por ejemplo humedales. - Antropogénica: ganadería, fugas en instalaciones de gas natural, tratamiento de residuos y aguas.	28
Óxido nitroso (N ₂ O)	- Natural: océanos y suelos. - Antropogénica: uso de fertilizantes, quema de combustibles fósiles, producción de ácido nítrico y adípico, tratamiento de aguas residuales y quema de residuos y biomasa.	298
Ozono troposférico (O ₃)	Reacciones químicas complejas de compuestos orgánicos volátiles que se mezclan con óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar. Produce el llamado <i>smog</i>	n.d.
Vapor de agua	Emisión indirecta por causa del calentamiento global que producen otros GEI.	n.d.
Óxidos de nitrógeno (NO _x)	-Natural: quema de biomasa, relámpagos y actividad microbiana del suelo. -Antropogénica: motores de automóviles y centrales de energía).	n.d.
Hidrofluorocarbonos (HFC)	Gases refrigerantes, fundición de aluminio, producción de semiconductores	124-14800

GEI	Fuente de emisión	GWP ₁₀₀
Perfluorocarbonos (PFC)	Producción de aluminio, producción de semiconductores...	7390-12200
Hexafluoruro de azufre (SF ₆)	Generadores eléctricos, como agente desgasificante de metales fundido	22800
Monóxido de carbono (CO)	Combustión incompleta de automóviles o pequeños equipos de combustión domésticos. Precursor de ozono troposférico y metano.	1.9
Etano (C ₂ H ₆)	Quema de combustibles para automóviles, el sector residencial y los procesos industriales.	5.5
Propano (C ₃ H ₈)	Formación de ozono troposférico y otros	3.5
Butano (C ₄ H ₁₀)	oxidantes fotoquímicos.	4

El dióxido de carbono es el principal GEI emitido a través de actividades antropogénicas. Está presente naturalmente en la atmósfera como parte del ciclo del carbono, el equilibrio natural del carbono entre la atmósfera, los océanos, los suelos, las plantas y los animales. Mientras que las emisiones de dióxido de carbono provienen de una gran variedad de fuentes naturales, son las emisiones antropogénicas las principales responsables del aumento que se ha producido en la atmósfera desde la revolución industrial. Las actividades humanas están alterando el ciclo del carbono, aumentando el dióxido de carbono emitido a la atmósfera y limitando la capacidad que tienen los sumideros naturales, como los bosques, para eliminar el dióxido de carbono producido. En la Figura 1.1a se observan las emisiones de dióxido de carbono en 2014 en EU-28 (Agencia Europea de Medio Ambiente, 2016a). Como se puede observar, la principal actividad humana que emite dióxido de carbono es la quema de combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo) para producción de energía (49.6 %) y transporte (25.3 %). También es emitido en menor medida en procesos industriales como la producción y el consumo de productos minerales como el cemento, la producción de metales tales como el hierro y el acero, y la producción de productos químicos (6.9 %). Las emisiones debidas a los cambios en el uso del suelo (desforestación) y agricultura son poco importantes, aunque también influyen en las emisiones totales de dióxido de carbono.

El metano es el segundo GEI más relevante emitido a la atmósfera por actividad antropogénica. Por un lado, es emitido por fuentes naturales como por ejemplo los humedales, como consecuencia de los procesos naturales de fermentación anaerobia. Por otro lado, el metano es también liberado a la atmósfera mediante actividades humanas. En la Figura 1.1b se observan las

emisiones de metano en 2014 en EU-28 (Agencia Europea de Medio Ambiente, 2016a), donde se aprecia que el sector de la agricultura es la principal fuente de emisiones de metano. El ganado doméstico produce grandes cantidades de metano como parte de su proceso digestivo (fermentación entérica, 41.2 %), y cuando se almacena y gestiona el estiércol de los animales (9.9 %). Al igual que la ganadería, otras fuentes antropogénicas son destacables en cuanto a emisiones de metano, como los vertederos (23.7 %), o la extracción de combustibles fósiles para producción de energía (18.3 %) y en menor medida los tratamientos de aguas residuales (4.4 %). Las fugas de los sistemas de gas natural (cuyo componente mayoritario es el metano) durante su producción, procesamiento, almacenamiento y distribución son también fuentes de emisión frecuentes, aunque de menor importancia.

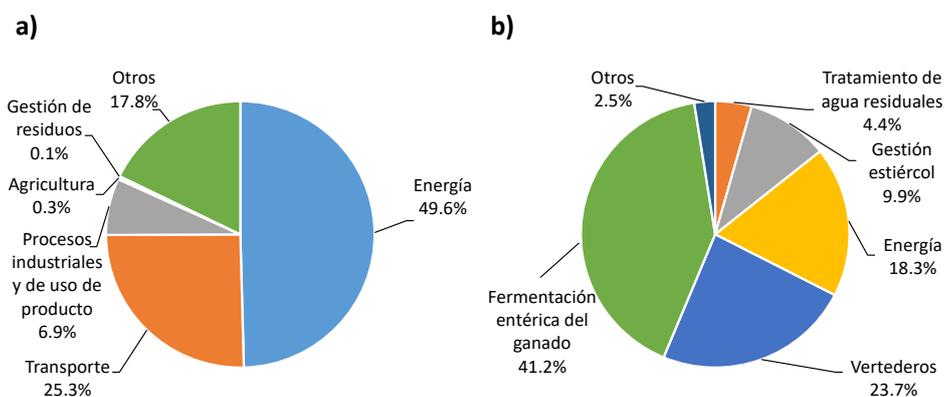


Figura 1.1 Emisiones por sectores en 2014 en EU-28 de a) dióxido de carbono y b) metano. Adaptada de la Agencia Europea de Medio Ambiente (2016a).

1.1.1.2 *Cambio climático: consecuencias y políticas de mitigación*

Según el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC), el cambio climático se define como:

“Cambio en el estado del clima identificable (por ejemplo, mediante análisis estadísticos) a raíz de un cambio en el valor medio y/o en la variabilidad de sus propiedades, y que persiste durante un período prolongado, generalmente cifrado en decenios o en períodos más largos”

Esta definición hace referencia a un cambio del clima con el tiempo tanto si es debido a la variabilidad natural como si es consecuencia de la actividad humana.

Por otra parte, la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, lo describe como:

“Cambio del clima atribuido directa o indirectamente a la actividad humana, que altera la composición de la atmósfera mundial y que viene a sumarse a la variabilidad climática natural observada en períodos de tiempo comparables”.

Los efectos del cambio climático son perceptibles en casi todos los ámbitos de la vida (Agencia Europea de Medio Ambiente, 2015). Con respecto al medio ambiente, la inestabilidad en la pluviosidad dará lugar a grandes inundaciones y sequías, los ecosistemas se verán afectados, y todo ello repercutirá negativamente en la agricultura, la producción energética, el turismo, etc. Con respecto a la salud pública, el cambio climático también tiene graves consecuencias, habiendo causado unos 150000 muertos en todo el mundo en el año 2000. Según un nuevo estudio de la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2016), esta cifra ascenderá a 250000 muertos al año en 2040. Las olas de calor, la contaminación atmosférica o los cambios estacionales constituyen un problema importante de salud, generando un alto índice de mortalidad y enfermedades. A nivel económico, el cambio climático también puede acarrear costes importantes. El coste de los daños ocasionados por las inundaciones podría superar los 10000 millones de euros al año, y unas pérdidas económicas generadas por la elevación del nivel del mar de hasta 42000 millones de euros anuales (Agencia Europea de Medio Ambiente, 2015).

El calentamiento del sistema climático es indiscutible, tal y como se deduce del aumento de la temperatura del aire y de los océanos, de la disminución del volumen de nieves y hielos, y del aumento del nivel del mar. La mayor parte del calentamiento global registrado desde mediados del siglo XX se debe al aumento de las concentraciones de GEI, como consecuencia de las emisiones que proceden de la actividad humana. La temperatura mundial ha aumentado aproximadamente 0.8 °C en los 150 últimos años, con previsión de que siga haciéndolo (IPCC, 2014). Las evidencias científicas y, por tanto, organismos como la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, han reconocido el objetivo de limitar el aumento de la temperatura media global a menos de 2 °C con respecto a los niveles de la era preindustrial. De hecho, en diciembre de 2015, el Acuerdo de París estableció el objetivo de evitar que el calentamiento global supere los 1.5 °C, promoviendo para ello esfuerzos adicionales. Un aumento de la temperatura media global de 2 °C nos llevaría mucho más allá de las variaciones naturales de temperatura que la Tierra ha experimentado desde la existencia del ser humano, provocando efectos muy graves para nuestra salud, para el medio ambiente y para la economía (IPCC, 2014).

La Unión Europea ha fijado objetivos para reducir progresivamente las emisiones de GEI hasta 2050. Los principales objetivos quedan establecidos en el

paquete de medidas sobre clima y energía hasta 2020 y en el marco sobre clima y energía para 2030 (Comisión Europea, 2016). El paquete de medidas sobre clima y energía hasta 2020 tiene como objetivos fundamentales un 20 % de reducción de las emisiones de GEI (respecto a los niveles de 1990), un 20 % de energías renovables y un 20 % de mejora de la eficiencia energética. Los objetivos fundamentales del marco de clima y energía para 2030 son al menos un 40 % de reducción de las emisiones de GEI (respecto a los niveles de 1990), un 27 % de energías renovables, y un 27 % de mejora de la eficiencia energética. Además, la hoja de ruta hacia una economía hipocarbónica pone de manifiesto que en 2050 la Unión Europea deberá haber reducido sus emisiones un 80 % respecto a 1990 siendo necesaria la contribución de todos los sectores. La Unión Europea y sus países miembros deben informar a las Naciones Unidas anualmente de las emisiones registradas, a través de los inventarios de GEI, y notificar periódicamente de sus medidas y políticas contra el cambio climático.

En el informe anual que emite la Unión Europea respecto a los avances sobre el clima en el contexto de la Estrategia Marco para una Unión de la Energía se han observado importantes avances (Comisión Europea, 2015). La crisis económica ha sido uno de los motivos que ha contribuido al descenso de las emisiones debido a la caída de la producción industrial, especialmente en 2009. A la vista de los resultados, se espera que la Unión Europea alcance los objetivos de reducción de emisiones establecidos en el paquete de medidas sobre clima y energía hasta 2020 y el Protocolo de Kyoto a finales de esta década. Aun así, a medida que los efectos de la recesión económica se disipan lentamente, es importante que la Unión Europea y sus Estados miembros mantengan o aumenten sus esfuerzos en la aplicación de una combinación adecuada de políticas con el fin de separar el crecimiento económico de los impactos ambientales para poder cumplir el objetivo de 2030 y 2050.

1.1.2 Fuentes de emisión de metano

El metano es un hidrocarburo y el principal componente del gas natural. El metano es además un potente y abundante GEI, lo cual lo convierte en un importante contribuyente al cambio climático, especialmente a medio plazo (10-15 años). Es el segundo gas más importante de efecto invernadero después del dióxido de carbono, y, aunque es emitido en la atmósfera en cantidades más pequeñas que éste, su potencial para el calentamiento global (capacidad del gas para atrapar el calor en la atmósfera) es 28 veces mayor que el del dióxido de carbono en un horizonte temporal de 100 años (IPCC, 2014).

Aunque la cantidad neta de metano en la atmósfera ha aumentado en los últimos 30 años, durante ciertos periodos se ha observado que la tasa de crecimiento del metano atmosférico ha disminuido, debido en parte a su gran reactividad (IPCC, 2007a) . La mayor parte del metano se elimina de la atmósfera mediante su oxidación con los radicales libres hidroxilo producidos fotoquímicamente en la troposfera. Esto conduce a la formación de formaldehído, monóxido de carbono y ozono en presencia de niveles de óxido nitroso suficientemente elevados. Por tanto, el metano actúa como regulador de radicales libres hidroxilo en la atmósfera. Otros sumideros de metano menos importantes están relacionados con su reactividad con cloro libre, su destrucción en la estratosfera y su disipación en suelos. Además, las emisiones de metano presentan una gran variabilidad interanual que no se ha podido explicar hasta la fecha, pero que puede ser debida a variaciones en las emisiones de la quema de biomasa y de los humedales (IPCC, 2007b).

Según el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC, 2013), la concentración de metano en la atmósfera se ha multiplicado por un factor de 2.5, aumentando desde 722 ppmm (partes por mil millón) en la era preindustrial (año 1750) hasta 1803 ppmm en el año 2011. Este aumento de metano es principalmente debido a la actividad antropogénica.

La fuente más importante de metano es la descomposición de materia orgánica en sistemas biológicos (Figura 1.1b). Así, las actividades agrícolas contribuyen de manera notable a las emisiones de metano, debido a la fermentación entérica como consecuencia del proceso digestivo de los herbívoros (41.2 %), y a la descomposición en condiciones anaerobias del estiércol generado por especies pecuarias y de los cultivos de arroz bajo riego (9.9 %). La disposición de residuos sólidos en vertederos también es la responsable de gran cantidad de las emisiones (23.7 %), al igual que el tratamiento anaerobio de aguas residuales domésticas e industriales (4.4 %). Otra fuente importante de metano es la relacionada con la producción y distribución del gas natural y del petróleo, y la explotación de carbón mineral (18.3 %). Las emisiones difusas de metano de actividades relacionadas con el gas y el petróleo provienen de pérdidas durante su operación (producción, transporte, almacenamiento y refinación), así como las asociadas al venteo, escapes crónicos, y emisiones durante el mantenimiento o accidentes.

Aunque el tratamiento de aguas residuales no es la fuente mayoritaria en las emisiones de metano en la Unión Europea, es importante desarrollar e implantar metodologías que lleven a su mitigación, ya que se espera que las emisiones

globales de metano a partir esta fuente crezcan aproximadamente un 19 % de 2010 a 2030 (EPA, 2012). Las actividades de tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales conllevan la generación de metano cuando el material orgánico presente en los efluentes de las aguas residuales se descompone en condiciones anaerobias. Destacan, en este sentido, los tratamientos secundarios de estaciones depuradoras de aguas residuales que consisten en procesos biológicos aerobios o anaerobios. En los procesos aerobios, como los tratamientos con fangos activados, se puede producir emisiones de metano cuando la aireación es deficiente. Durante los procesos anaerobios, el biogás generado (principalmente metano y dióxido de carbono) se quema en una antorcha o se utiliza como combustible en motores de gas, para lo que es necesaria una etapa de acondicionamiento. En este proceso de descarga de biogás, se pueden generar emisiones difusas de metano. Además, el fango producido en el tratamiento de aguas residuales pasa a la línea de fangos, donde suele ser biodegradado y estabilizado bajo condiciones anaerobias, resultando en emisiones adicionales de metano a la atmósfera (Tchobanoglous et al., 2003). No sólo se deben tener en cuenta las emisiones de metano a partir de los tratamientos biológicos dentro de las plantas de tratamiento, sino también las emisiones difusas generadas de forma espontánea en las instalaciones de distribución del agua residual, como por ejemplo en las alcantarillas, donde existen condiciones anaerobias (Guisasola et al., 2008).

Los factores clave que determinan la cantidad de metano en instalaciones de aguas residuales son la cantidad de materia orgánica degradable presente en el agua residual, la temperatura y el tipo de sistema de tratamiento utilizado. (IPPC, 2006; Wang et al., 2011).

Entre las principales fuentes de emisión de metano a partir de aguas residuales industriales, se incluyen las actividades de la fabricación de pasta y papel, procesamiento de carne y aves de corral (mataderos), producción de alcohol/cerveza, producción de almidón, producción de productos químicos orgánicos, y procesamiento de alimentos y bebidas (productos lácteos, aceites vegetales, frutas y verduras, conservas, zumos, etc.) (IPPC, 2006).

La reducción de las emisiones de metano no sólo es importante para atenuar el cambio climático, sino que aporta muchos otros beneficios relacionados con la energía, la salud y la seguridad. Muchas tecnologías que reducen las emisiones de metano también reducen las emisiones de compuestos orgánicos volátiles y otros contaminantes nocivos del aire, lo que conlleva beneficios para la salud de la población. Además, como el metano es un importante precursor del ozono troposférico, la reducción de emisiones de este gas también reduce los

efectos del ozono en la salud. En los vertederos y las plantas de tratamiento de aguas residuales, los proyectos para la reducción de metano ayudan a reducir los olores, mientras que, en el sector agrícola, controlando la gestión del estiércol, se fomenta la protección de las aguas y los ecosistemas. La producción de energía proveniente del metano recuperado brinda una fuente de energía limpia que puede estimular el desarrollo económico reemplazando otras fuentes de energía y de dióxido de carbono, que tienen un elevado impacto ambiental al igual que los combustibles fósiles (EPA, 2012).

1.1.3 Tratamientos anaerobios de aguas residuales: producción de biogás y emisiones de metano

El tratamiento anaerobio de aguas residuales es una tecnología ampliamente utilizada para el tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales, en la que el carbono orgánico se convierte por reacciones de oxidación y reducción principalmente en metano y dióxido de carbono. También se forman en menor cantidad (menor de un 1 % del volumen total del gas) otros productos tales como nitrógeno, óxidos de nitrógeno, hidrógeno, amoníaco, sulfuro de hidrógeno y otros compuestos volátiles. La mezcla de estos productos gaseosos se denomina *biogás* y dependiendo de la cantidad de materia orgánica que contenga el agua tratada tiene diferente composición (Angelidaki y Sanders, 2004). El porcentaje de metano normalmente varía entre un 55 % y un 75 %, pudiendo ser incluso superior a este valor dependiendo de la interacción del dióxido de carbono con la fase acuosa. El metano, principal componente del biogás, es susceptible de un aprovechamiento energético mediante su combustión.

La equivalencia energética del biogás depende de la concentración de metano que haya en él. Así cuanto mayor sea la cantidad de metano en el biogás, mayor será su poder calorífico. Las operaciones de depuración pueden variar en función del uso que se le vaya a dar al biogás. Los requerimientos de calidad son mayores cuando el metano se utiliza como combustible de automoción, líneas de distribución del gas natural o pilas de combustible, por lo que se deben tener en cuenta los costes de los pretratamientos en los estudios de rentabilidad de las instalaciones. La purificación del biogás incluye la eliminación de dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, amoníaco, agua y partículas sólidas.

La energía producida en los tratamientos anaerobios ha sido utilizada frecuentemente para mantener la temperatura mesófila o termófila del proceso anaerobio o generar electricidad en otras partes de la instalación (Alderman et al., 1998; Wang et al., 2013), siendo usual la utilización del excedente térmico para

otros usos (calefacción, agua caliente sanitaria, secado, invernaderos, etc.). El beneficio de recuperar este metano no es sólo importante para reducir el potencial de calentamiento global del metano emitido, sino que además disminuye el uso de combustibles fósiles y de las emisiones de GEI asociadas a la generación de una cantidad de energía equivalente necesaria para consumo (El-Fadel y Massoud, 2001). Asimismo, la quema directa del metano generado por digestores anaerobios se utiliza cuando la cantidad generada es tan pequeña que no justifica la construcción de un sistema de recuperación, ya que el dióxido de carbono generado tiene un potencial de calentamiento global menor que el metano.

La producción de biogás en las plantas de tratamiento de aguas residuales, supone una ventaja económica. Sin embargo, en estas instalaciones también se generan emisiones difusas de metano (concentraciones de entre 1 y 2.5 % v/v) que pueden afectar gravemente al calentamiento global. Este metano se puede formar en la red de alcantarillado que conduce el agua residual hasta la instalación y liberarse en la entrada a la planta. Además, una parte de metano residual queda disuelto en el agua tratada tras el tratamiento anaerobio, pudiéndose liberar de igual forma a la atmósfera. Varios estudios demuestran cómo las emisiones difusas de metano pueden afectar al medioambiente, además de suponer una pérdida de una potencial fuente de energía (Daelman et al., 2012, 2013; Listowski et al., 2011). En el trabajo de Daelman et al. (2012) se recopilan algunos estudios en los que se evaluaron las emisiones de metano en plantas depuradoras de aguas residuales. En este trabajo se pone de manifiesto que hasta un 1 % de la demanda química de oxígeno (DQO) de la corriente de entrada a la planta puede ser emitida como metano en las plantas de tratamiento de aguas residuales estudiadas. En los análisis energéticos de las plantas de tratamiento anaerobio, generalmente se desprecia el metano que queda disuelto en el efluente del proceso. Sin embargo, en determinados tratamientos con aguas residuales de baja carga orgánica, esta cantidad puede llegar a ser de un orden de magnitud semejante al metano producido en el biogás (Cakir y Stenstrom, 2005), siendo importante el desarrollo de tecnologías para la recuperación de estas emisiones difusas de metano.

1.2 TRATAMIENTO ANAEROBIO DE LECHO GRANULAR

Además del aprovechamiento energético del metano producido en los tratamientos anaerobios, éstos presentan otras ventajas en comparación con los sistemas aerobios. Algunos de estos beneficios son la producción de menos sólidos y menor requerimiento de nutrientes, de energía y de volumen de reactor (cargas

orgánicas más altas) que la mayoría de los tratamientos biológicos aerobios convencionales (Grady et al., 2011). Además, los procesos anaerobios son capaces de metabolizar compuestos orgánicos difícilmente biodegradables en sistemas aerobios. No obstante, los tratamientos anaerobios también presentan algunas desventajas frente a los aerobios, como una peor calidad del efluente tratado, siendo necesaria en ocasiones la implantación de un tratamiento aerobio posterior para alcanzar la calidad del efluente deseada. Los tratamientos anaerobios también son más sensibles a cambios bruscos de cargas y a componentes tóxicos, aunque el desarrollo de esta tecnología en los últimos años ha demostrado suficiente resistencia a estos inconvenientes.

Hay varios factores que influyen en la elección entre sistemas de tratamiento anaerobio y aerobio de aguas residuales. Los procesos anaerobios funcionan mejor a temperaturas cercanas a la óptima, ya sea para microorganismos mesófilos (30 a 40 °C) o termófilos (50 a 60 °C). Las desviaciones de estos intervalos pueden dar lugar a reducciones significativas en la actividad microbiana. El caudal del agua residual a tratar también afecta a la posibilidad de elegir entre los sistemas aerobios y anaerobios. Debido a la simplicidad de los sistemas aerobios generalmente se utilizan para tratar caudales de aguas residuales más pequeños, mientras que el ahorro de energía favorece el uso de sistemas anaerobios para caudales de aguas residuales más grandes. La composición del agua residual es otro factor a considerar para elegir entre tratamientos aerobios y anaerobios.

En este apartado se van a analizar los fundamentos y características más destacables de la degradación anaerobia.

1.2.1 Aspectos bioquímicos y microbiológicos

Como vimos en el apartado 1.1.3, la digestión anaerobia es un proceso microbiológico que en ausencia de oxígeno permite transformar la materia orgánica en metano. Este proceso se compone de múltiples etapas en la que interviene una población heterogénea de microorganismos y múltiples reacciones, que se pueden resumir en cuatro etapas: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis.

Hidrólisis

En esta etapa las bacterias hidrolíticas actúan sobre las macromoléculas orgánicas formando los correspondientes monómeros o fragmentos más sencillos. Estas reacciones las llevan a cabo enzimas extracelulares, como las proteasas, lipasas y celulasas. La etapa de hidrólisis es limitante en el proceso de degradación anaerobia, sobre todo en el tratamiento de residuos sólidos, debido

fundamentalmente a la difícil accesibilidad del sustrato, por lo que pueden ser necesarios pretratamientos físicos, químicos o biológicos para la reducción del tamaño de partícula, aumentando así la superficie disponible. Una baja velocidad de hidrólisis puede conllevar un aumento de sólidos suspendidos (Miron et al., 2000).

Acidogénesis

Las bacterias acidogénicas transforman los monómeros anteriores en ácidos grasos de cadena corta (ácidos grasos volátiles) como acético, propiónico y butírico, y otros compuestos, como alcoholes, amoníaco, hidrógeno y dióxido de carbono (Galí et al., 2009).

Acetogénesis

Las bacterias acetogénicas transforman los productos intermedios (ácido propiónico, butírico, etc.) en otros más sencillos, obteniéndose ácido acético, hidrógeno y dióxido de carbono, siguiendo la ruta de la deshidrogenación acetogénica. En esta ruta, el hidrógeno juega un papel de intermediario importante, ya que la reacción sólo se produce si la presión parcial de hidrógeno es lo suficientemente baja como para permitir termodinámicamente la conversión de todos los ácidos. Esta disminución de la presión parcial de hidrógeno se lleva a cabo por microorganismos hidrogenótrofos (Mata-Álvarez, 2003).

Metanogénesis

Las bacterias metanogénicas transforman el ácido acético e hidrógeno en metano y dióxido de carbono. La metanogénesis puede producirse por dos mecanismos, dependiendo del sustrato utilizado (Appels et al., 2008): metanogénesis acetoclástica, que utiliza acetato para producir metano y dióxido de carbono; y metanogénesis hidrogenotrófica, que utiliza hidrógeno como donante de electrones y dióxido de carbono como aceptor para producir metano.

En la Figura 1.2 se muestra un esquema con las etapas de la degradación anaerobia.

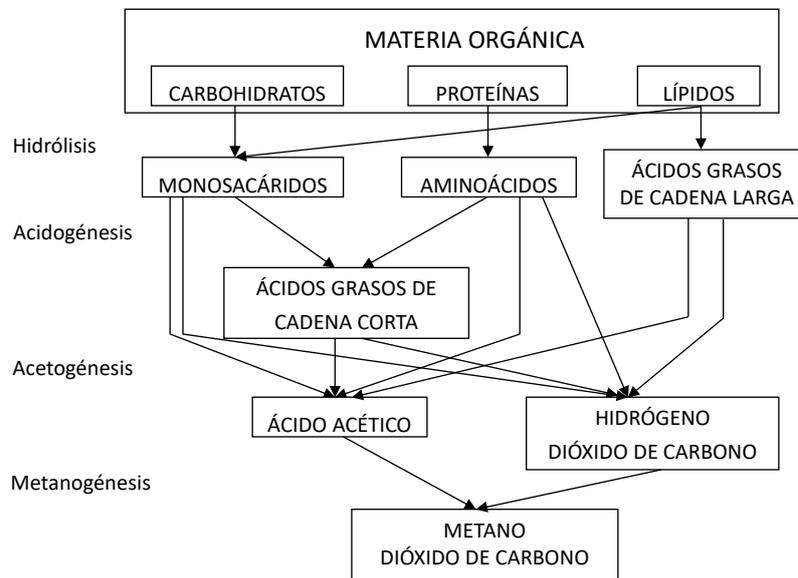


Figura 1.2 Esquema de la degradación anaerobia. Adaptado de Panico et al. (2014).

1.2.2 Parámetros ambientales y operacionales

La mayor complejidad biológica de los procesos anaerobios frente a los procesos aerobios, hace que sea necesario conocer los diferentes factores ambientales y operacionales que influyen en la estabilidad y rendimiento de este tipo de tratamientos.

Los **parámetros ambientales** son de gran importancia para controlar el proceso anaerobio, y hacen referencia a las condiciones que deben mantenerse para el correcto desarrollo del mismo. Estos factores ambientales son:

Temperatura

Es un factor determinante en los procesos anaerobios, ya que se relaciona tanto con la velocidad de las reacciones involucradas en el proceso como con las características de las comunidades microbianas relacionadas con la supervivencia, crecimiento y competición entre especies. El crecimiento de los microorganismos aumenta cuando se incrementa la temperatura hasta un valor óptimo, a partir del cual el crecimiento desciende (Bitton, 2011). Los microorganismos anaerobios se pueden clasificar en tres grupos según su rango de temperatura óptimo de crecimiento (Wiegel, 1990): psicrófilos (temperaturas inferiores a 20 °C, con un óptimo a 15 °C), mesófilos (temperaturas entre 20 y 45 °C, con un óptimo a 35 °C), y termófilos (temperaturas superiores a 45 °C, con un óptimo a 55 °C). Las

bacterias acetogénicas y metanogénicas son más sensibles a los cambios de temperatura que las hidrolíticas y acidogénicas (Rajeshwari et al., 2000). Sin embargo, las poblaciones microbianas de los procesos anaerobios son bastante resistentes a los cambios de temperatura siempre y cuando no se exceda el límite de temperatura al cual la tasa de muerte es superior a la de crecimiento bacteriano.

pH y alcalinidad

Los procesos de biodegradación anaerobia presentan una fuerte dependencia del pH, ya que afecta a los diferentes grupos de microorganismos que intervienen en el proceso de degradación. El rango adecuado de pH para una buena actividad de los microorganismos anaerobios está entre 5.0 y 8.5. Cuando los diferentes grupos de bacterias actúan de manera coordinada, el pH del medio se estabiliza en valores ligeramente alcalinos, en un rango de entre 7.4 y 8.0. Es importante evitar una excesiva acidificación asociada a la formación de ácidos grasos volátiles, ya que puede provocar graves problemas de operación (Liu y Tay, 2004). En este rango de pH, el principal equilibrio químico que controla la alcalinidad es el del dióxido de carbono - bicarbonato, y, por tanto, para mantener el pH en un rango adecuado se suele utilizar bicarbonato sódico como regulador debido a su inocuidad en el proceso anaerobio.

Nutrientes

Los principales nutrientes a considerar en un proceso anaerobio son el nitrógeno y el fósforo. Lettinga (1995) establece una relación óptima de C:N:P de 330:5:1. Para que la población microbiana de un reactor anaerobio se desarrolle adecuadamente, es necesario que el agua residual que se vaya a tratar contenga otros elementos a nivel traza, como extracto de levadura, y otros elementos, como aluminio, boro, manganeso, sodio, potasio, calcio, magnesio, etc. Por ello es importante tener en cuenta si el agua a tratar tiene por sí misma riqueza nutricional, o por si el contrario, se le deben añadir los nutrientes requeridos.

Producción de biogás

La producción de biogás en un reactor anaerobio está íntimamente relacionada con la agitación que se produce dentro del reactor, y en definitiva, con las características de los gránulos. Cuando se tratan aguas residuales con altas cargas, se produce más cantidad de biogás, lo cual ocasiona una mayor agitación dentro del reactor (Seghezzi et al., 1998). Esta agitación tiene un efecto beneficioso, ya que aumenta el contacto con la biomasa, pero también puede influir negativamente en las características de los gránulos, causando el desprendimiento de la biomasa superficial de los mismos (Syutsubo et al., 1997).

Los **parámetros operacionales** más importantes en un proceso anaerobio son:

Carga orgánica

La carga orgánica es la cantidad de materia orgánica que se alimenta al reactor anaerobio diariamente por unidad de volumen de reactor. Los tratamientos anaerobios pueden ser sensibles frente a cargas orgánicas elevadas, y su estabilización dependerá del tipo de reactor que se utilice. Los reactores anaerobios de lecho granular expandido soportan bien las cargas orgánicas elevadas, aunque durante su puesta en marcha una sobrecarga puede tener efectos negativos sobre parámetros como la producción de biogás o la granulación, por lo que debe evitarse esta situación de estrés. También es importante considerar el tipo de sustrato que se va a tratar, distinguiendo entre materia orgánica particulada o soluble. La materia orgánica particulada es fácilmente estabilizada mediante tratamientos como digestores o filtros anaerobios. Sin embargo, sistemas como por ejemplo los reactores anaerobios de lecho expandido, no retienen eficazmente la materia particulada, produciendo una escasa hidrólisis y estabilización de la misma. Estos últimos sistemas son más adecuados para el tratamiento de materia orgánica soluble. Por otro lado, la materia orgánica puede ser fácilmente o difícilmente biodegradable, lo que influye en la población microbiana, y, por tanto, en el funcionamiento del reactor anaerobio.

Tiempo de retención hidráulico

El tiempo de retención hidráulico es el tiempo de permanencia del agua a tratar en el reactor. Este parámetro está inversamente relacionado con la velocidad superficial, que es la velocidad ascensional con la que se desplaza el líquido. Elevadas velocidades superficiales y, por tanto, menores tiempos de retención hidráulicos favorecen la formación y desarrollo de gránulos según varios autores (Alves et al., 2000; Arcand et al., 1994), conduciendo a unas condiciones de estrés favorables.

Caudal de agua residual

Los cambios en el caudal del agua a tratar pueden deberse tanto a la actividad humana en el caso de aguas residuales urbanas, como a los procesos de producción en el caso de aguas procedentes de procesos industriales. Estos cambios en el caudal del agua pueden producir una situación de estrés en el reactor, causando por ejemplo un desequilibrio químico del sistema por acumulación de ácidos grasos volátiles, inhibición en la degradación de ácido propiónico, butírico y láctico o cambios en la producción y composición del biogás.

1.2.3 Configuraciones de reactores anaerobios de lecho granular

Los reactores anaerobios de lecho granular se han desarrollado ampliamente para su utilización en el tratamiento de diferentes tipos de aguas residuales. Estos sistemas, en los que la biomasa se encuentra granulada, presentan grandes ventajas frente a aquellos que utilizan biomasa en suspensión, como puede ser una estructura microbiana densa y fuerte, buena capacidad de sedimentación, alta retención de la biomasa, tolerancia a la toxicidad y resistencia a las altas cargas orgánicas (Ergüder y Demirer, 2005). Estos beneficios conllevan a la implantación de sistemas más económicos debido a una baja producción de sólidos, menores requerimientos energéticos, menor espacio necesario para su instalación, etc. El reactor anaerobio de manto de lodo con flujo ascendente (*Up flow Anaerobic Sludge Blanket* o UASB, por sus siglas en inglés) y el reactor anaerobio de lecho expandido (*Expanded Granular Sludge Bed* o EGSB, por sus siglas en inglés) son las configuraciones más destacadas de los reactores anaerobios de lecho granular.

1.2.3.1 Reactor anaerobio de manto de lodo con flujo ascendente (UASB)

El reactor UASB, desarrollado en la década de 1970 (Lettinga et al., 1980), se consideró una tecnología revolucionaria en el campo del tratamiento de aguas residuales en sistemas de alta carga. Los parámetros críticos de diseño de un reactor UASB son el sistema de distribución del alimento, el separador gas-sólido, líquido y la recogida del efluente. El influente se distribuye por la parte inferior del reactor, mientras que el efluente se recoge por la parte superior. En estos reactores no es necesaria una recirculación, debido al sistema de distribución del alimento, que asegura un buen contacto entre el agua y la biomasa (Rajeshwari et al., 2000). El rango típico de velocidades superficiales en los reactores UASB es de entre 0.7 y 1.5 m h^{-1} (Tchobanoglous et al., 2003), mientras que las cargas orgánicas que se pueden tratar en ellos oscilan entre 10 y 15 $\text{kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (Lim y Kim, 2014).

1.2.3.2 Reactor anaerobio de lecho expandido (EGSB)

Los reactores EGSB surgen como una extensión de los reactores UASB. En los reactores EGSB la expansión del lecho granular se lleva a cabo por un diseño estrecho del reactor que hace que la velocidad superficial sea más elevada, entre 4 y 10 m h^{-1} (Núñez y Martínez, 1999), que en otras configuraciones de reactores de flujo ascendente. Esta elevada velocidad superficial proporciona un mejor mezclado hidráulico, aumentando el contacto entre la biomasa y el agua residual. Además, estos reactores suelen tener una recirculación interna que mejora aún más el contacto entre la biomasa y el agua a tratar. Esta mejora respecto a los reactores

UASB tiene ventajas en el tratamiento de aguas con compuestos poco biodegradables o tóxicos, aguas con elevadas cargas orgánicas (superiores a 30 kg DQO m⁻³ d⁻¹) y aguas con elevada viscosidad (Seghezzi et al., 1998).

En el presente trabajo se utilizó un reactor tipo EGSB para la degradación de etanol, que supone una tecnología comúnmente establecida para la depuración de aguas residuales procedentes de la industria cervecera.

1.2.4 Metano disuelto en efluentes de procesos anaerobios

La evolución de los gases disueltos en un reactor anaerobio viene regulada por el equilibrio termodinámico líquido – gas definido por la ley de Henry. La cantidad de gases disueltos en el agua de un reactor anaerobio depende de la temperatura, la solubilidad y la presión parcial.

Algunos estudios en los que se estima el metano perdido en forma disuelta con el efluente del proceso anaerobio utilizan habitualmente la concentración de la fase líquida calculada a partir de la ley de Henry, basándose en la temperatura y la presión parcial de metano en el espacio de cabeza, y, por tanto, no son medidas directas del metano disuelto. Sin embargo, otros estudios han mostrado que las concentraciones de metano disuelto pueden ser varias veces superiores a los valores predichos por el equilibrio termodinámico, lo que pone de manifiesto la sobresaturación del efluente. La relación entre el valor real y el valor de saturación determinado por la Ley de Henry se define como *grado de sobresaturación*. En los sistemas de tratamiento anaerobio basados en la retención de la biomasa, como el reactor UASB, la transferencia de materia de metano al espacio de cabeza del reactor es limitada debido a la falta de mezcla y a las bajas velocidades del líquido inherentes al diseño del reactor (Cookney et al., 2012; Souza et al., 2011; Yeo y Lee, 2013). El trabajo de Crone et al. (2016) recopila algunos sistemas de tratamiento de aguas residuales domésticas o de baja carga orgánica en los que se observa que el grado de sobresaturación variaba entre 1.34 y 6.9 y las estimaciones de pérdidas de metano disuelto oscilaban entre el 11 y el 88 % (Tabla 1.2). La sobresaturación de metano aumenta en sistemas con limitación de mezcla que tratan aguas residuales de alta carga orgánica. La reducción de la transferencia de materia al espacio de cabeza del reactor debido a las bajas velocidades del líquido, junto a la mayor producción de metano se han identificado como las principales causas de la aparición de concentraciones de sobresaturación hasta 12 veces superiores a la concentración de equilibrio termodinámico en aguas de alta carga orgánica (Paus et al., 1990).

Tabla 1.2 Grado de sobresaturación y pérdida estimada de metano disuelto de los sistemas de tratamiento de aguas residuales domésticas o de baja carga orgánica. Adaptada de Crone et al. (2016).

Referencia	Tipo reactor	Escala	Temperatura, °C	Grado sobresaturación	CH ₄ perdido efluente, %
Cookney et al. (2012)	EGSB	Piloto	16	1.57	45
Singh et al. (1996)	UASB	Piloto	28	6.9	85
Bandara et al. (2011)	UASB	Laboratorio	35	1.67	12
	UASB	Laboratorio	35	1.34	13
	UASB	Laboratorio	35	1.53	11
Souza et al. (2011)	UASB	Piloto	25	1.64	41
Cookney et al. (2016)	UASB	Laboratorio	25	1.3	45
	AnMBR	Laboratorio	25	1	88
Smith et al. (2013)	AnMBR	Laboratorio	15	1.5	40-50

Lobato et al. (2012) creó un modelo para evaluar las pérdidas de metano disuelto en un reactor UASB tratando agua residual doméstica para un rango de temperatura entre 20 y 30 °C. Los valores de entrada para las concentraciones de metano disuelto se tomaron de los datos obtenidos por Souza et al. (2011), quienes observaron una sobresaturación entre 1.37 y 1.67 veces los valores de equilibrio termodinámico. El modelo predijo una pérdida en el efluente entre el 22 y el 46 % del metano total producido para las condiciones de operación más favorables y desfavorables, respectivamente.

Giménez et al. (2012) observaron valores de sobresaturación de metano disuelto de 1.007 y 1.009 veces superiores a los valores de equilibrio termodinámico cuando se utilizó un AnMBR para tratar agua residual doméstica a 21 y 33 °C, respectivamente. Estos valores próximos al equilibrio fueron atribuidos al empleo de burbujeo del biogás para facilitar la mezcla y la transferencia de materia de

metano al espacio de cabeza del reactor. Incluso estando cerca del equilibrio termodinámico, se puede perder una gran cantidad de metano disuelto debido al alto volumen de agua que usualmente pasa a través de los sistemas basados en membrana. De hecho, las concentraciones de metano disuelto 1.009 veces superiores a las concentraciones de equilibrio termodinámico obtenidas por Giménez et al. (2012) condujeron a una pérdida del 43 % del metano total producido como metano disuelto en el efluente.

En general, los reactores anaerobios de membrana (*Anaerobic Membrane Bioreactor* o AnMBR, por sus siglas en inglés), previenen la pérdida del metano asociado con la biomasa, al retener físicamente los sólidos y tener sistemas de mezcla eficientes y velocidades de líquido más altas que otros sistemas. Esto conduce a una mayor transferencia de metano al espacio de cabeza del reactor y a concentraciones de metano disuelto más próximas al equilibrio termodinámico. Yeo y Lee (2013) alimentaron un AnMBR con 5.72 L de agua residual a 23 °C y una concentración de 5300 mg DQO L⁻¹ con tiempos de retención de sólidos (*Solids Retention Time* o SRT, por sus siglas en inglés) de 20 y 40 días y con caudales de recirculación de líquido de 0.79 y 1.6 L min⁻¹, respectivamente, para comparar la producción de metano y la velocidad de transferencia de materia de metano disuelto. Al operar el AnMBR con un SRT de 20 días, observaron que la formación de metano disuelto y las velocidades de transferencia de metano de líquido a gas eran similares, dando lugar a concentraciones de metano disueltas próximas a los valores de equilibrio. Sin embargo, algunas de las concentraciones medidas durante el tiempo de operación indicaban una sobresaturación, lo que implica una relación dinámica entre la producción de metano disuelto y la velocidad de transferencia de materia de las fases líquida a gas. Un aumento del SRT a 40 días disminuyó la producción de metano por debajo de la velocidad de transferencia de líquido a gas y, de este modo, redujo la concentración de metano disuelto por debajo del valor de equilibrio termodinámico. Estos resultados fueron consistentes con el estudio de Hudson y Ayoko (2008), quienes determinaron que la resistencia a la transferencia de materia en la fase líquida era predominante para los gases con constantes de Henry adimensionales superiores a 10⁻³, tal y como ocurre con el metano, que tiene un valor de 28.13 a 20 °C (Hudson y Ayoko, 2008; Tchobanoglous et al., 2003). Sin embargo, Smith et al. (2011) encontraron un grado de sobresaturación de 1.5 en un AnMBR que trataba un agua residual doméstica a 15 °C con mezcla intermitente, burbujeo continuo con el biogás, y un SRT de 300 días. La sobresaturación se atribuyó a la actividad biológica de la biomasa arrastrada en la membrana, que no se pudo eliminar mediante burbujeo. Si bien el burbujeo con biogás puede facilitar la transferencia de metano al espacio superior, es un proceso extremadamente

costoso energéticamente y puede consumir más energía que la que se puede recuperar a partir del metano disuelto (Smith et al., 2012).

Los tratamientos anaerobios convencionales tienen lugar habitualmente bajo condiciones mesófilas, lo que implica la necesidad de calentar el contenido del reactor en un diseño más complejo, conllevando un consumo extra de energía a partir del biogás producido. No obstante, diferentes tipos de aguas residuales domésticas e industriales, tales como las que provienen de la industria del malteado, procesos de embotellado y plantas de fabricación de bebidas y cerveceras, se vierten usualmente a temperaturas moderadas o bajas. Este inconveniente limita la aplicación del tratamiento anaerobio, por lo que algunas investigaciones se centran en el estudio de tratamientos anaerobios a bajas temperaturas o temperatura ambiente (condiciones psicrófilas, $\leq 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) para diferentes aguas residuales industriales (Collins et al., 2005; Enright et al., 2005; Lafita et al., 2015; Lettinga, 2001; McHugh et al., 2004). Actualmente, esta tecnología supone un proceso viable en el tratamiento de algunas aguas residuales industriales, especialmente si se pueden llevar a cabo a bajas temperaturas, es decir, que no requieran de un aporte energético adicional. Sin embargo, estos tratamientos llevan asociados una cantidad significativa de metano disuelto residual presente en el efluente del reactor, ya que la solubilidad del metano aumenta con el descenso de la temperatura (Figura 1.3).

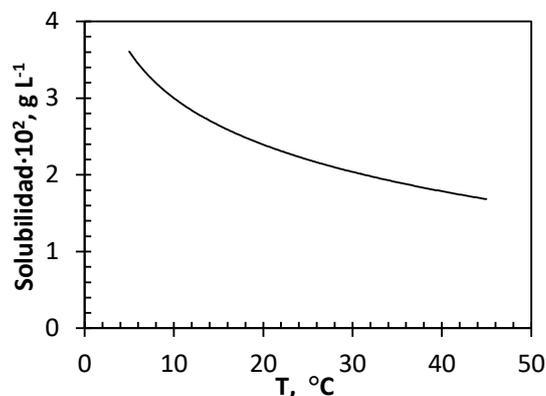


Figura 1.3 Variación de la solubilidad de metano en agua con la temperatura. Adaptada de Yalkowsky et al. (2010).

El tratamiento o desgasificación controlada de los efluentes de procesos anaerobios en los que se observa una sobresaturación de metano tiene una gran importancia por varias razones. Por un lado, la descarga de este tipo de efluentes representa una pérdida de una fuente de energía potencial. Además, se pueden

generar atmósferas explosivas cuando el efluente se descarga en el alcantarillado u otros espacios en los que es importante cumplir con el requisito de seguridad y mantener la concentración de metano en el aire por debajo los límites de seguridad (inferior a un 5 % v/v, límite inferior de explosividad). Finalmente, la descarga de efluentes con alta cantidad de metano disuelto puede afectar negativamente en el medio ambiente, contribuyendo al cambio climático como se ha señalado en el apartado 1.1.3 de esta tesis doctoral.

La cantidad de metano disuelto que se pierde con el efluente depende únicamente del grado de sobresaturación y del caudal volumétrico, siendo independiente de la carga a tratar. Por contra, el metano producido es proporcional a la carga orgánica y a la capacidad de eliminación. Por tanto, la relación de metano que se pierde en el efluente respecto al producido estará influido por todos estos parámetros. Así, un agua residual de baja carga orgánica generará un porcentaje de pérdidas de metano mayor que un agua de carga orgánica superior, ya que, si la concentración de metano disuelto no se aleja demasiado de la de saturación, la cantidad de metano disuelto debería ser independiente de la carga tratada y por tanto del metano generado. En este sentido, la posible viabilidad de la tecnología de membranas para la recuperación de metano disuelto es independiente del porcentaje de metano que se pierde en el efluente, y dependerá únicamente del caudal a tratar y de la concentración de metano disuelto. El tratamiento de grandes caudales de agua residual hace que la cantidad neta de metano que se pierde con ella sea muy elevada, y, por tanto, es importante su recuperación, aún en el caso en el que el porcentaje de metano perdido respecto al total generado sea bajo.

1.3 PROCESOS PARA LA DESGASIFICACIÓN DE CORRIENTES LÍQUIDAS

La desgasificación de las corrientes líquidas en procesos industriales es importante, ya sea para evitar la corrosión de los elementos e instalaciones implicadas en estos procesos o bien para garantizar la calidad de los productos.

Unos de los procesos industriales más frecuentes es la eliminación de gases disueltos en el agua (principalmente oxígeno y dióxido de carbono), como por ejemplo en procesos de producción de bebidas o la fabricación de agua ultrapura. En estos procesos se suelen emplear tanto la desgasificación térmica como la desgasificación por desorción para reducir la concentración de gases en agua. En el caso de la eliminación de metano disuelto en corrientes líquidas, lo convencional es utilizar métodos de oxidación.

1.3.1 Desgasificación térmica

La **desgasificación térmica** consiste en el calentamiento del agua hasta su punto de ebullición a baja presión ($\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$), de manera que todos los gases son eliminados por la disminución de su solubilidad. Este sistema, aunque es simple y eficaz, tiene el inconveniente de que requiere un suministro importante de energía para el calentamiento del agua, y el producto obtenido se vierte a elevada temperatura. Este proceso resulta interesante en el caso del agua de alimentación de calderas, ya que antes o después es necesario calentarla y por lo tanto no constituye ningún inconveniente. Sin embargo, en otras aplicaciones implica costes de calentamiento y de enfriamiento muy elevados.

1.3.2 Desgasificación por desorción

La **desgasificación por desorción** se suele llevar a cabo convencionalmente en columnas de contacto gas – líquido. Las unidades de contacto más utilizadas son las torres de relleno, de platos, de burbujeo y de aspersión.

Las *torres de relleno* consisten en una carcasa cilíndrica en cuyo interior se encuentra un material de relleno, generalmente anillos de diferentes geometrías (raschig, pall-rings, etc.). El agua es alimentada por la parte superior y es distribuida sobre el lecho de anillos descendiendo a través de él, siendo recolectada en la parte inferior de la torre. Se puede trabajar en dos modos de operación: a vacío o con aireación. En el primero de ellos, en el interior de la torre se mantiene un determinado grado de vacío extrayendo los gases que se liberan mediante un sistema adecuado de bombeo (eyectores, bombas de anillo líquido, etc.). Si se trabaja con aireación, se utiliza una bomba centrífuga para suministrar el caudal de aire adecuado. El lecho de anillos produce una superficie de intercambio elevada que facilita el paso de los gases desde la fase líquida hacia la fase gaseosa. Para que se produzca la desgasificación, la presión de trabajo debe ser tal que la presión parcial del gas que interesa extraer esté por debajo de la que corresponda al equilibrio, con la concentración máxima admisible en la salida. Debe tenerse en cuenta que simultáneamente con el gas de interés, se extraen todos los otros incondensables presentes (en el caso del oxígeno, se extraen también el nitrógeno y el dióxido de carbono), por lo que estos sistemas carecen de selectividad.

Las *torres de platos* son ampliamente utilizadas en procesos petroquímicos, particularmente en destilación, aunque se pueden aplicar a cualquier proceso en el que sea necesaria una transferencia gas – líquido. La torre de platos consiste en una torre cilíndrica donde el líquido y el gas se ponen en contacto en una serie de platos

horizontales dispuestos de forma equidistante. El líquido entra a la torre por arriba y el gas por abajo. En cada plato se mantiene un nivel de líquido mediante un sistema de rebosadero. Los platos presentan una serie de orificios que permiten que el gas ascienda a través del líquido, consiguiéndose el contacto entre las fases.

Las *torres de burbujeo* consisten en recipientes que contienen la fase líquida, en la cual se introduce una corriente de vapor de la fase gas o aire por el fondo del recipiente, a través de un rociador. Esto provoca que el mezclado entre las dos fases sea muy efectivo y por tanto favorece una elevada transferencia de materia.

En las *torres de aspersion*, el líquido se introduce en la columna como un fino spray. Al mismo tiempo el gas se introduce por la parte de abajo y sale por arriba después de pasar a través de un separador para eliminar el líquido que es arrastrado por la fase gas.

La eficacia de estos sistemas de desorción se ha puesto de manifiesto para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV) en aguas residuales industriales y en fuentes de agua potable (Abdullahi et al., 2014; Ghoreyshi et al., 2014), entre otras aplicaciones.

Estos sistemas convencionales para la recuperación de gases disueltos en líquidos presentan algunos inconvenientes, como la necesidad de una gran área de contacto entre las fases, la dificultad de reutilización del gas recuperado debido a la dilución a la que se somete, y la necesidad de un tratamiento posterior de los gases eliminados para evitar emisiones difusas de los mismos.

1.3.3 Desgasificación por oxidación

En el caso de la eliminación de metano disuelto en corrientes líquidas, lo habitual es la utilización de métodos de oxidación, para transformarlo en dióxido de carbono y agua. Esta oxidación puede ser bien “in situ”, es decir, mientras que el metano se encuentra disuelto en la corriente líquida, o bien utilizando una etapa previa de desorción del metano a una fase gas intermedia (con las unidades de desorción mencionadas anteriormente) seguida de una oxidación en la fase gas.

La oxidación del metano “in situ” se puede llevar a cabo a través de una oxidación biológica o a través de procesos de desnitrificación.

La *oxidación biológica* se puede llevar a cabo en un reactor de esponjas colgantes de flujo descendente (*Down-flow Hanging Sponge* o *DHS*, por sus siglas en inglés). Este reactor consta de una cadena de esponjas de diferentes geometrías

(cubos, tipo cortina ondulada, ...), unidas diagonalmente en el interior del reactor. Las esponjas, generalmente de poliuretano, son inoculadas con biomasa. La corriente líquida con el metano disuelto, fluye hacia abajo a través de los módulos de esponjas, donde la población microbiana degrada el metano en presencia de aire, también suministrado al reactor. Algunos estudios han demostrado la eficacia de este tratamiento para la eliminación del metano disuelto en efluentes anaerobios (Hatamoto et al., 2010; Matsuura et al., 2010).

Otra forma de eliminar el metano disuelto presente en las corrientes líquidas es utilizándolo como fuente de carbono en la reacción biológica de *desnitrificación* (Modin et al., 2007). La desnitrificación es una etapa importante en el tratamiento de aguas residuales, para la cual se necesita una fuente de carbono para las bacterias desnitrificantes. Por tanto, el consumo de metano como fuente de carbono puede ser interesante tanto desde el punto de vista económico como medioambiental.

La oxidación del metano después de su desorción y transferencia a una fase gas se puede producir a través de una oxidación biológica, una oxidación térmica regenerativa o una oxidación térmica catalítica.

Para utilizar la tecnología de la *oxidación biológica* en biofiltros es preciso que la corriente líquida que contiene el metano disuelto se trate previamente en una unidad de desorción para que el metano se transfiera a una fase gas. Esta fase gas se trata posteriormente en el biofiltro, donde el metano se oxida a dióxido de carbono por la presencia de bacterias metanotróficas adheridas al material que compone el biofiltro (anillos de plástico, compost...). Varios estudios han demostrado la viabilidad de esta técnica para la reducción de emisiones de metano en vertederos, instalaciones de almacenamiento de estiércol y reducción de concentraciones de metano en minas de carbón (Melse y Van Der Werf, 2005; Park et al., 2009; Yu et al., 2010). De igual forma, los biofiltros se han instalado en plantas de tratamiento de aguas residuales como tratamiento posterior a la degradación anaerobia para eliminar olores y reducir las emisiones difusas de metano (Barcón et al., 2015).

La *oxidación térmica regenerativa* (*Regenerative Thermal Oxidation* o *RTO*, por sus siglas en inglés) se utiliza habitualmente para la oxidación de corrientes gaseosas con una concentración baja de metano. El proceso consiste en calentar la fase gas que contiene el metano en presencia de aire u oxígeno por encima de su punto de ignición y mantenerla a alta temperatura el tiempo que sea necesario para completar la combustión obteniéndose dióxido de carbono y agua. El tiempo, la temperatura y la disponibilidad de oxígeno influyen en la eficacia del proceso de

combustión. Los sistemas de oxidación térmica regenerativa se caracterizan por incluir dispositivos, llamados regeneradores, que recuperan el calor de los gases depurados. Esta tecnología es muy utilizada en la eliminación de COV (Choi y Yi, 2000; Warahena y Chuah, 2009) y de metano (Li et al., 2015).

La *oxidación catalítica regenerativa* (*Regenerative Catalytic Oxidation* o *RCO*, por sus siglas en inglés) funciona de forma similar a la RTO, siendo la principal diferencia entre ambas que la temperatura en la oxidación es inferior debido a la presencia de una sustancia catalizadora que acelera el proceso y reduce la energía requerida por la operación. Los catalizadores que se utilizan para oxidar COV son, normalmente, o bien de metal (platino, paladio o rodio) soportados en cerámica o metal; o bien metales soportados en partículas de cerámica u óxidos de metal, fijados en soportes como óxidos de cobre, cromo, manganeso, níquel y cobalto, entre otros. También se han encontrado diversos trabajos para la oxidación catalítica del metano proveniente del venteo en minas de carbón (Fernández et al., 2015; Gosiewski, 2005).

Se han desarrollado otras tecnologías para la recuperación de gases de corrientes líquidas, como los contactores de membrana, que surgen como alternativa a los tratamientos convencionales superando los inconvenientes que éstos presentan. La tecnología de membrana se describirá con más detalle en el Capítulo 2 de este trabajo de tesis doctoral.

2 TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE GASES DE CORRIENTES LÍQUIDAS

Desde que se llevaron a cabo los primeros experimentos de ósmosis con membranas en el siglo XVIII por Abbe Nollet, utilizando membranas de origen biológico, los procesos industriales con membranas sintéticas han sido ampliamente desarrollados desde la segunda mitad del siglo XX. El principal progreso en este campo vino de la mano de Sidney Loeb, en los tempranos años 60 del siglo XX, cuando desarrolló un método para fabricar una membrana de ósmosis inversa muy fina a partir de acetato de celulosa. Esta membrana era capaz de retener la sal y hacer pasar el agua a caudales y presiones moderadas. El impacto de esta tecnología se extendió alrededor de todo el mundo comprendiendo desde desmineralizadores domésticos hasta grandes aplicaciones industriales. A partir de la desalinización, se creó un amplio rango de filtros de membrana menos exigentes, como nanofiltración (desalinización parcial), microfiltración (eliminación de sólidos en suspensión) y ultrafiltración (eliminación de virus).

En los últimos 50 años, los procesos basados en separaciones con membranas han sido ampliamente utilizados en diferentes industrias. Así, el uso comercial a gran escala de procesos de separación con membranas ha ido reemplazando a los procesos convencionales de separación. Los procesos de separación con membranas son frecuentemente más eficientes a nivel económico y energético comparados con los convencionales, además de desarrollar aplicaciones novedosas. El desarrollo que ha tenido la tecnología de membranas estas últimas décadas se evidencia en los numerosos trabajos de investigación publicados en la materia, abarcando tanto el desarrollo de nuevos materiales de membranas, como la modelización de diversos procesos de separación y en el análisis de las variables de dichos procesos.

La eliminación de gases disueltos en líquidos, como por ejemplo la eliminación de oxígeno disuelto en la producción de agua ultrapura, se encuentra entre los principales procesos industriales donde el uso de la tecnología de membranas ha adquirido una considerable importancia. Es frecuente encontrar hoy en día un gran número de procesos de desgasificación en los que se utilizan membranas, sustituyendo a los procesos convencionales como las torres de relleno.

En este capítulo se va a describir la tecnología de membrana, especialmente en los aspectos relacionados con la separación de gases de corrientes líquidas.

2.1 PROCESOS DE SEPARACIÓN CON MEMBRANAS

Un proceso de membrana requiere de dos fases mayoritarias separadas físicamente por una tercera fase (interfase), que es la membrana (Ho y Sirkar, 1992).

La membrana puede estar formada por una o varias de las fases siguientes: sólido no poroso, sólido microporoso o macroporoso con un fluido (líquido o gas) en los poros, una fase líquida con o sin una segunda fase, o un gel. El tipo de membrana (porosa/no porosa) es la propiedad que caracteriza las diferentes cualidades de los módulos utilizados en este tipo de procesos. Las membranas suelen tener un grosor inferior al de las fases mayoritarias, excepto en las membranas de fibras huecas y las líquidas, en las que el grosor de la membrana es del mismo orden que el de una de las fases mayoritarias.

La membrana situada entre las dos fases mayoritarias puede llegar a controlar el intercambio de materia entre ellas. En estos procesos, las fases mayoritarias suelen ser mezclas, en las que preferentemente una de las especies cambia de una fase a otra, por lo que la membrana es selectiva a esa especie. Por tanto, una fase es enriquecida en una especie mientras que la otra es empobrecida en ella. El proceso permite, entonces, la transferencia controlada y selectiva de una de las especies entre dos fases mayoritarias separadas por la membrana.

Una operación de membrana puede definirse como aquella en la que una corriente de alimentación o alimento se divide en dos: un permeado, que contiene el material que ha pasado a través de la membrana, y un retenido, en el que se recogen todas las especies que no la atraviesan.

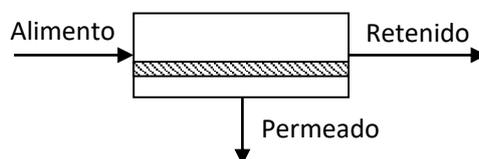


Figura 2.1 Esquema de las corrientes de flujo de una membrana.

El movimiento de una especie a través de la membrana es causado por una o más fuerzas impulsoras. Estas fuerzas impulsoras surgen desde un gradiente de potencial químico o eléctrico. Un gradiente en potencial químico puede ser debido a un gradiente de concentración, de presión o ambos. La velocidad de permeación a través de la membrana es proporcional a la fuerza impulsora. Esta proporcionalidad entre el flujo (J) y la fuerza impulsora es dada por la expresión (Mulder, 1996):

$$J = - B \frac{dY}{dx} \quad (2.1)$$

donde B es el llamado coeficiente fenomenológico y (dY/dx) es la fuerza impulsora, expresada como el gradiente de la propiedad Y (temperatura, concentración, presión) a lo largo de la coordenada x perpendicular a la barrera de transporte. Algunos coeficientes fenomenológicos relativos al flujo son el coeficiente de difusión (D , ley de Fick), y el coeficiente de permeabilidad (P , Ley de Darcy).

Además de la fuerza impulsora, la membrana en sí misma es el factor principal que determina la selectividad y el flujo. De hecho, la naturaleza de la membrana (su estructura y material) determina el tipo de aplicación, englobando desde la separación de partículas microscópicas hasta la separación de moléculas de idéntica forma o tamaño.

En la Tabla 2.1 se muestran los principales procesos de separación con membranas y sus fuerzas impulsoras.

Tabla 2.1 Principales procesos de separación con membranas y sus fuerzas impulsoras. Adaptada de Mulder (1996). L = Líquido; G = Gas.

Proceso	Fase 1	Fase 2	Fuerza impulsora
Microfiltración	L	L	Presión
Ultrafiltración	L	L	Presión
Nanofiltración	L	L	Presión
Ósmosis inversa	L	L	Presión
Separación de gases	G	G	Presión
Pervaporación	L	G	Presión parcial
Electrodialisis	L	L	Potencial eléctrico
Absorción/Extracción de gases	L	L	Concentración
	L	G	Concentración
	G	L	Concentración

2.1.1 Microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa

Los procesos de membrana a presión pueden clasificarse atendiendo a varios criterios: las características de la membrana (diámetro de poro), tamaño y carga de las partículas o moléculas retenidas, y la presión ejercida sobre la membrana. Esta clasificación distingue entre microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa.

El principio básico de la *microfiltración* y la *ultrafiltración* es la separación física, por lo que es el tamaño de poro de la membrana lo que determina la eliminación de la especie en cuestión. Las sustancias que poseen un tamaño menor

que las dimensiones de los poros de la membrana son retenidas totalmente. La diferencia principal entre la microfiltración y la ultrafiltración radica en el tamaño de partícula que separan. Las membranas de microfiltración tienen un diámetro de poro mayor de 100 nm, mientras que las de ultrafiltración tienen diámetros de poro de entre 2 y 100 nm (Van Der Bruggen et al., 2003).

La *nanofiltración* es un proceso intermedio entre la ultrafiltración y la ósmosis inversa. En la nanofiltración los tamaños de poro son menores que en ultrafiltración, normalmente alrededor de 1 nm, lo que corresponde a compuestos disueltos con un peso molecular de aproximadamente 300. Esto hace que la nanofiltración sea adecuada para la eliminación de compuestos orgánicos relativamente pequeños, como contaminantes orgánicos muy pequeños, enzimas, péptidos antibióticos y productos de degradación de efluentes de aguas residuales tratadas biológicamente. Además, las membranas de nanofiltración también tienen una carga superficial. El equilibrio entre la membrana cargada y la solución alimentada se caracteriza por un potencial eléctrico, que retiene las especies iónicas. Este mecanismo permite la eliminación de iones con un tamaño por debajo del tamaño de poro de la membrana (Van Der Bruggen et al., 2003).

Aunque la ultrafiltración, la nanofiltración y la microfiltración son procesos conceptualmente similares, la diferencia de diámetro de poro produce grandes diferencias en la forma en que se utilizan estas membranas. Debido a que el flujo es proporcional al diámetro de los poros, la permeabilidad de las membranas de microfiltración es mayor que la de las membranas de ultrafiltración, que a su vez es mayor que la de las membranas de nanofiltración. Estas diferencias afectan significativamente a la presión de trabajo y la forma en que estas membranas se utilizan industrialmente (Baker, 2012).

Las membranas de *ósmosis inversa* son membranas densas sin poros predefinidos. El mecanismo de transporte a través de estas membranas se explica a través del modelo de solución-difusión. Según este modelo, los solutos permean la membrana por disolución en el material de la misma y van difundiendo a través de un gradiente de concentración. La separación se produce debido a la diferencia de la solubilidad y la movilidad de los diferentes solutos en la membrana, dando lugar a una permeación más lenta (Van Der Bruggen et al., 2003). La baja permeabilidad de las membranas de ósmosis inversa requiere altas presiones y, en consecuencia, un consumo de energía relativamente alto. La aplicación principal de ósmosis inversa es la desalinización de agua salobre o agua de mar (Baker, 2012).

2.1.2 Electrodialisis

En los procesos de electrodialisis las membranas se usan para separar iones de soluciones acuosas en base a una diferencia de potencial eléctrico como fuerza impulsora. El proceso utiliza una pila de electrodialisis que contiene cientos de celdas individuales, cada una formada por un par de membranas de intercambio de aniones y cationes. La aplicación principal de electrodialisis es la desalinización de agua salobre. Sin embargo, el uso industrial del proceso en la industria alimentaria, por ejemplo para desionizar el suero del queso, está creciendo, así como su uso en aplicaciones de control de la contaminación (Baker, 2012).

2.1.3 Separación de gases

La separación de gases con membranas es una de las tecnologías de membranas más utilizadas a nivel industrial para una gran variedad de aplicaciones. En la separación de gases, una mezcla de gases a una presión elevada se hace pasar a través de la superficie de una membrana que es selectivamente permeable a un componente de la mezcla, haciendo que el permeado se enriquezca en esta especie. Las principales aplicaciones actuales de las membranas de separación de gases son la separación de hidrógeno a partir de nitrógeno, argón, y metano en plantas de amoníaco; la producción de nitrógeno a partir de aire; y la separación de dióxido de carbono del metano en las operaciones de gas natural. Las membranas para la separación de gases es un área de gran interés en la investigación actual, y el número de aplicaciones se está incrementando rápidamente (Baker, 2012).

2.1.4 Pervaporación

La pervaporación es un proceso que tiene elementos en común con la ósmosis inversa y la separación de gases. En la pervaporación, una mezcla líquida entra en contacto con un lado de la membrana y el permeado se elimina en forma de vapor por el otro lado. La fuerza impulsora para el proceso es la baja presión de vapor en el lado del permeado de la membrana generado por el enfriamiento y condensación del vapor permeado. La pervaporación ofrece la posibilidad de separar mezclas o azeótropos que son difíciles de separar por destilación u otros medios. La principal aplicación industrial de la pervaporación es la deshidratación de disolventes orgánicos, en particular, la deshidratación de soluciones de etanol del 90 – 95 %, que supone un problema de separación difícil debido al azeótropo etanol/agua al 95 % de etanol. También se han desarrollado procesos de

pervaporación para la eliminación de compuestos orgánicos disueltos en agua y para la separación de mezclas orgánicas (Baker, 2012).

2.1.5 Absorción/Extracción con membranas: contactores de membrana

Además de los procesos de separación con membranas convencionales que se han mencionado anteriormente, otros procesos ampliamente utilizados en la industria son los de absorción/extracción. Estos procesos se conocen con múltiples nombres como extracción líquido-líquido, o absorción/extracción de gases con membranas, siendo lo más común referirse a ellos como contactores de membrana. La geometría más usual de los contactores de membranas suele ser la de carcasa y tubo conteniendo membranas microporosas de fibra hueca. La eficacia de este tipo de procesos viene dada principalmente por el coeficiente de distribución del componente que se transfiere en las dos fases implicadas, actuando la membrana habitualmente como interfase. Se puede distinguir entre contactores de membrana gas – líquido o contactores de membrana líquido – líquido. Dentro de los primeros, existen contactores en los que la transferencia se produce de la fase líquida a la gaseosa y viceversa. En la Figura 2.2 se muestra el esquema de los contactores de membrana descritos.

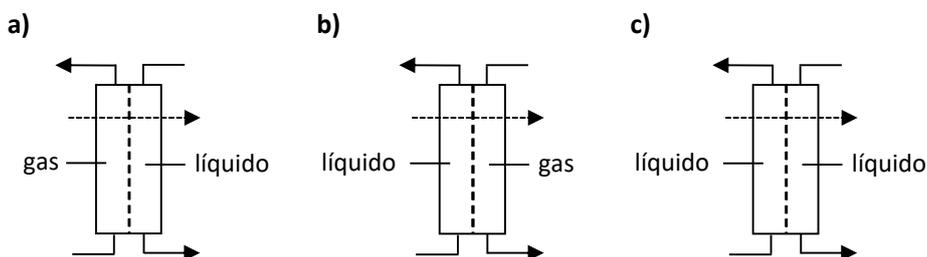


Figura 2.2 Esquema de varios contactores de membrana: a) Contactor gas – líquido; b) Contactor líquido – gas; c) Contactor líquido – líquido. Adaptado de Mulder (1996).

En estos procesos un componente se transfiere desde la fase de alimento hacia el permeado en tres pasos: transporte desde la fase de alimento a la membrana, difusión a través de la membrana y transferencia desde la membrana a la fase del permeado. La transferencia de materia en estos procesos se desarrollará con más detalle en el apartado 4.3 de esta memoria.

En el caso de una membrana microporosa hidrofóbica, en la que se alimenta una fase líquida acuosa, circulando por un lado de la membrana, y una fase gas/disolvente orgánico circulando por el lado contrario de la membrana, se pueden observar dos situaciones. Si la presión de la fase acuosa es inferior a una

denominada “*presión de rotura*”, la fase líquida acuosa no penetrará en los poros. Por otro lado, a menos que la presión de la fase gas/disolvente orgánico sea superior a la de la fase acuosa, el gas/disolvente orgánico no penetra en la disolución acuosa. En este caso la interfase gas/disolvente - líquido queda inmobilizada en la boca del poro, y a través de ella se efectúa la transferencia de especies entre las dos fases (Figura 2.3b) (Ho y Sirkar, 1992).

El contacto entre la fase líquida acuosa y gas/disolvente orgánico se puede llevar a cabo también utilizando una membrana microporosa hidrofílica, la cual es mojada espontáneamente por la fase acuosa. En este caso la presión de la fase gas/disolvente orgánico debe ser superior a la de la fase acuosa para inmobilizar la interfase gas/disolvente orgánico - fase acuosa en la boca del poro en el lado de la fase gas/disolvente orgánico de la membrana, tal como se esquematiza en la Figura 2.3a). Una membrana hidrofóbica también puede operar en este modo por un aumento de la presión de la fase acuosa, por encima de la presión de rotura.

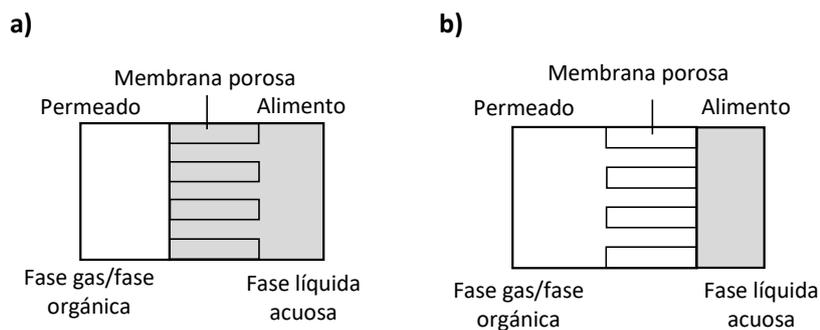


Figura 2.3 Contactores de membrana gas – líquido con a) membrana mojada por la fase líquida y b) membrana no mojada con la fase líquida. Adaptado de Mulder (1996).

Además de las membranas porosas, también las membranas no porosas o densas son muy utilizadas en los contactores de membrana. En las membranas no porosas o densas, la transferencia de materia tiene lugar a través de un mecanismo de solución – difusión. Este fenómeno consiste en la disolución de los componentes en la membrana y su transporte a través de ella mediante una fuerza impulsora que actúa en el interior de la membrana. En la parte del permeado, los componentes se desprenden de la membrana. La separación de componentes debido a este fenómeno se basa en la diferencia de solubilidad de los componentes en el material de la membrana y en la diferencia de velocidades de difusión a través de la membrana (van Rijn, 2004). Las membranas densas se utilizan con el fin de evitar fenómenos indeseados cuando se utilizan membranas microporosas, como el

cizallamiento o la oclusión de los poros (por ejemplo en la oxigenación de sangre). Las membranas no porosas presentan la ventaja de formar un sistema estable debido a la ausencia de menisco de contacto entre las dos fases. Por el contrario, presentan una resistencia más elevada a la transferencia de materia, por lo que una solución aceptable es la utilización de una fina capa de membrana no porosa sobre una membrana porosa que actúa como soporte.

Los contactores de membrana presentan numerosas ventajas frente a los métodos convencionales de absorción/desorción de gases llevados a cabo en los sistemas descritos en el apartado 1.3. La principal ventaja de los sistemas de membranas es que no necesitan la dispersión de una fase en otra para que ocurra la transferencia de materia. Esto evita problemas comunes presentes en los métodos convencionales, como formación de emulsiones o espumas (Gabelman y Hwang, 1999). Otras **ventajas de los contactores de membrana** son:

- El área superficial permanece invariable a caudales bajos y altos, ya que los caudales de las dos fases son independientes. Por el contrario, las columnas de absorción/desorción son susceptibles a inundaciones y descargas a altos y bajos caudales de operación, respectivamente.

- A diferencia de los métodos tradicionales, no es necesario que los fluidos sean inmiscibles y presenten una diferencia de densidad notable para poder separarlos.

- El escalado es más sencillo y directo con los contactores de membranas. Generalmente las operaciones con estos equipos tienen un escalado lineal, por lo que se puede incrementar la capacidad simplemente añadiendo módulos. Sin embargo, en los procesos convencionales el escalado no es tan directo.

- El diseño a partir de módulos en los contactores de membrana permite operar en un amplio rango de capacidades.

- Con los contactores de membrana se puede llevar a cabo una operación en condiciones asépticas, lo cual supone una ventaja en procesos como la fermentación.

- Pueden ser utilizados en procesos con reacciones químicas en los que es necesario aumentar la conversión desplazando el equilibrio, mediante la extracción de los productos de reacción.

- El área interfacial en los contactores de membrana es constante y conocida, por lo que la eficacia de estos procesos se puede predecir más fácilmente que en los procesos convencionales, debido a que la distribución de tamaño de

burbujas y gotas en éstos últimos depende en gran medida de las condiciones de operación y características de los fluidos.

- Con los contactores de membrana se obtienen eficacias mayores que con los métodos de dispersión de fases.

- En el caso de procesos de extracción con disolventes, en los procesos con contactores de membrana se necesitan menores cantidades de éstos que en métodos de dispersión, lo cual supone una ventaja económica.

Los contactores de membrana también presentan algunos **inconvenientes** frente a los métodos convencionales, como:

- La membrana introduce una resistencia adicional a la transferencia de materia. Sin embargo, esta resistencia no es siempre importante, y se puede minimizar.

- En los contactores de membrana pueden aparecer caminos preferenciales en las fases, lo cual se traduce en pérdidas de eficacia. Se han propuesto varias mejoras en el diseño de contactores de membrana para evitar este problema, como la introducción de deflectores.

- Los contactores de membrana son susceptibles de presentar ensuciamiento, que puede afectar a la eficacia del proceso.

- Las membranas tienen un tiempo de vida útil limitado, por lo que se deben considerar los costes asociados al reemplazo periódico de las mismas.

- El adhesivo que hace que la membrana se adhiera a la carcasa del módulo puede ser vulnerable por la utilización de disolventes orgánicos.

Estas pequeñas desventajas suelen ser compensadas por los numerosos beneficios de los contactores de membrana, por lo que esta tecnología ha atraído la atención de numerosas aplicaciones.

2.2 TIPOS DE MEMBRANAS

Aunque es difícil dar una definición exacta de membrana, ésta se podría describir como *una barrera selectiva entre dos fases, siendo el término "selectivo" inherente a la membrana o al proceso de membrana* (Mulder, 1996). Cabe destacar que esta es una definición macroscópica mientras que una operación de separación se debe considerar a nivel microscópico.

Otra definición más concreta y de acuerdo al tipo de membrana podría ser: “Cualquier región que actúa como una barrera entre dos fluidos, restringiendo o favoreciendo el movimiento de uno o más componentes, de uno o ambos fluidos a través de ella” (Palacio Martínez, 1998).

En la Tabla 2.2 se puede ver la clasificación de las membranas sintéticas de uso industrial atendiendo a diversos criterios. En la actualidad, existe una gran variedad de membranas que han ido evolucionando en función de los materiales y las técnicas utilizados en su fabricación, con el fin de ir mejorando su comportamiento para las diferentes operaciones de separación. Entre las diferentes clasificaciones que hay de las membranas, se pueden destacar dos principalmente: en función de su morfología microscópica (membranas simétricas o isotrópicas y membranas asimétricas o anisotrópicas) y en función de su composición (membranas orgánicas e inorgánicas).

Tabla 2.2 Clasificación de las membranas sintéticas atendiendo a diversos criterios.

Morfología	Composición	Estructura
Simétricas/Isotrópicas	Orgánicas	Porosas No porosas/densas
	Inorgánicas	Metálicas Vidrio Cerámicas
Asimétricas/Anisotrópicas	Orgánicas	Porosas No porosas/densas
	Inorgánicas	Metálicas Vidrio Cerámicas

2.2.1 Clasificación en función de la morfología

Por su morfología, las membranas se pueden clasificar en simétricas o asimétricas. Las *membranas simétricas o isotrópicas* son molecularmente homogéneas en composición y estructura (Baker, 2012). Las *membranas asimétricas o anisotrópicas* consisten en una capa activa superficial extremadamente delgada (0.1 – 0.5 μm) soportada sobre una estructura porosa más gruesa (50 – 150 μm). Ambas capas se pueden fabricar en una sola etapa o por separado. Las propiedades de separación y velocidades de permeación de la membrana están determinadas exclusivamente por la capa superficial, actuando la subestructura sólo como soporte mecánico. La velocidad de transferencia de las especies a través de la membrana es inversamente proporcional al espesor de la

misma. Por ello, este tipo de membranas suponen una ventaja en los procesos de separación, lo que ha hecho que sean las de elegidas en los procesos a escala industrial. En los procesos de separación de gases es frecuente el uso de membranas asimétricas, siendo una de las aplicaciones más destacables la separación de los componentes del aire.

2.2.2 Clasificación en función de la composición y estructura microscópica

En función de su composición, las membranas se diferencian entre orgánicas e inorgánicas. Las **membranas orgánicas** están constituidas fundamentalmente por polímeros. Entre las propiedades más características de los polímeros destacan la estereoisomería, la flexibilidad de la cadena, el peso molecular medio, las interacciones entre cadenas, el estado térmico del polímero (vidrio o goma), la cristalinidad, la estabilidad térmica y química, propiedades mecánicas, etc. Los polímeros constituyen el campo más amplio y desarrollado de la tecnología de membranas, tanto desde el punto de vista de volumen de fabricación como desde el campo de posibles aplicaciones. Las propiedades de una membrana polimérica van a depender fundamentalmente de dos factores: la naturaleza física y química del polímero, la cual determinará su interacción con los componentes a separar; y el método de preparación de la membrana, que determinará su estructura.

Dentro de las membranas poliméricas se puede hacer una distinción entre membranas porosas y no porosas o densas, atendiendo a la estructura microscópica del material. Las *membranas poliméricas microporosas* consisten en una estructura rígida, con gran cantidad de poros distribuidos aleatoriamente e interconectados. Una aplicación destacada de estas membranas se encuentra en los procesos de filtración de corrientes líquidas, ya sean procesos de microfiltración o de ultrafiltración, tal y como se ha descrito en el apartado 2.1.1. Para las membranas porosas que se utilizan en procesos de microfiltración/ultrafiltración la elección del material se realiza principalmente teniendo en cuenta los requerimientos del proceso de fabricación, la tendencia al ensuciamiento y la estabilidad térmica y química (Baker, 2012). En el caso de la microfiltración, algunos de los polímeros hidrofóbicos más utilizados son el politetrafluoroetileno (PTFE), el polifluoruro de vinilideno (PVDF) y el polipropileno (PP), con excelentes propiedades de resistencia química y térmica todos ellos. También los polímeros hidrofílicos son excelentes materiales para la fabricación de membranas porosas, como la celulosa o derivados. Por último, otro tipo de polímeros utilizados como membranas son las poliamidas,

como el Nylon – 6 (poliamida alifática) o el Nomex (poliamida aromática). En procesos de ultrafiltración, algunos polímeros utilizados son las polisulfonas (PSf), poliétersulfonas (PES), poliétercetonas, como poliéter éter cetona (PEEK), y poliacronitrilo (PAN). En el caso de aplicaciones de absorción/extracción de gases también son ampliamente utilizadas membranas poliméricas microporosas de PP (Cookney et al., 2016; Ozturk y Hughes, 2012; Wang et al., 2005), de polietileno (PE) (Leiknes y Semmens, 2001) y de PTFE (Atcharyawut et al., 2007), entre otros materiales.

Las *membranas poliméricas no porosas (o densas)* consisten en una película densa a través de la cual los permeados se transfieren por difusión bajo una fuerza impulsora de presión, concentración, o gradiente de potencial eléctrico. La separación de varios componentes de una mezcla está relacionada directamente con las velocidades de transferencia relativas dentro de la membrana, que a su vez están determinadas por la permeabilidad y la selectividad de los componentes y el material de la membrana. Entre los principales procesos de separación que utilizan ampliamente este tipo de membranas se encuentra la separación de gases, la ósmosis inversa y la pervaporación y en procesos de absorción/extracción de gases. En estos procesos se suelen utilizar polímeros como el poliviniltrimetilsilano (PVTMS) (Bessarabov et al., 1996; Shelekhim y Beckman, 1992), polidimetilsiloxano (PDMS) (Kreulen et al., 1993; Wu et al., 2006), polimetilpenteno (PMP) (Kosaraju et al., 2005) o politrimetilsililpropino (PTMSP) (Nguyen et al., 2011).

Por lo que respecta a las **membranas inorgánicas**, se caracterizan por poseer una estabilidad química, mecánica y térmica mayor que los materiales poliméricos. A pesar de que el interés por estos materiales ha aumentado considerablemente, su uso como membranas aún no es muy extenso. Se pueden distinguir tres tipos diferentes de membranas inorgánicas: membranas metálicas, de vidrio y cerámicas.

Las *membranas metálicas* se obtienen principalmente por sinterizado de polvos metálicos de wolframio, molibdeno, níquel, hierro, cobre, etc. Su principal aplicación es la purificación o la separación de gases con alta difusividad, principalmente hidrógeno (Fernandez et al., 2015; Pati et al., 2016; Scott, 1995). También son utilizadas en procesos de microfiltración (Halim et al., 2013).

Las *membranas de vidrio* se preparan a partir de óxidos de silicio (SiO_2), y en función de los aditivos añadidos en su preparación (boro, fósforo, sodio, etc.), las propiedades pueden ser distintas (Scott, 1995). La ventaja de las membranas de vidrio radica en la facilidad de moldeado y su capacidad para formar fibras huecas.

Se suelen utilizar en procesos de pervaporación (Yang et al., 2006) y separación de gases (Lindbråthen y Hägg, 2005; Yoshioka et al., 2001).

Las *membranas cerámicas* son las más desarrolladas, ya que poseen un campo de aplicación mucho más amplio. Se fabrican por combinación de un metal (normalmente aluminio, titanio o zirconio) con un no-metal, formando óxidos, nitruros o carburos (Mulder, 1996). De todas ellas las más utilizadas son las de óxidos metálicos, principalmente óxidos de aluminio, como alúmina (Al_2O_3) y las de óxido de zirconio (ZrO_2). Se utilizan en procesos de separación de gases (Lin, 2001; van den Broeke et al., 1999), pervaporación (Asaeda et al., 2005; Braunbarth et al., 2000), ósmosis inversa (Tsuru et al., 2006) y nanofiltración (Guizard et al., 2002).

La estabilidad mecánica de las membranas inorgánicas hace que tengan un módulo de tensión muy alto, pudiendo soportar altas presiones. Sin embargo, son materiales frágiles, rompiéndose fácilmente por golpes o vibraciones. La estabilidad química es la característica más importante de las membranas inorgánicas, sobre todo de las membranas cerámicas, que permanecen estables con variaciones del pH, soportando un amplio rango de disolventes orgánicos. Además, las membranas cerámicas presentan una baja afinidad química con diferentes moléculas orgánicas (proteínas, grasas, azúcares, etc.), lo que conlleva a una adsorción química baja y una reducción del ensuciamiento. Por tanto, el tiempo de vida útil de este tipo de membranas es mayor que el de membranas de tipo polimérico (Bhave, 1991).

Por último, las *membranas zeolíticas* son otro tipo novedoso de membranas que están en continuo desarrollo en la actualidad. Consisten en aluminosilicatos cristalinos con una estructura microporosa regular, siendo las más destacada en procesos de separación la silicalita, ZSM-5, mordenita, zeolita A, zeolita Y, zeolita beta, ETS-4, ETS-10 y MCM-48. Estas membranas resultan interesantes en aplicaciones como separación de gases (Arruebo et al., 2001), pervaporación (Kondo et al., 1997) y reactores de membrana (McLeary et al., 2006).

2.3 MÓDULOS DE MEMBRANA

En los procesos de membrana de plantas industriales suelen ser necesarios cientos de miles de metros cuadrados de membrana para llevar a cabo la separación requerida. Por lo tanto, se requieren de unidades de operación económicas y eficientes que engloben grandes áreas de membrana por unidad de volumen. Las unidades de operación en las que se instalan las membranas para su utilización en procesos de separación se conocen como módulos. Los primeros diseños se basaban en la tecnología de filtración simple y consistía en láminas planas de membrana

incluidas en un tipo de filtro prensa, llamado módulo de placa y bastidor. Las membranas en forma de tubos de 1 a 3 cm de diámetro se desarrollaron al mismo tiempo. Ambos diseños todavía se utilizan, pero debido a su coste relativamente alto han sido reemplazados en la mayoría de las aplicaciones por otros dos diseños: el módulo enrollado en espiral y el módulo de fibras huecas.

2.3.1 Módulos de placa y bastidor

El módulo está formado por placas rígidas planas en las que se instala la membrana. Se coloca una rejilla de drenaje se coloca entre la membrana y la placa para formar el canal de permeado. En la otra cara de la placa se coloca otra membrana y otro separador, quedando las dos membranas encaradas, y la recolección del permeado se produce por el medio. Las placas constituyen un empaquetamiento formando cartuchos que se colocan en carcasas de acero inoxidable. El empaquetamiento de estos módulos es de 100 y 400 m² m⁻³. En la Figura 2.4 se puede observar un esquema del flujo en estos módulos. Las principales ventajas de estos módulos son la facilidad de limpieza y de recambio, así como una buena estabilidad. Sin embargo, presentan algunos inconvenientes como un elevado precio respecto a otros módulos y la posibilidad de fugas a través de las juntas en cada placa. Los módulos de placa y bastidor se utilizan actualmente sólo en sistemas de pervaporación (Lipnizki y Field, 1999) y en un número limitado de aplicaciones de ósmosis inversa y ultrafiltración para efluentes altamente contaminantes (Baker, 2012).

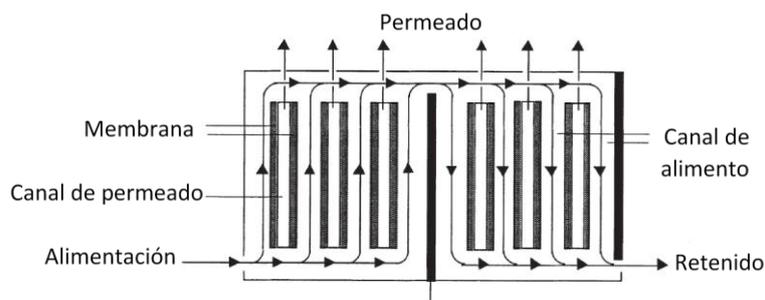


Figura 2.4 Esquema de flujo en un módulo de placa y bastidor. Adaptado de Mulder (1996).

2.3.2 Módulos en espiral

Este módulo es una evolución del de placa y bastidor. Consiste en un sistema de placa y bastidor enrollado en espiral alrededor de una tubería central

recolectora. La membrana y su espaciador se pegan por tres de sus lados, y el cuarto lado a un tubo central, formando una espiral. La alimentación se controla colocando un espaciador en forma de malla en su interior y se bombea de manera longitudinal por el módulo. La membrana se coloca dentro de carcasas de PVC o de acero inoxidable, pudiendo contener cada carcasa varias membranas en serie. Las principales ventajas de estos módulos son su simplicidad, su elevada área por unidad de volumen ($300 - 1000 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$), y su buena transferencia de materia debido a los espaciadores. Sin embargo, estos espaciadores de la alimentación dan lugar a caídas de presión elevadas y crean zonas estancadas detrás de la malla en la dirección del flujo, lo que ocasiona problemas de limpieza. Por ello, es aconsejable utilizar estos módulos para trabajar con corrientes de alimentación limpias. Estos módulos se utilizaron en un principio en aplicaciones de ósmosis inversa (desalinización del agua), y posteriormente en procesos de ultrafiltración y en separación de gases (Ho y Sirkar, 1992). En la Figura 2.5 se puede observar un esquema de un módulo de membranas en espiral.

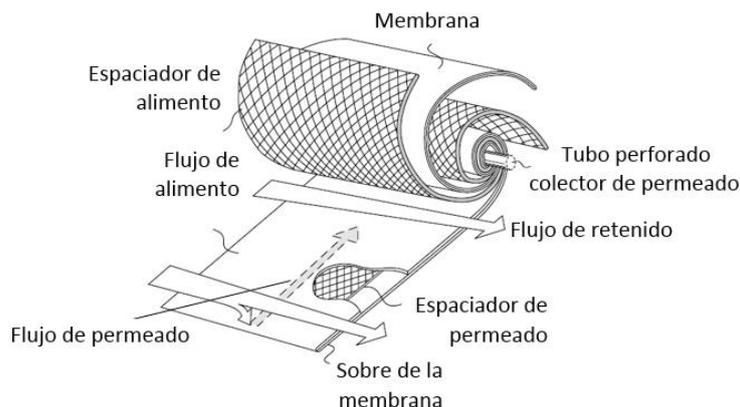


Figura 2.5 Esquema de un módulo de membrana en espiral. Adaptado de Mulder (1996).

2.3.3 Módulos tubulares

En los módulos tubulares las membranas se instalan dentro de un tubo poroso de acero inoxidable, cerámica o plástico, con un diámetro de tubo generalmente mayor de 10 mm. El número de tubos que se insertan en el módulo puede variar entre 4 y 18, aunque no está limitado. La solución de alimento fluye a través del centro de los tubos, mientras que el permeado fluye a través del tubo poroso que actúa de soporte dentro de la carcasa del módulo. La densidad de empaquetamiento de estos módulos suele ser baja, siendo menor de $300 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$.

En la Figura 2.6 se muestra el esquema de un módulo de membranas tubular. Los módulos tubulares están en la actualidad limitados a aplicaciones de ultrafiltración (Žabková et al., 2007), para las cuales la elevada resistencia al ensuciamiento debido a una buena hidrodinámica de los fluidos supone un beneficio a pesar de su alto coste. En la actualidad son sustituidos frecuentemente por los módulos de fibras huecas.

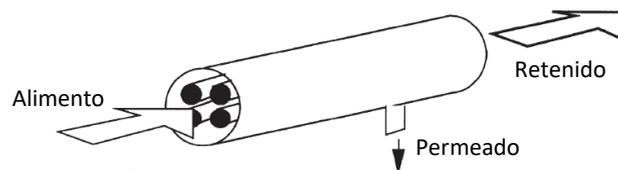


Figura 2.6 Esquema de un módulo de membrana tubular. Adaptado de Baker (2012).

2.3.4 Módulos de fibras huecas

Los módulos de membranas de fibras huecas están formados por finos tubos capilares formando un haz dentro de una carcasa, y cuyos extremos se insertan en un soporte de resina epoxi. Las fibras tienen generalmente diámetros pequeños (diámetro interno de entre 50 y 200 μm y externo de entre 100 y 300 μm). Estos módulos presentan una densidad de empaquetamiento muy superior al resto, alcanzando valores de 30000 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ y se pueden dar dos configuraciones posibles. La primera consiste en la introducción de la alimentación por el lado de la carcasa (SS por sus siglas en inglés, *Shell Side*), pasando el permeado a través de la pared de la fibra y saliendo a través de los extremos abiertos de las mismas. La segunda configuración consiste en hacer pasar la alimentación por el interior de las fibras (LS por sus siglas en inglés, *Lumen Side*), mientras que el permeado fluye hacia la carcasa del módulo y se recoge en ésta. Ambas configuraciones tienen ventajas e inconvenientes. En el caso de la alimentación en el lado de la carcasa (SS), puede aparecer canalización o caminos preferenciales que hacen que la eficacia de los módulos disminuya, ya que se reduce el área efectiva de la membrana. Este problema se puede solventar incluyendo un tubo de distribución de flujo en el centro del módulo, el cual contribuye a una distribución más uniforme del fluido. Cuando se introduce la alimentación por el lado de las fibras (LS) puede haber problemas de caídas de presión elevadas debido al pequeño diámetro de las fibras. Además, el ensuciamiento es mucho más destacable en la configuración LS, siendo necesario un prefiltrado para evitar obstrucciones en las fibras (Baker, 2012). Estos módulos se utilizan frecuentemente en procesos de separación de gases (Yan et al.,

2007) y absorción/extracción de gases (Cookney et al., 2012, 2016; Ito et al., 1998; Rahim et al., 2014). Serán los utilizados en el presente estudio.

Actualmente, un gran número de proveedores fabrican módulos de membranas de fibras huecas con un amplio rango de tamaños. Las dimensiones típicas de este tipo de contactores oscilan entre 0.05 y 0.4 m de diámetro y entre 0.2 y 1.5 m de longitud. Así, por ejemplo, los módulos fabricados por Liqui-Cel® Membrane Contactors (uno de ellos empleado en esta tesis doctoral) tienen entre 0.03 y 0.36 m de diámetro y entre 0.18 y 1.47 m de longitud. Una de las ventajas de estos contactores es la modularidad, ya que se puede conseguir una mayor capacidad trabajando con una configuración en paralelo de estos módulos.

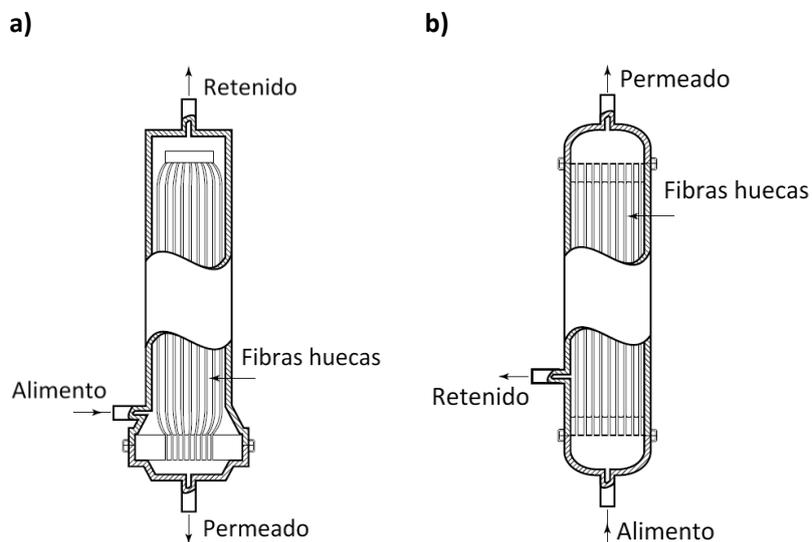


Figura 2.7 Configuraciones posibles en los módulos de fibras huecas cuando a) el líquido circula por la carcasa del módulo (SS), y b) cuando el líquido circula por el interior de las fibras (LS). Adaptado de Baker (2012).

2.4 CONTACTORES DE MEMBRANA PARA LA DESGASIFICACIÓN DE CORRIENTES LÍQUIDAS

Los contactores de membrana han ido convirtiéndose en una tecnología muy utilizada en la desorción de gases debido a las numerosas ventajas frente a los métodos convencionales como las torres de relleno o de platos. Los principales parámetros que afectan a la eficacia en este tipo de procesos son el caudal de líquido tratado por el contactor, la presión de vacío o el caudal de gas inerte en el

lado del gas, el tipo de contactor (fibras huecas, de placa y bastidor, en espiral, etc.), tipo de membrana que compone el contactor, y la configuración de los fluidos dentro del módulo.

2.4.1 Desgasificación de oxígeno y dióxido de carbono en agua

Las primeras aplicaciones de la eliminación de gases disueltos en corrientes líquidas con contactores de membrana están relacionadas con la eliminación de oxígeno y dióxido de carbono disueltos, principalmente en la fabricación de agua ultrapura. La validez de esta tecnología para la desgasificación de agua con contactores de fibras huecas ha quedado demostrada en numerosos estudios (Tai et al., 1994; Ito et al., 1998; Vladislavljevic, 1999; Sinha y Li, 2000; Bhaumik et al., 2004; Peng et al., 2008;).

Tai et al. (1994) estudiaron la eliminación de oxígeno disuelto en agua usando un módulo de membranas de fibras huecas de polipropileno, con el líquido circulando por el interior de las fibras y utilizando nitrógeno como gas de arrastre en el lado del permeado. En este estudio se alcanzó una eficacia de eliminación de oxígeno disuelto muy elevada, de alrededor del 99 %, trabajando con un caudal de agua a tratar de $5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ y un caudal de nitrógeno de $3.4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Ito et al. (1998) operaron de igual modo, pero utilizando un módulo de membranas de silicona y utilizando tanto vacío como nitrógeno en el lado del permeado. Se estudió el efecto del caudal de líquido y la presión de vacío sobre la eficacia del proceso. Así, observaron que al aumentar la presión de vacío en el lado del permeado, la concentración de oxígeno disuelto a la salida del contactor era menor. Por otro lado, al aumentar el caudal de agua, la concentración de oxígeno disuelto a la salida del módulo se incrementó. La eficacia máxima de eliminación de oxígeno disuelto fue de 83.3 %, y se obtuvo una reducción de la concentración de oxígeno desde 6 mg L^{-1} hasta aproximadamente 1 mg L^{-1} cuando se trató un caudal de agua de $6.7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ y una presión en el permeado de 13 kPa. Sinha y Li (2000), obtuvieron una eficacia de eliminación de oxígeno de un 96.4 % cuando hicieron funcionar un contactor de membranas de polipropileno, con un caudal de nitrógeno de $3.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ y un caudal de líquido por el interior de las fibras de $1.7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

El efecto de la configuración del flujo (LS, interior de las fibras; SS por la carcasa) sobre la eficacia de eliminación fue estudiada por Vladislavljevic (1999), quien utilizó nitrógeno como gas de arrastre en módulos de membranas de polisulfona. Las eficacias obtenidas fueron muy satisfactorias, tanto con el líquido circulando por el interior de las fibras (99 %) como con el líquido circulando por la carcasa (84 %) a un caudal de líquido de 0.3 L h^{-1} y un caudal de nitrógeno de 60 L h^{-1} .

Sin embargo, en el estudio de Peng et al. (2008), que utilizó un módulo con membranas de polipropileno y presión de vacío en el lado del gas, se obtuvieron eficacias de eliminación notablemente más elevadas con el líquido por el interior de las fibras (95 %) que por el exterior (20 %) a una presión de vacío de 953 mbar y un caudal de líquido de $0.7 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Esto puede ser debido a una posible canalización del líquido cuando circula por la carcasa, que hace que no todas las fibras actúen eficazmente.

Bhaumik et al. (2004) estudiaron la eliminación tanto de oxígeno como de dióxido de carbono disueltos en agua desionizada, con un contactor de membranas de polipropileno y el líquido por la carcasa del contactor, mientras que en el interior de las fibras se aplicó vacío. Se obtuvieron eficacias de eliminación elevadas (casi del 100 %) para ambos gases trabajando a una presión de vacío de 976 mbar y caudales de líquido de 30 mL min^{-1} para los ensayos de eliminación de dióxido de carbono e inferior a 200 mL min^{-1} para la eliminación de oxígeno.

2.4.2 Desgasificación de metano en efluentes anaerobios

Aunque los estudios basados en la eliminación de oxígeno y de dióxido de carbono disueltos en agua son relativamente numerosos, las investigaciones sobre la aplicación de esta tecnología para la eliminación de otros gases, como el metano disuelto en efluentes anaerobios, son aún escasas. Recientemente, en el primer trabajo de revisión publicado en este tema, Crone et al. (2016) presentaron una revisión de los siete artículos científicos publicados hasta la fecha que estudian la recuperación de metano disuelto de efluentes anaerobios mediante tecnología de membrana. En estos artículos, los contactores de membrana son acoplados a reactores anaerobios con retención de biomasa.

Un parámetro objeto de estudio es la comparación entre el uso de membranas microporosas y no porosas. Así, por ejemplo, Cookney et al. (2016) seleccionaron una membrana no porosa de PDMS para recuperar el metano del efluente de un reactor UASB, debido a la elevada materia orgánica residual que suele estar presente en estos sistemas, que puede provocar una oclusión de los poros de las membranas microporosas y, por tanto, disminuir su eficacia. Sin embargo, seleccionaron una membrana microporosa de PP para tratar el efluente de un AnMBR debido a la baja materia orgánica residual de estos sistemas.

Algunos de los materiales poliméricos típicos en la fabricación de membranas no porosas o densas son el PDMS, poliisopreno (PI), polioctenámico (PO) y poliuretano (PU). Bandara et al. (2011, 2012, 2013) y Luo et al. (2014)

utilizaron membranas compuestas por una capa no porosa de poliuretano (PU) entre dos capas porosas de polipropileno (PP). Los coeficientes de permeabilidad para el metano en las membranas densas que se pueden encontrar en la bibliografía pueden variar enormemente para cada polímero dependiendo de su composición. Las membranas de PDMS tienen usualmente valores de permeabilidad varios órdenes de magnitud superiores que otros materiales poliméricos, lo que facilita una mayor eficacia de recuperación de los gases disueltos (Tremblay et al., 2006).

En lo relativo al uso de membranas microporosas para la recuperación de metano, el número de estudios es algo más limitado. Cookney et al. (2016) utilizaron en su estudio además de la membrana densa de PDMS, una membrana microporosa de PP con un tamaño de poro de entre 0.03 y 0.04 μm y una porosidad del 40 %. Cuando se comparó la eficiencia de los contactores con ambos materiales tratando una corriente de agua residual sintética, obtuvieron elevadas eficacias de eliminación, 98.9 % con las membranas microporosas y 92.6 % con membranas no porosas, a una velocidad de $4 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$. Cuando la velocidad del líquido se incrementó a 0.047 m s^{-1} , la eficiencia de recuperación de metano disuelto con la membrana no porosa se redujo a 10.8 %. Se observó un mayor flujo de metano cuando se usó el módulo de membrana no porosa para desgasificar el efluente real del reactor UASB que cuando se usó el agua residual sintética. Esto podría ser debido a la sobresaturación del metano disuelto, que era 1.3 veces superior a la concentración de equilibrio predicha por la ley de Henry, aumentando así el gradiente de concentración a través de la membrana. En este trabajo no fue posible una comparación directa de las membranas microporosa y no porosa, ya que cada una de ellas operaba con configuraciones de líquido diferentes (por el interior y el exterior de las fibras).

En cuanto a la transferencia de materia en los contactores de membrana, se consideran fundamentalmente tres resistencias: la de la fase líquida, la de la membrana y la de la fase gas. Se ha podido comprobar que la resistencia a la transferencia de materia de la fase gas se puede considerar despreciable para gases parcialmente solubles (Leiknes y Semmens, 2001). Esta consideración fue confirmada por Cookney et al. (2012), al no observar una apreciable variación en la eficacia de eliminación de metano aumentando el caudal de gas de arrastre entre 0.125 m s^{-1} y 3.11 m s^{-1} , y manteniendo el caudal de líquido constante. Por tanto, la resistencia global a la transferencia de materia puede aproximarse a la suma de la resistencia que ofrece la fase líquida y la que ofrece la membrana para procesos de recuperación de metano disuelto con membranas no porosas. Por otro lado, la difusión del gas a través de la membrana es debida a la diferencia de presiones parciales en el gas entre el alimento y el lado del permeado. Esta diferencia de

presiones parciales es debida a la disminución de la presión parcial del gas a eliminar en el lado del permeado utilizando bien vacío o bien un gas de arrastre. Los estudios de Bandara et al. (2011), Cookney et al. (2012) y Luo et al. (2014) han evaluado el efecto del nivel de vacío y han llegado a la conclusión de que una disminución de la presión absoluta del lado del permeado conduce a un incremento del flujo de gas a través de la membrana. Hay varias consideraciones a tener en cuenta en la elección del modo de operación (vacío o gas de arrastre), entre las que destacan el gasto energético, la facilidad de operación y la adicional demanda energética que supone la purificación del metano recuperado al utilizar gas de arrastre. Cookney et al. (2012), utilizando gas de arrastre, observaron concentraciones de metano de aproximadamente 0.028 % v/v en el gas de arrastre a la eficacia de eliminación más elevada. En un estudio posterior, se encontró que utilizando una relación caudal de gas de arrastre/caudal de líquido de 0.034 podría ser suficiente para recuperar el 98 % del metano disuelto con una concentración de metano en el gas recuperado del 53 %, que podría utilizarse para generación de electricidad (Cookney et al., 2016).

Bandara et al. (2011, 2012) y Cookney et al. (2012, 2016) observaron mayores eficacias de recuperación de metano disuelto a las velocidades de líquido más bajas. Cookney et al. (2012) consiguieron una recuperación del 72 % del metano disuelto a una velocidad de líquido de $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ y una recuperación del 12.5 % a una velocidad de líquido 20 veces mayor ($6.4 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$). Bandara et al. (2011) obtuvieron una disminución de un 51 % en la eficacia de recuperación de metano cuando se incrementó la velocidad de líquido desde su valor más bajo hasta su valor máximo. Se observaron eficacias de recuperación de metano similares en los trabajos de Bandara et al. (2011) y Cookney et al. (2012) a los caudales más bajos estudiados, a pesar de la diferencia de tres órdenes de magnitud en la velocidad del fluido entre los dos estudios. Esto puede ser atribuible a la diferencia en la permeabilidad y el espesor de las membranas. En el mismo estudio, Bandara et al. (2011) observaron concentraciones de metano disuelto prácticamente constantes y en torno a $3 \text{ mg CH}_4 \text{ L}^{-1}$ cuando el módulo de membrana operaba con diferentes tiempos de retención hidráulica (*Hydraulic Retention Time* o HRT, por sus siglas en inglés). Esto indicaba concentraciones próximas al equilibrio en las corrientes de alimentación y permeado. Una disminución en la presión parcial del permeado podría reducir incluso aún más la concentración de metano disuelto a la salida del módulo de membrana y mejorar la eficacia.

Los contactores de membrana son habitualmente conectados a la corriente de salida de los reactores anaerobios en una configuración externa. Asimismo, se encuentran ejemplos de la instalación del módulo de membrana en el interior del reactor o en una línea de recirculación para la eliminación de los componentes del

biogás disueltos en el seno de la solución del reactor, tal y como muestran los trabajos de Bandara et al. (2013) y Luo et al. (2014). Luo et al. (2014) consiguieron concentraciones de metano de 94 % en el espacio de cabeza del reactor UASB, próximas a las que se suelen encontrar en gaseoductos, cuando desgasificaron la corriente de recirculación con una membrana compuesta de capas porosas y no porosas. Junto con el dióxido de carbono eliminado, el 5.6 % del metano total producido por el reactor fue eliminado por la membrana. Sin desgasificación, el reactor tenía una concentración de metano en el espacio de cabeza del 51.7 %, lo que indicaba la eliminación del dióxido de carbono con una mínima pérdida de metano y, por lo tanto, una mejora efectiva de la composición del biogás. Es importante señalar que, si bien lograron aumentar la concentración de metano en el espacio de cabeza, las concentraciones de metano disuelto en el efluente aumentaron aproximadamente un 28 % debido al aumento de la presión parcial del metano en el espacio de cabeza. Por lo tanto, los autores concluyeron que la recuperación y la mejora del metano del efluente requerirá de un gasto energético adicional (Luo et al., 2014).

La eliminación del dióxido de carbono de la solución del reactor tiene la ventaja añadida de aumentar el pH y la estabilidad del reactor (Luo et al., 2014; Voolapalli y Stuckey, 1998). Voolapalli y Stuckey (1998) utilizaron una membrana de silicona para desgasificar un reactor anaerobio continuo de tanque agitado (*Continuous Stirred Tank Reactor* o CSTR, por sus siglas en inglés) y, a través de la eliminación de dióxido de carbono, pudieron mantener un pH neutro a pesar de aumentar la carga orgánica por un factor de 5. Mientras tanto, un reactor control sin membrana se acidificó rápidamente frente a un aumento similar en la carga orgánica. Además de mejorar la estabilidad del pH, la desgasificación de la solución del reactor también puede mejorar la eficacia de eliminación de demanda química de oxígeno (DQO) disuelta a través de la eliminación del gas hidrógeno disuelto que puede proporcionar condiciones termodinámicamente favorables para la degradación de productos intermedios solubles tales como alcoholes y ácidos grasos volátiles (Bandara et al., 2013; Voolapalli y Stuckey, 1998). Bandara et al. (2013) observaron una disminución de 250 mg de DQO L⁻¹ a 140 mg de DQO L⁻¹ en los efluentes al operar una membrana de desgasificación in situ durante experimentos a corto plazo (6 - 8 días). Los autores apuntaron que se necesitan experimentos más largos para verificar estos resultados y confirmar un aumento de la eficacia de eliminación de la DQO.

La reducción de la concentración de gases disueltos en la solución del reactor mediante desgasificación puede provocar la posterior disolución de gases unidos a los sólidos del reactor, mejorando así la eficacia de sedimentación de

sólidos y una mejor retención de la biomasa. En el estudio de Matsunaga et al. (2012) se observó una reducción del lavado de biomasa en aproximadamente un 30 % y aumentó la abundancia de bacterias anammox a través de la separación de gases disueltos en los sólidos. Sin embargo, se requieren más estudios para determinar si el incremento de la estabilidad del proceso, pH y eliminación de DQO es suficiente para garantizar el gasto energético que lleva asociado la desgasificación *in situ*.

A la vista de los resultados y los escasos estudios que hay sobre la tecnología de membranas para la recuperación o eliminación de metano disuelto en efluentes anaerobios, ésta necesita de una mayor investigación para profundizar en su conocimiento, su desarrollo y su mejora.

2.4.3 Ensuciamiento de los contactores de membrana

El ensuciamiento (más conocido como *fouling*, en inglés) es uno de los principales obstáculos que presenta la tecnología de membranas cuando se quiere aplicar en el tratamiento anaerobio de aguas residuales. El ensuciamiento de la membrana puede empeorar la productividad del sistema, provocando lavados frecuentes que pueden reducir la vida útil de la membrana y haciendo que los costes se incrementen.

El ensuciamiento que sufren las membranas cuando se utilizan en sistemas de tratamiento de aguas residuales proviene de la interacción del material de la membrana y los componentes del fango anaerobio (Lin et al., 2013). Habitualmente, atendiendo a la reversibilidad del proceso, el ensuciamiento de las membranas se clasifica en **reversible e irreversible**. Según Meng et al. (2010), hay dos tipos de ensuciamiento reversible: el que tiene lugar debido a la deposición externa de material sobre la membrana, que se puede eliminar mediante medios físicos como el retrolavado; y el que ocurre debido al bloqueo de los poros y a la fuerte atracción de los agentes de ensuciamiento, que generalmente necesita ser eliminado mediante lavado químico. Por su parte, el ensuciamiento irreversible es un fenómeno permanente, el cual no puede ser eliminado con ninguna estrategia de lavado.

Atendiendo al tipo de agentes de ensuciamiento que intervienen en el proceso, también se puede clasificar en **biológico, orgánico e inorgánico** (Liao et al., 2006; Meng et al., 2009). El ensuciamiento biológico es una de las desventajas más significativas de los biorreactores anaerobios de membrana, limitando un uso más extendido de este tipo de sistemas para los tratamientos de aguas residuales. Este

tipo de ensuciamiento está específicamente relacionado con la biomasa del proceso, en particular con la deposición, crecimiento y metabolismo de las bacterias o flóculos sobre la membrana. El ensuciamiento biológico parece comenzar a partir de la oclusión de los poros por parte de restos celulares y partículas coloidales, antes del depósito de la biomasa sobre la superficie de la membrana. Este ensuciamiento también incluye la acumulación y absorción de sustancias poliméricas extracelulares (*Extracellular Polymeric Substances* o *EPS*, por sus siglas en inglés), y productos microbianos solubles (*Soluble Microbial Products* o *SMP*, por sus siglas en inglés) en la superficie de la membrana y sus poros, ya que estas sustancias son biológicamente secretadas (Le-Clech et al., 2006). El ensuciamiento orgánico normalmente se refiere a la deposición de biopolímeros (proteínas y polisacáridos) en la membrana. Diferentes estudios (Rosenberger et al., 2006; Teychene et al., 2008) confirman que los EPS o SMP son el origen del ensuciamiento orgánico, y que éste juega un papel significativo en el ensuciamiento global de las membranas. En cuanto al ensuciamiento inorgánico, aunque en general es menos importante que el biológico y el orgánico, tiene lugar simultáneamente a ellos. La estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) es uno de los principales agentes de ensuciamiento inorgánico (Kim et al., 2007) identificados en sistemas anaerobios de membranas. Otros productos inorgánicos pueden incluir $\text{K}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ y el CaCO_3 . La precipitación de sustancias inorgánicas depende en gran medida de la presencia de cationes en el influente y en el lecho de fango, el cual es el origen de los elementos inorgánicos en la película que se forma sobre la membrana.

Los parámetros que afectan al ensuciamiento de las membranas se pueden clasificar en cuatro grupos: material de la membrana, características de la biomasa, características de la corriente de alimento al sistema de membranas y condiciones operacionales. Para llevar a cabo un control del ensuciamiento de las membranas es necesario desarrollar una serie de estrategias de control y lavado de las membranas. Basadas en los parámetros que afectan al ensuciamiento, estas estrategias se pueden clasificar en cinco grupos: pretratamiento de la corriente a tratar, optimización de las condiciones de operación, modificación del fango, modificación de la membrana y un óptimo diseño del módulo de membrana y lavado de las membranas.

El lavado de los contactores de membrana es esencial para el óptimo funcionamiento a largo plazo. Las membranas industriales se someten regularmente a un mantenimiento y lavado in situ (*Cleaning In Place* o *CIP*, por sus siglas en inglés). A escala industrial, una CIP típica consiste en varias etapas: vaciado del contactor, tanto en el lado de las fibras como en el de la carcasa; enjuague con agua para la eliminación de residuos y agentes contaminantes reversibles; lavado

químico, que a menudo consiste en una secuencia de pasos adicionando diferentes agentes químicos con o sin enjuague con agua entre ellos, pero necesariamente con un enjuague con agua al final para eliminar restos de los productos químicos utilizados; y por último, una desinfección y enjuague final (Shi et al., 2014). Los productos químicos que se utilizan frecuentemente para el lavado químico suelen ser ácidos, como el ácido cítrico, ácido clorhídrico o ácido nítrico, y bases, como hidróxido sódico o hidróxido potásico. Se debe llevar a cabo una optimización del proceso de limpieza para mejorar o mantener la eficacia de lavado, reducir el consumo de productos químicos, agua y energía, y minimizar el impacto ambiental del efluente de residuos. Dada la naturaleza compleja del ensuciamiento, el lavado implica muchas variables tales como la secuencia del proceso, las condiciones hidrodinámicas, la temperatura y el pH de la solución, la dosificación química, la duración del lavado, etc. Por ello se requiere de un gran número de experimentos para cubrir todos los parámetros implicados para cada aplicación de membrana específica (Porcelli y Judd, 2010a). Para reducir la carga experimental, algunos autores han comenzado a utilizar métodos estadísticos multivariados recientemente (Chen et al., 2003; Porcelli et al., 2009; Porcelli y Judd, 2010b). En estos métodos, los experimentos factoriales completos están diseñados para ayudar a identificar los principales parámetros independientes que afectan a la eficacia de la limpieza y sus condiciones óptimas, así como las interacciones entre los factores.

3 OBJETIVOS

La presente tesis doctoral se encuadra dentro de una de las líneas de investigación del grupo GI²AM, dedicada a optimizar el proceso de tratamiento anaerobio de emisiones industriales de disolventes orgánicos solubles en condiciones psicrófilas. En este marco, el objetivo general de esta tesis doctoral se centra en el estudio de la tecnología de membranas para la recuperación del metano disuelto en el efluente de un reactor anaerobio de lecho expandido a escala laboratorio. Para ello se han utilizado dos contactores de membrana de fibras huecas de dos materiales diferentes: polidimetilsiloxano (PDMS) y polipropileno (PP).

El objetivo general se ha concretado en los siguientes objetivos específicos:

1. Puesta en marcha, operación a alta carga y mantenimiento de un reactor biológico anaerobio de lecho expandido, así como la caracterización del efluente del reactor. Este reactor generó la corriente efluente problema y se mantuvo en operación durante los tres años de duración de los experimentos con los contactores de membrana.
2. Determinación del tiempo de operación de los contactores de membrana hasta alcanzar el estado estacionario, para determinar la duración de los experimentos de desgasificación.
3. Estudio de la influencia sobre la eficacia de eliminación de metano disuelto de:
 - a. El modo de operación de los contactores de membrana: operación a vacío o con nitrógeno como gas de arrastre en el permeado.
 - b. Las variables de operación del proceso de desgasificación: caudal de líquido tratado por el contactor de membrana (Q_L), la presión de vacío aplicada en el lado de extracción del gas (P_{vac}) y el caudal de nitrógeno aplicado como gas de arrastre (Q_{N_2}).
 - c. La configuración del contactor de membrana: con el líquido circulando por el interior de las fibras (*Lumen Side*, LS) o por la carcasa del contactor (*Shell Side*, SS).
 - d. El material de las membranas de fibras huecas: un material denso o no poroso como el PDMS, y un material microporoso como el PP.

4. Influencia sobre la eficacia de eliminación de dióxido de carbono disuelto de las variables de operación (caudal de líquido, presión de vacío y caudal de nitrógeno) y del material de las membranas de fibras huecas (PDMS y PP).
5. Estimación del balance energético de la recuperación del metano de los efluentes estudiados a escala laboratorio en la operación a vacío.
6. Estudio de la transferencia de materia en los contactores de membrana. Para ello, se desarrollaron dos etapas:
 - a. La determinación de los coeficientes de transferencia de materia experimentales trabajando bajo condiciones de vacío y con nitrógeno como gas de arrastre.
 - b. La estimación de los coeficientes de transferencia de materia a partir de correlaciones de la bibliografía y su comparación con los coeficientes experimentales.
7. Estudio del ensuciamiento de los contactores de membrana de PDMS y PP trabajando con gas de arrastre durante la operación en continuo a largo plazo.
8. Dimensionado, selección de equipos y estimación de costes de un módulo de desgasificación de PP a escala piloto acoplable a un prototipo industrial de reactor EGSB para tratar un efluente de $3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

4 MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 MONTAJE EXPERIMENTAL

El montaje experimental de este trabajo consistió en un reactor anaerobio de lecho expandido (*Expanded Granular Sludge Bed* o EGSB, por sus siglas en inglés) a escala laboratorio, al cual se le acoplaron consecutivamente dos módulos diferentes de membranas de fibras huecas. A continuación se detalla cada uno de estos equipos y su funcionamiento.

4.1.1 Reactor anaerobio de lecho granular expandido

El reactor EGSB se mantuvo en operación durante aproximadamente tres años tratando una corriente de agua contaminada con etanol. En la Figura 4.1 se presenta el esquema del montaje experimental del reactor EGSB a escala de laboratorio. Este montaje experimental fue utilizado en un estudio previo realizado por el grupo de investigación (Lafita, 2016). El reactor biológico estaba construido de PVC transparente, con una altura total de 1.73 m. El volumen total del reactor era de 18.6 L, incluyendo la parte superior de separación gas-líquido-sólido (diámetro de 20 cm), y el volumen efectivo de 4 L, que tiene en cuenta únicamente la parte inferior donde se encontraba el lecho fluidizado del fango (diámetro de 6.5 cm). La parte inferior del reactor constaba de una camisa de calefacción para mantener la temperatura constante a 25 °C. El control de temperatura se llevó a cabo a través de un baño calefactor termostático (Julabo labortechnik GMBH F20-HC7, Alemania). La salida de recirculación estaba ubicada a 1.5 m de la base y la del efluente a 1.67 m. En la parte superior del reactor había una zona de decantación en la que se encontraba un separador gas-líquido-sólido que evitaba la pérdida de sólidos en suspensión con el efluente y favorecía la recogida del biogás producido. Este biogás se recogía en un frasco lavador que contenía una solución de NaOH y NaClO para eliminar el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno del biogás, recuperando únicamente el metano producido. La alimentación del reactor se realizaba por la parte inferior mediante un sistema de distribución consistente en un tubo agujereado y un lecho de esferas de vidrio para homogeneizar el flujo. Para mantener los caudales de recirculación y de alimentación se utilizaron dos bombas peristálticas (Watson-Marlow, EEUU).

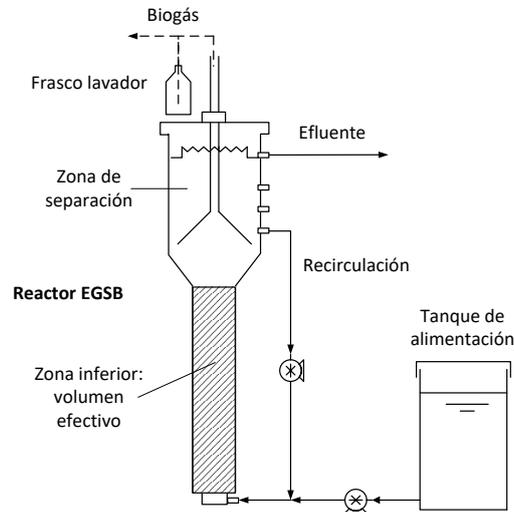


Figura 4.1 Esquema del montaje experimental del reactor EGSB a escala de laboratorio.

Inicialmente y después de cada parada vacacional, el reactor fue inoculado con 4 L de fango granulado procedente de la estación depuradora de aguas residuales industriales de la cervecera Font Salem, El Puig (Valencia). Durante la operación se mantuvo un caudal elevado de recirculación para mantener expandido el lecho, con una velocidad superficial de 10.7 m h^{-1} .

La solución para alimentar el reactor EGSB estaba compuesta de la fuente de carbono a degradar (etanol), nutrientes (N, P, K, etc.) y bicarbonato sódico en una concentración de 5 g L^{-1} para mantener el reactor a un pH neutro. Se trataban 8 L d^{-1} de esta agua sintética contaminada con etanol, con una carga orgánica de $32 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. La composición de los nutrientes del alimento se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Concentración de nutrientes en el alimento del reactor EGSB.

Compuesto	Concentración, $\mu\text{g gDQO}^{-1}$	Compuesto	Concentración, mg gDQO^{-1}
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	420.8	NH_4Cl	15.7
H_3BO_3	114.3	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	5.6
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	13.2	KCl	6.1
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13.4	Extracto de levadura	7.5
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	144.1		
$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	62.5		
Al_2O_3	59.5		
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	161.5		
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	44.7		
EDTANa	100		

Compuesto	Concentración, mg L^{-1}
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	146.7
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	334.5
NaHCO_3	5000

4.1.2 Contactores de membrana

Para este trabajo se utilizaron dos contactores de membrana de fibras huecas con dos materiales de membrana diferentes.

El primer módulo (PermSelect® PDMSXA– 250) constaba de una carcasa de policarbonato y 320 fibras huecas de polidimetilsiloxano (PDMS, material no poroso), suministrado por MedArray Inc. (USA), (Figura 4.2).



Figura 4.2 Módulo de membrana PermSelect® PDMSXA-250 (MedArray Inc., USA).

El segundo módulo (1x5.5 MiniModule®) estaba constituido por una carcasa de poliuretano con 2300 fibras huecas de polipropileno (PP, material microporoso), suministrado por Liqui-Cel Membrane Contactors (Alemania), (Figura 4.3).



Figura 4.3 Módulo de membrana 1x5.5 MiniModule® (LiquiCel® Membrane Contactors, Alemania).

Las características de los módulos de membrana se pueden observar en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Características de los módulos de membrana de PDMS y PP.

Parámetro	PDMS	PP
Número de fibras (n)	320	2300
Longitud efectiva (L), m	0.083	0.1397
Diámetro interno (d_{int}), μm	190	220
Diámetro externo (d_{ext}), μm	300	300
Radio de poro (r_p), μm	No porosa	0.02
Área Interna (A_i), m^2	0.0159	0.180
Área externa (A_e), m^2	0.0250	0.303
Diámetro interno de carcasa, m	0.016	0.025
Porosidad (ϵ)	-	0.4
Tortuosidad (τ)	-	1.4
Fracción de empaquetamiento (ϕ)	0.113	0.33
Caudal máximo de líquido (Q_L), L h^{-1}	12	30
Caudal de N_2 (Q_{N_2}), L h^{-1}	2.7 - 27	26.0 - 800

Ambos módulos se hicieron funcionar en los dos modos de operación habituales en estos equipos para la extracción del gas disuelto: aplicando vacío y con un gas de arrastre (en este caso nitrógeno). Además, se estudiaron las dos posibles configuraciones del líquido en los contactores de membrana. La configuración del líquido por el interior de las fibras (*Lumen Side* o LS, por sus siglas en inglés), consiste en la introducción la corriente líquida a desgasificar por el interior de las fibras y la extracción del gas por el lado de la carcasa, bien aplicando vacío o con nitrógeno como gas de arrastre. En la configuración inversa (*Shell Side* o SS, por sus siglas en inglés) la corriente líquida a desgasificar se hizo pasar por la carcasa del módulo y la extracción del gas en el interior de las fibras.

Dado que la concentración de metano disuelto en el efluente del reactor EGSB era similar a la concentración en la corriente de recirculación, los contactores de membrana se conectaron a la corriente de recirculación. El agua proveniente del reactor fue introducida a través de los módulos de membrana por medio de una bomba peristáltica (Watson-Marlow, USA). Previamente el agua fue filtrada haciéndose pasar por dos filtros en línea (Swagelok Ibérica, España) de 140 y 40 μm , para minimizar el ensuciamiento de los módulos debido a las partículas del reactor biológico. Se colocaron dos llaves de tres vías para la toma de muestras líquidas antes y después de la membrana. El agua del reactor tratada por la membrana volvió a introducirse en el reactor, por la parte inferior, junto a la alimentación. En la Figura 4.4 puede verse un esquema del montaje experimental del reactor EGSB acoplado al módulo de membrana.

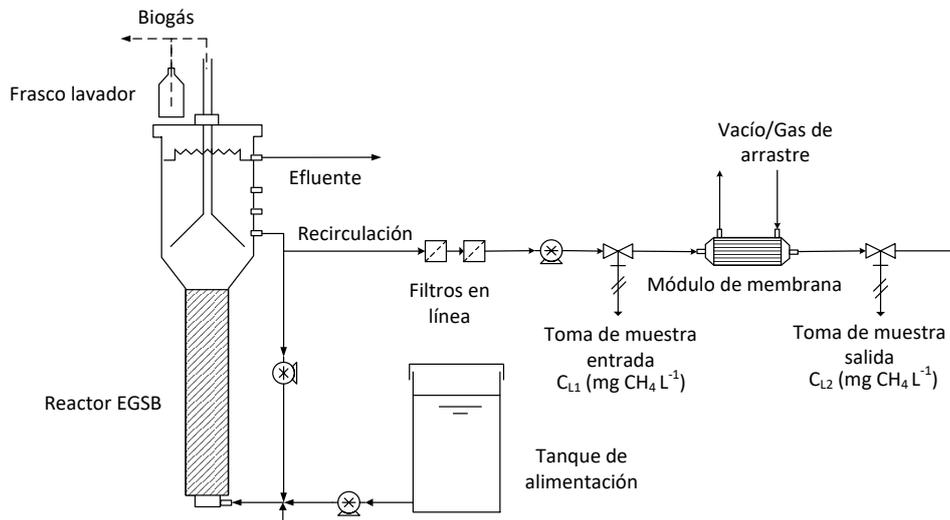


Figura 4.4 Esquema del reactor EGSB y el módulo de membrana acoplado.

Para los experimentos a vacío, se utilizó una bomba de vacío (KNF Neuberger, Alemania). Para los experimentos llevados a cabo con un gas de arrastre, se utilizó nitrógeno gas de alta pureza (> 99.8 %) suministrado por Carburos Metálicos S.A. (España). El caudal de nitrógeno fue regulado por un controlador de flujo másico (Bronkhorst Hi-Tec, Países Bajos).

4.1.2.1 Evaluación de la eficacia de eliminación de los módulos

La eficacia de eliminación de los módulos (EE, %) se puede definir como:

$$EE = \frac{C_{L1} - C_{L2}}{C_{L1}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

donde C_{L1} y C_{L2} son las concentraciones de gas (metano y/o dióxido de carbono) disuelto en la fase líquida (mg L^{-1}) a la entrada y salida del módulo, respectivamente.

Las muestras de líquido a la entrada y salida del módulo se tomaron por duplicado y fueron analizadas por triplicado. En las figuras y tablas presentadas en esta tesis doctoral se presentarán los valores promedio y sus correspondientes desviaciones estándar.

4.1.2.2 Lavado de los módulos

Durante los experimentos de corta duración, el lavado de los módulos de PDMS y PP se realizó haciendo circular agua desionizada en contracorriente durante 30 minutos diariamente, para a continuación dejar en reposo el módulo hasta la jornada siguiente.

Durante los experimentos con funcionamiento continuo de larga duración, fue necesario llevar a cabo un lavado químico de los mismos tras cierto tiempo de operación. Este lavado químico se realizó siguiendo el protocolo facilitado por los fabricantes (LiquiCel, 2016a; PermSelect, 2016a).

En el módulo de PDMS, el lavado químico constaba de los siguientes pasos:

- Enjuague con agua desionizada durante 5 minutos.
- Lavado en recirculación con una disolución de NaOH 5 % (p/p) durante 30 minutos.
- Enjuague con agua desionizada hasta alcanzar pH neutro (aproximadamente 5 minutos).
- Lavado en recirculación con una disolución de ácido cítrico 5 % (p/p) durante 30 minutos.
- Enjuague con agua desionizada hasta alcanzar pH neutro (aproximadamente 5 minutos).
- Purgado con aire hasta no observar gotas dentro del módulo.
- Secado durante al menos 2 horas a 50 °C.

En el módulo de PP, el lavado químico se llevó a cabo siguiendo las siguientes etapas:

- Enjuague con agua desionizada durante 10 minutos.
- Lavado en recirculación con una disolución de NaOH 2 % (p/p) durante 2 horas.
- Enjuague con agua desionizada durante 10 minutos.
- Lavado en recirculación con una disolución de ácido cítrico 10 % (p/p) durante 2 horas.
- Enjuague con agua desionizada hasta alcanzar pH neutro (aproximadamente 10 minutos).
- Purgado con aire hasta no observar gotas dentro del módulo.
- Secado durante al menos 2 horas a 50 °C.

4.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS

La caracterización del efluente del reactor EGSB es fundamental para el seguimiento del funcionamiento del reactor y de los contactores de membranas. Con este objetivo se determinó diariamente la temperatura, el pH, y la conductividad. Durante toda la experimentación también se hizo un seguimiento semanal de la DQO, concentración de nutrientes, concentración de ácidos grasos volátiles (AGV), alcalinidad, concentración de sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV), sólidos en suspensión, sólidos en suspensión volátiles (SSV), y concentración de carbono orgánico total y carbono inorgánico. Asimismo, se midió semanalmente el caudal y composición del biogás producido en el reactor.

El seguimiento de la operación de los contactores de membrana se realizó analizando mediante cromatografía gaseosa la concentración de metano (y dióxido de carbono) disuelto en muestras líquidas de entrada y salida a los contactores de membrana.

A continuación se describen las técnicas analíticas utilizadas.

4.2.1 Determinación de metano y dióxido de carbono disueltos

Para determinar la concentración de metano (y/o dióxido de carbono) presente en las diferentes disoluciones acuosas, se utilizó un método de espacio de cabeza. Para ello, se recogieron dos muestras de 50 mL de las corrientes de entrada y salida del módulo de membrana, siendo inyectadas en viales sellados de 125 mL de capacidad, que previamente se llenaron con helio desplazando el aire. A

continuación, los viales se agitaron enérgicamente durante 30 segundos y se mantuvieron a una temperatura de 25 °C y una agitación de 120 revoluciones por minuto en un agitador orbital (G25-KC, New Brunswick Scientific, USA) durante 3 horas, para permitir el equilibrio entre las fases líquida y gas. Tras alcanzarse el equilibrio, se analizaron 0.5 mL de gas del espacio de cabeza por cromatografía gaseosa. Las concentraciones de metano y dióxido de carbono disuelto en las muestras se calcularon como:

$$C_L = \frac{C_{GH} (V_{GH} + HV_L)}{V_L} \quad (4.2)$$

donde C_L es la concentración de metano o dióxido de carbono en la fase líquida (mg L^{-1}), C_{GH} es la concentración de metano o dióxido de carbono en el espacio de cabeza después del equilibrio obtenida del análisis cromatográfico (mg L^{-1}), V_L y V_{GH} son el volumen de líquido y de gas en el vial respectivamente (mL), y H es la constante adimensional de la Ley de Henry para el metano (29.55) y el dióxido de carbono (1.20) (Sander, 1999) a 25 °C. El volumen de líquido (V_L) se calculó por pesada del vial antes y después de la recogida de la muestra líquida. Los resultados obtenidos con este método fueron reproducibles, con un error inferior al 5 %.

Los errores estimados en las medidas de la concentración corresponden a la desviación estándar de la medida, y se presentan en los resultados mostrados tanto en las tablas (\pm) como en las figuras (barras).

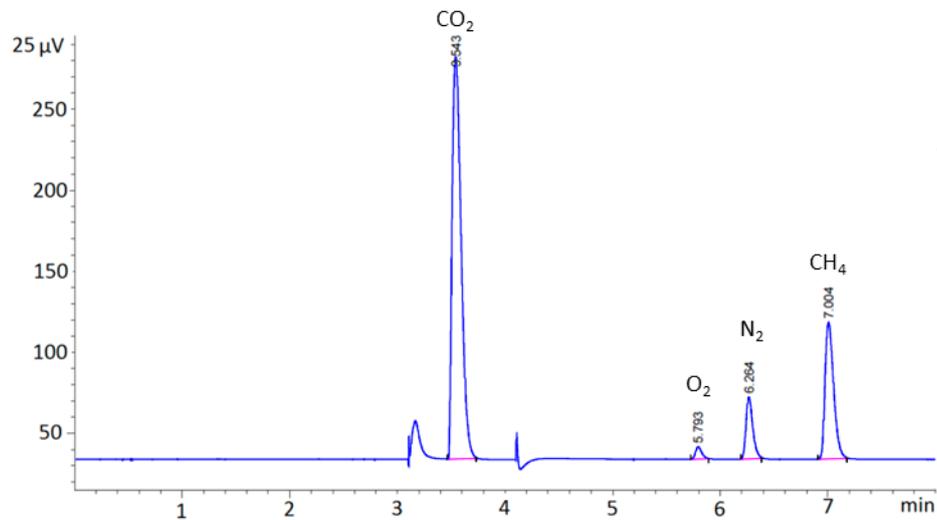
4.2.2 Puesta en marcha y calibrado del cromatógrafo de gases

Se realizó la puesta a punto del método de análisis de metano y dióxido de carbono. Para ello se empleó un cromatógrafo de gases Agilent GC7820A (España), que se componía de un detector de conductividad térmica y dos columnas capilares en serie: HP-PLOT Q (30 m de longitud x 0.53 mm de diámetro interno x 40 μm de tamaño de partícula) y HP-MOLESIEVE (30 m de longitud x 0.32 mm de diámetro interno x 12 μm de tamaño de partícula), ambas suministradas por Agilent (España), y utilizando He como gas portador. En la Tabla 4.3 se muestra un resumen de los diferentes parámetros del método que permite cuantificar metano y dióxido de carbono.

Tabla 4.3 Parámetros del cromatógrafo de gases del método de análisis de metano y dióxido de carbono.

Temperatura del inyector, °C	200
Temperatura del detector, °C	250
Temperatura del horno, °C	45
Fraccionamiento (Split)	5:1
Caudal de He, mL min ⁻¹	21
Caudal de He en columna, mL min ⁻¹	4
Caudal de He auxiliar, mL min ⁻¹	5

En la Figura 4.5 se muestra un cromatograma típico de un análisis de una muestra procedente de la entrada al contactor de membrana. Como se puede observar, con el método creado se registraron los picos correspondientes al metano y dióxido de carbono, objetos de cuantificación, así como dos picos menores de oxígeno y nitrógeno del aire presente en las muestras, asociados a entrada de aire parásito durante la toma de muestra y el procedimiento analítico.

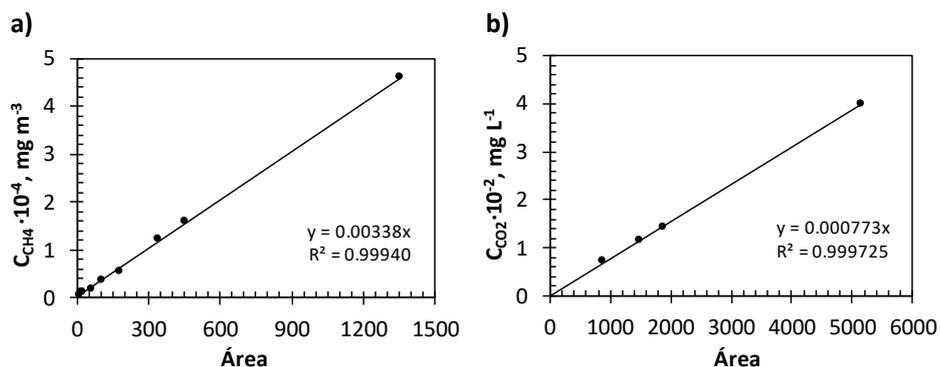
**Figura 4.5** Cromatograma típico de un análisis de una muestra de la entrada al contactor de membrana.

Los tiempos de retención de cada compuesto se encuentran en la Tabla 4.4:

Tabla 4.4 Tiempos de retención para los gases detectados mediante el método cromatográfico.

Compuesto	Tiempo de retención, min
Dióxido de carbono	3.5
Oxígeno	5.7
Nitrógeno	6.2
Metano	7.0

Una vez puesto a punto el método de separación de gases, se realizó el calibrado del cromatógrafo para el metano y el dióxido de carbono, utilizando una bala con una composición de 7 % de metano y 93 % de helio y una bala con una pureza de 100 % en dióxido de carbono, respectivamente (Carbueros metálicos S.A., España). El calibrado del equipo se llevó a cabo en un rango de concentraciones de metano y dióxido de carbono adecuadas a las condiciones de trabajo, utilizando aire como gas diluyente de los patrones. En la Figura 4.6 se pueden observar las rectas de calibrado obtenidas para la determinación de las concentraciones de metano y dióxido de carbono. La bondad de los calibrados fue comprobada mensualmente.

**Figura 4.6** Rectas de calibrado para la determinación de las concentraciones de a) metano (C_{CH_4}) y b) dióxido de carbono (C_{CO_2}).

4.2.3 Determinación de la presión de líquido en los contactores de membrana

La presión a la entrada y salida de los módulos de membrana para diferentes caudales de líquido se midió puntualmente con un manómetro digital portátil MP 112 (Kimo, España), con un intervalo de medida entre 0 y 2 bar.

4.2.4 Determinación del caudal de metano y composición del biogás del reactor anaerobio

El caudal de metano producido en el reactor EGSB se determinó con un medidor de biogás modelo MGC-10 PMMA (Ritter, Alemania), conectado a la salida superior del biogás y tras el frasco lavador de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno.

Para la determinación semanal de la composición de biogás, se tomaron muestras del mismo en bolsas de muestreo FlexFoil® (SKC, USA) de cuatro capas metálicas no permeables al metano. Las muestras se analizaron por cromatografía gaseosa y/o con un analizador de gas portátil Combimass GA-m (Binder, Alemania). Con ambos equipos los resultados fueron similares.

4.2.5 Determinación de pH, conductividad y temperatura.

Se midieron diariamente los parámetros de pH, conductividad y temperatura de las muestras líquidas utilizando un medidor multiparamétrico pH/Cond 340i (WtW, Alemania).

4.2.6 Determinación de la concentración de alcalinidad y concentración de AGV

La determinación de la alcalinidad y de la concentración de AGV se realizó mediante el método de valoración ácido-base propuesto por Moosbrugger et al. (1992), en el equipo titrador 848 Titrino plus (Metrohm, España). Este método se basa en la valoración de una muestra previamente filtrada y diluida con una concentración conocida de ácido clorhídrico HCl 0.1 N hasta alcanzar valores de pH de 6.7, 5.9, 5.2 y 4.3. Posteriormente, con un programa informático se calculan la alcalinidad y la concentración de AGV a partir de los cálculos de equilibrio químico considerando concentraciones de especies químicas como fosfatos, amonio y sulfuros, pH, temperatura inicial de la muestra, volumen de la muestra empleada, y los volúmenes de HCl adicionados.

4.2.7 Determinación de la concentración de DQO, carbono orgánico total, carbono inorgánico y carbono total

Para la evaluación del rendimiento del reactor EGSB se determinó la concentración de DQO y la concentración de carbono orgánico soluble en muestras tomadas a la entrada y salida del reactor EGSB. Para la determinación de la

concentración de DQO, la muestra filtrada se analizó con un kit comercial fotométrico 114540 Spectroquant® (Merck KGaA, Alemania). Para el análisis de carbono total y carbono inorgánico se utilizó un equipo de análisis de carbono para muestras líquidas Total Organic Carbon Analyzer TOC-VCHS (Shimadzu Corporation, Japón). El carbono orgánico total se obtiene por la diferencia entre el carbono total y el inorgánico.

El calibrado del analizador de carbono se realizó periódicamente con disoluciones patrón de hidrógeno ftalato potásico para el calibrado de carbono total, y de carbonato y bicarbonato sódicos para el calibrado de carbono inorgánico. El rango de concentraciones de calibración fue de entre 0 y 100 mg C L⁻¹.

4.2.8 Determinación de contenido en sólidos

Los sólidos suspendidos y los sólidos suspendidos volátiles (SSV), así como los sólidos totales (ST) y los sólidos volátiles (SV), fueron determinados según los métodos 2540B, 2540D y 2540E de Standard Methods (Clesceri et al., 2012).

Para la determinación de sólidos suspendidos de la muestra de salida del reactor EGSB, se filtró un determinado volumen de muestra homogénea a través de un filtro de fibra de vidrio de masa conocida y el residuo del filtro se secó a 105 °C hasta masa constante. La diferencia entre las dos medidas indicó el contenido en sólidos suspendidos. Los SSV se obtuvieron por la pérdida de peso de la muestra después de ser calcinada en una mufla a 550°C.

4.2.9 Determinación de la concentración de nutrientes

La concentración de nutrientes de las muestras filtradas de entrada y salida del reactor EGSB fue analizada mediante cromatografía iónica empleando un cromatógrafo iónico 833 Basic IC plus (Metrohm, Suiza) con detección conductimétrica. Con este equipo se analizó la composición de cationes (amonio, sodio, potasio, magnesio y calcio) con una columna Metrosep C4-250/4.0, y aniones (fosfato, cloro, nitrato y sulfato) con una columna Metrosep A Supp3, ambas suministradas por Metrohm (Suiza).

El equipo se calibró periódicamente utilizando patrones preparados con una solución multipatrón elaborada a partir de disoluciones estándares comerciales de concentraciones de 1000 mg L⁻¹ de cada uno de los cationes y aniones.

4.3 DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

El análisis de los coeficientes de transferencia de materia es importante para evaluar la eficacia de las operaciones de desgasificación con módulos de membrana. En este trabajo de tesis doctoral se ha calculado el coeficiente global experimental de transferencia de materia a partir de los resultados de los experimentos de recuperación de metano de la corriente de recirculación del reactor EGSB con los contactores de membrana, aplicando un balance de materia a la fase líquida de los módulos. A continuación, se ha realizado un análisis de la transferencia de materia en el sistema a partir de la estimación de los coeficientes individuales de transferencia de materia de la fase gas, de la membrana y de la fase líquida.

4.3.1 Cálculo del coeficiente global experimental de transferencia de materia ($K_{L,exp}$)

El coeficiente global experimental de transferencia de materia ($K_{L,exp}$, $m\ s^{-1}$) se puede determinar a partir de un balance de materia a la fase líquida en el módulo de membrana. Se obtiene una expresión diferencial tal que:

$$Q_L \frac{dC_L}{dA} = - K_{L,exp} (C_L - C_L^*) \quad (4.3)$$

donde Q_L es el caudal de líquido que circula por el módulo de membrana ($m^3\ s^{-1}$), A es el área de contacto (m^2), C_L es la concentración de metano en la fase líquida ($mg\ L^{-1}$) y C_L^* es la concentración de metano en la fase líquida que se encontraría en equilibrio con la concentración de la fase gas ($mg\ L^{-1}$), y que se define como:

$$C_L^* = H \cdot C_G \quad (4.4)$$

donde C_G es la concentración de metano en la fase gas.

Integrando la ecuación (4.3) entre las concentraciones de entrada y salida de metano del contactor, y asumiendo una variación de concentración en la fase gas despreciable, el balance de materia se resuelve tal que:

$$K_{L,exp} = - \frac{Q_L}{A} \ln \left(\frac{C_{L2} - C_L^*}{C_{L1} - C_L^*} \right) \quad (4.5)$$

donde C_{L1} y C_{L2} son las concentraciones de metano en la fase líquida a la entrada y salida del contactor de membrana, respectivamente.

Si la concentración en la fase gas de las especies transferidas es muy pequeña, la concentración de equilibrio en la fase líquida podría considerarse despreciable comparada con la concentración en la fase líquida ($C_L \gg C_L^*$; $C_L - C_L^* \approx C_L$) y la ecuación (4.5) se podría simplificar a:

$$K_{L, \text{exp}} = - \frac{Q_L}{A} \ln \frac{C_{L2}}{C_{L1}} \quad (4.6)$$

4.3.2 Estimación de los coeficientes individuales de transferencia de materia de la fase gas, de la membrana y de la fase líquida

La transferencia de materia global en los contactores de membrana de fibras huecas para desgasificación de corrientes líquidas se puede estimar como:

$$\frac{1}{K_L A_L} = \frac{1}{H k_G A_G} + \frac{1}{H k_m A_{ml}} + \frac{1}{k_L A_L} \quad (4.7)$$

donde K_L es el coeficiente global de transferencia de materia referido a la fase líquida (m s^{-1}); k_G , k_L y k_m son los coeficientes individuales de transferencia de materia en la fase gas, líquida y de la membrana referidos a la fase gas, respectivamente (m s^{-1}); A_G y A_L son las áreas de la membrana en contacto con la fase gas y líquida, respectivamente (m^2) y A_{ml} es el área de la membrana media logarítmica entre A_G y A_L (m^2).

Las correlaciones que describen los coeficientes individuales de transferencia de materia son de gran importancia para el dimensionado de equipos basados en la transferencia de materia entre fases. Para los equipos de transferencia de materia en general, y los contactores de membrana en particular, los coeficientes individuales de transferencia de materia se pueden predecir utilizando correlaciones genéricas del tipo:

$$\text{Sh} \propto \text{Re}^\alpha \text{Sc}^\beta \text{Gz}^\gamma f(\text{geometría}) \quad (4.8)$$

donde Sh , Re , Sc y Gz son los números de Sherwood, Reynolds, Schmidt y Graetz, respectivamente, y f es alguna función que depende de la geometría del contactor. Estos números adimensionales se definen como:

$$\text{Sh} = \frac{k d}{D} \quad (4.9)$$

$$\text{Re} = \frac{d \rho v}{\mu} \quad (4.10)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (4.11)$$

$$Gz = \frac{d^2 v}{D L} \quad (4.12)$$

donde k es el coeficiente individual de transferencia de materia ($m s^{-1}$), d es el diámetro de la fibra (m), D es la difusividad del componente en la fase líquida o gas ($m^2 s^{-1}$), ρ es la densidad de la fase ($g m^{-3}$), v es la velocidad de la fase ($m s^{-1}$), μ es la viscosidad de la fase ($g m^{-1} s^{-1}$) y L es la longitud de la fibra (m).

En este trabajo de tesis doctoral se han empleado unos valores del coeficiente de difusividad de metano a 25 °C y 1 bar en agua de $1.76 \cdot 10^{-9} m^2 s^{-1}$ (Cengel y Boles, 2008), en nitrógeno de $2.19 \cdot 10^{-5} m^2 s^{-1}$ y en aire de $1.76 \cdot 10^{-5} m^2 s^{-1}$ (Fuller et al., 1969).

Es habitual el uso de correlaciones para la estimación de los coeficientes de transferencia de materia. Varios autores han presentado una recopilación de dichas correlaciones aplicables para el flujo de líquido y el gas por el interior y el exterior de las fibras de un contactor de tipo fibras huecas y diversas geometrías (Kreulen et al., 1993; L  v  que, 1928; Prasad y Sirkar, 1988), algunas de las cuales se han utilizado en este trabajo de tesis.

4.3.2.1 Estimación del coeficiente individual de transferencia de materia del fluido que circula por el interior de las fibras del contactor de membrana

Para el caso del fluido que circula por el interior de las fibras del contactor de membrana, se proponen varias correlaciones, que pueden consultarse en los trabajos de revisión como Gabelman y Hwang (1999). De todas ellas, la solución de L  v  que (4.13), es la más utilizada especialmente en procesos de adsorción/extracción con contactores de membrana (Mahmud et al., 2004; Tai et al., 1994; Wu y Chen, 2000). Esta correlación predice con una buena precisión la transferencia de materia en aquellos casos en los que el número de Graetz es mayor a 4.

$$Sh = 1.62 Gz^{1/3} \quad (4.13)$$

Combinando las ecuaciones (4.9), (4.12) y (4.13) se obtiene la ecuación (4.14). Esta ecuación permite realizar una estimación del coeficiente individual de transferencia de materia del fluido que circula por el interior de las fibras del contactor de membrana. Así, cuando el líquido del reactor circula por las fibras

(configuración LS), se estima el coeficiente individual de la fase líquida (k_L), y cuando el líquido circula por la carcasa (configuración SS), se permite estimar el coeficiente individual de la fase gas (k_G):

$$k_{L \text{ ó } G} = \frac{D}{d_{\text{int}}} 1.62 \left(\frac{d_{\text{int}}^2 v}{L D} \right)^{1/3} \quad (4.14)$$

4.3.2.2 *Estimación del coeficiente individual de transferencia de materia del fluido que circula por la carcasa del contactor de membrana*

Para el caso del fluido circulando por la carcasa, se utiliza frecuentemente la estimación de Prasad y Sirkar (1988) (4.15), válida para números de Re comprendidos entre 0 y 500, y fracciones de empaquetamiento de entre 0.04 y 0.4.

$$\text{Sh} = \beta \frac{d_e(1 - \phi)}{L} \text{Re}^{0.6} \text{Sc}^{0.33} \quad (4.15)$$

donde β es 5.8 para membranas hidrofóbicas y 6.1 para hidrofílicas, d_e es el diámetro equivalente del módulo, y ϕ es la fracción de empaquetamiento de las fibras del contactor de membrana. Sustituyendo las ecuaciones (4.9), (4.10) y (4.11) en la ecuación (4.15), se obtiene la expresión (4.16) que permite estimar el coeficiente individual de transferencia de materia del fluido que circula por la carcasa, obteniéndose k_L ó k_G :

$$k_{L \text{ ó } G} = D \beta \frac{(1 - \phi)}{L} \left(\frac{d_e v \rho}{\mu} \right)^{0.6} \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{0.33} \quad (4.16)$$

La estimación de Dahuron y Cussler (1988) (4.17), también puede utilizarse para calcular el coeficiente individual de transferencia de materia con el fluido circulando por la carcasa del contactor, cuando se sospecha que tiene lugar canalización alrededor de las fibras.

$$\text{Sh} = 8 \left(\frac{\text{Re } d_e}{L} \right) \text{Sc}^{0.33} \quad (4.17)$$

Sustituyendo las ecuaciones (4.9), (4.10) y (4.11) en la ecuación (4.17) se obtiene la expresión (4.18), que permite calcular el coeficiente individual de transferencia de materia en la fase líquida (k_L) o gas (k_G) cuando estas fases circulan por la carcasa del módulo y se supone canalización en el mismo:

$$k_{L \text{ ó } G} = 8 D \left(\frac{d_e v \rho}{\mu L} \right) \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{0.33} \quad (4.18)$$

4.3.2.3 Estimación del coeficiente individual de transferencia de materia de la membrana

El fenómeno de transferencia de materia a través de la membrana varía según la naturaleza de la misma (densa o porosa), y por tanto también se diferencia la forma de estimar el coeficiente. Para las membranas densas o no porosas, el coeficiente individual de transferencia de materia de la membrana se puede estimar con la siguiente ecuación (Nguyen et al., 2011):

$$k_m = \frac{\text{Perm} R T}{l v_c} \quad (4.19)$$

donde k_m es el coeficiente individual de transferencia de materia a través de la membrana (m s^{-1}), Perm es la permeabilidad de la especie que se transfiere respecto al material de la membrana, que se suele medir en unidades de *barrer* (1 barrer = $7.5005 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ – STP), R es la constante de la ley de los gases ideales ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura (K), l es el espesor de la membrana (m) y v_c es el volumen molar de la especie que se transfiere ($\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$).

Para la transferencia de metano en la membrana densa de PDMS, se han descrito valores de los coeficientes de permeabilidad entre 850 y 1600 barrers (Heile et al., 2014; Merkel et al., 2000; Nymeijer et al., 2004), siendo 950 barrers el valor sugerido por el fabricante (PermSelect, 2016a).

En el caso de membranas microporosas, la transferencia de materia puede ser más compleja, especialmente si se da la aparición del fenómeno de mojado de los poros. En las membranas porosas, los poros pueden ocuparse total o parcialmente de líquido, o, por el contrario, permanecer ocupados por la fase gas. Para el cálculo de los coeficientes de transferencia de materia, hay que tener en cuenta, por tanto, ambas situaciones. De esta forma, la expresión para la estimación del coeficiente individual de transferencia de materia de la membrana tiene dos componentes (Mavroudi et al., 2006) y queda tal que:

$$\frac{1}{Hk_m} = \frac{1}{Hk_{m,G}} (1 - x) + \frac{1}{k_{m,L}} x \quad (4.20)$$

donde $k_{m,G}$ es la contribución al coeficiente individual de transferencia de materia cuando los poros están ocupados por gas (m s^{-1}), $k_{m,L}$ es la contribución al coeficiente individual de transferencia de materia cuando los poros están ocupados por líquido (m s^{-1}) y x es la fracción de poro ocupada por el líquido.

A su vez, $k_{m,G}$ y $k_{m,L}$ se calculan mediante las siguientes expresiones (Mahmud et al., 2000; Qi y Cussler, 1985):

$$k_{m,G} = \frac{D_{G,eff} \epsilon}{\tau l} \quad (4.21)$$

$$k_{m,L} = \frac{D \epsilon}{\tau l} \quad (4.22)$$

donde $D_{G,eff}$ es la difusividad efectiva de la especie que se transfiere en la fase gas que ocupa el poro ($m^2 s^{-1}$), D es la difusividad de la especie que se transfiere en la fase líquida que ocupa el poro ($m^2 s^{-1}$), ϵ es la porosidad y τ es la tortuosidad de la membrana.

$D_{G,eff}$ se determina por las interacciones entre las moléculas (difusión molecular, $D_{G,m}$, $m^2 s^{-1}$), así como las interacciones de las moléculas con las paredes de los poros (difusión de Knudsen, $D_{G,Kn}$, $m^2 s^{-1}$), a través de la siguiente ecuación (Kreulen et al., 1993):

$$D_{G,eff} = \left(\frac{1}{D_{G,m}} + \frac{1}{D_{G,Kn}} \right)^{-1} \quad (4.23)$$

La difusividad molecular ($D_{G,m}$, $m^2 s^{-1}$) se puede obtener mediante la expresión de Fuller et al. (1969):

$$D_{G,m} = \frac{0.1013 T^{1.75} \left(\frac{1}{M_{gas}} + \frac{1}{M_{especie}} \right)^{1/2}}{P \left[(\Sigma v)_{gas}^{1/3} + (\Sigma v)_{especie}^{1/3} \right]^2} \quad (4.24)$$

donde T es la temperatura (K), P es la presión en el lado del gas (Pa), M_{gas} y $M_{especie}$ son los pesos moleculares del gas y de la especie transferida, respectivamente ($g mol^{-1}$) y Σv son los volúmenes de difusión atómica del gas y de la especie que se transfiere ($m^3 g^{-1} \text{átomo}$).

La difusividad de Knudsen ($D_{G,Kn}$, $m^2 s^{-1}$) se puede determinar a partir de la siguiente ecuación (Cussler, 1984):

$$D_{G,Kn} = 9.70 \cdot 10^3 r_p \left(\frac{T}{M_{especie}} \right)^{1/2} \quad (4.25)$$

donde r_p es el radio medio de poro (m) (ver Tabla 4.2).

Para la membrana microporosa de PP que se utiliza en este trabajo de tesis doctoral, se han calculado los valores para $D_{G,eff}$, $D_{G,m}$ y $D_{G,Kn}$, tanto para la operación a vacío como la operación con nitrógeno como gas de arrastre (Tabla 4.5).

Tabla 4.5 Valores de la difusividad efectiva ($D_{G,eff}$), molecular ($D_{G,m}$) y de Knudsen ($D_{G,Kn}$) del metano en el contactor de PP para la operación a vacío y con nitrógeno como gas de arrastre.

	$P_{vac}, \text{ mbar}$			$Q_{N_2}, \text{ L h}^{-1}$		
	140	500	800	26	80	800
$D_{G,m}, \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$2.45 \cdot 10^{-4}$	$4.16 \cdot 10^{-4}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$1.91 \cdot 10^{-4}$	$1.90 \cdot 10^{-4}$	$1.91 \cdot 10^{-4}$
$D_{G,Kn}, \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$8.37 \cdot 10^{-6}$	$8.37 \cdot 10^{-6}$	$8.37 \cdot 10^{-6}$	$8.37 \cdot 10^{-6}$	$8.37 \cdot 10^{-6}$	$8.37 \cdot 10^{-6}$
$D_{G,eff}, \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$8.10 \cdot 10^{-6}$	$8.21 \cdot 10^{-6}$	$8.30 \cdot 10^{-6}$	$8.02 \cdot 10^{-6}$	$8.02 \cdot 10^{-6}$	$8.00 \cdot 10^{-6}$

5 FUNCIONAMIENTO DEL REACTOR BIOLÓGICO: CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE ANAEROBIO

Actualmente, los procesos de degradación anaerobia suponen un tratamiento viable para una gran variedad de aguas residuales industriales, incluyendo aquellas contaminadas con disolventes, a bajas temperaturas o a temperatura ambiente (condiciones psicrófilas, $\leq 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Collins et al., 2005; Enright et al., 2005; Lafita et al., 2015; Lettinga, 2001; McHugh et al., 2004).

El tratamiento anaerobio de aguas residuales con etanol como contaminante es una tecnología ampliamente utilizada en las industrias cerveceras. Kato et al. (1997) obtuvieron eficacias de eliminación del 73 % al operar un reactor anaerobio EGSB a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una carga orgánica de etanol de $32.4\text{ g DQO L}^{-1}\text{ d}^{-1}$. Así mismo, Lafita et al. (2015) obtuvieron eficacias de eliminación superiores al 98 % al tratar una carga orgánica de etanol de $30\text{ kg DQO m}^{-3}\text{ d}^{-1}$ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En este capítulo se va a presentar el funcionamiento y mantenimiento de un reactor EGSB operado a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y alimentado con agua residual sintética con etanol como contaminante, tomando como referencia el estudio de la tesis doctoral de Lafita (2016), donde se optimizó la degradación anaerobia de disolventes orgánicos con reactores anaerobios EGSB en condiciones mesófilas y psicrófilas. La operación y mantenimiento del reactor es el punto de partida de la presente tesis doctoral, cuyo principal objetivo es la eliminación del metano disuelto en el efluente de dicho reactor. En este capítulo también se presentará la caracterización del efluente anaerobio sometido a tratamiento de desgasificación.

En el capítulo de Materiales y Métodos se describió el montaje experimental utilizado y la composición del alimento del reactor EGSB, así como las técnicas analíticas utilizadas.

5.1 PLAN DE TRABAJO

A continuación se describe el plan de trabajo seguido para la puesta en marcha del reactor EGSB, así como su mantenimiento a lo largo de todo el periodo experimental durante la operación de los contactores de membrana. Además, se muestra una caracterización del efluente del reactor EGSB, que representa la corriente alimentada a los contactores de membrana para el estudio de la recuperación de metano disuelto.

5.1.1 Puesta en marcha y operación a alta carga del reactor anaerobio de lecho expandido

Como punto de partida para operar los contactores de membrana, fue necesaria la puesta en marcha y mantenimiento de un reactor EGSB. Se eligió etanol como contaminante modelo presente en aguas residuales de diversos sectores industriales tales como el cervecero, flexográfico y cosmético, entre otros. Este disolvente orgánico se caracteriza por su facilidad de degradación anaerobia en este tipo de sistemas a una temperatura de 25 °C. La inoculación del reactor se describió en el apartado 4.1.1 del capítulo Materiales y Métodos. Para adecuar la biomasa utilizada en la inoculación del reactor, su arranque se hizo de manera progresiva, incrementando la carga orgánica de etanol de 10 a 30 kg DQO m⁻³ d⁻¹ (etapas I a V, Tabla 5.1). Finalmente, la carga se mantuvo en 30 kg DQO m⁻³ d⁻¹ durante el periodo de operación de los contactores de membrana, con el fin de obtener un efluente anaerobio de entrada al sistema de membrana con una composición físico-química constante. En la Tabla 5.1 se detallan las condiciones de operación durante la puesta en marcha. La velocidad superficial se mantuvo en 10.7 m h⁻¹, valor dentro del rango típico de velocidades en este tipo de reactores (Lettinga, 2001), para lo cual se dispuso de un caudal de recirculación de 33 L h⁻¹.

Durante la puesta en marcha se hizo el seguimiento diario y semanal de diferentes parámetros: temperatura, pH, conductividad, alcalinidad, concentración de AGV, concentraciones de DQO de entrada y salida, y concentración de sólidos suspendidos y SSV. Además, se midió el caudal y composición del biogás producido.

Tabla 5.1 Condiciones de operación para la puesta en marcha del periodo inicial del reactor EGSB. C_e: concentración de entrada; CO: carga orgánica.

	I	II	III	IV	V
Días operación	0-1	2-60	61-62	63-64	65-196
C _e , g DQO L ⁻¹	5	7.5	10	12.5	15
CO, kg DQO m ⁻³ d ⁻¹	10	15	20	25	30

Una vez adaptada la biomasa tras la puesta en marcha, el reactor se mantuvo en funcionamiento durante aproximadamente 3 años, a la máxima carga orgánica (etapa V) con un seguimiento semanal de pH, conductividad, alcalinidad, AGV, sólidos suspendidos y SSV del efluente para asegurar el funcionamiento estable del reactor. Asimismo, se realizó el seguimiento del rendimiento de eliminación de DQO, caudal y composición del biogás producido. La concentración de nutrientes también fue evaluada a la entrada y a la salida del reactor, analizando

los cationes (amonio, sodio, potasio, magnesio y calcio) y los aniones (fosfato, cloro, nitrato y sulfato).

Durante el tiempo de operación del reactor, se hicieron tres paradas vacacionales, tras las cuales fue necesario un reinicio del mismo con nuevo inóculo. Las puestas en marcha tras estas paradas vacacionales se hicieron de la forma descrita anteriormente, es decir, aumentando de forma paulatina la carga orgánica hasta un valor de 30 kg DQO m⁻³ d⁻¹ alcanzando condiciones de funcionamiento constantes.

5.1.2 Caracterización del efluente del reactor anaerobio de lecho expandido

Para conocer en profundidad las características del efluente a tratar en los contactores de membrana, se llevó a cabo un seguimiento de los siguientes parámetros físico-químicos del sistema: pH, conductividad, alcalinidad, AGV, DQO, concentración de ST, SV, sólidos suspendidos y SSV, concentración de nutrientes, concentración de metano y dióxido de carbono disueltos, y composición del biogás del reactor, presentándose la caracterización completa como los resultados promedio de todo el periodo experimental.

5.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.2.1 Puesta en marcha y operación a alta carga del reactor anaerobio de lecho expandido

En la Tabla 5.2 se muestran los resultados correspondientes a la puesta en marcha y operación del reactor EGSB durante el primer periodo de funcionamiento (6.5 meses), obteniéndose resultados muy similares en los demás reinicios del sistema. Como se puede observar, la degradación de etanol a 25 °C presenta una elevada eficacia de eliminación global, superior al 95 % durante todo el periodo experimental, incluso en el arranque, cuando se aplicó una baja carga orgánica. Esto indica que desde el inicio de la puesta en marcha del reactor EGSB la biomasa estaba adaptada al sustrato utilizado y a la temperatura de operación. Estos valores de eficacias de eliminación son similares a los obtenidos en otros trabajos (Kato et al., 1997; Lafita et al., 2015).

Tabla 5.2 Resultados experimentales del reactor EGSB durante su puesta en marcha y operación. Valores promedio y su desviación estándar; C_e : concentración entrada; C_s : concentración salida; CO: carga orgánica; EE: eficacia de eliminación; v_s : velocidad superficial = 10.7 m h⁻¹.

	I	II	III	IV	V
Periodo de operación, d	0-1	2-60	61-62	63-64	65-196
Temperatura, °C	21.5±2.8	25.1±0.6	21.5±5	25.5±0.7	25.0±0.3
C_e , mg DQO L ⁻¹	4587±261	6782±431	9745±547	11969±214	14495±2109
C_s , mg DQO L ⁻¹	226±20	101±41	127±31	299±53	103±39
CO, kg DQO m ⁻³ d ⁻¹	9.4±0.3	13.7±0.9	19.6±0.2	24.4±0.4	31.3±1
EE global, %	95.3±0.1	98.4±0.7	98.7±0.2	97.5±0.5	99.3±0.2
pH	7.5±0.2	7.4±0.1	7.2±0.2	7.4±0.1	7.3±0.1
Conductividad, mS cm ⁻¹	5.3±0.4	5.0±0.1	5.0±0.1	5.3±0.1	5.6±0.3
Alcalinidad, mg CaCO ₃ L ⁻¹	3079±187	3187±79	3148	3159±11	3099±211

Como se observa en la Tabla 5.2, el reactor anaerobio se mantuvo estable funcionando a la mayor carga orgánica aplicada ($30 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) a partir del día 65 de operación, con una eficacia de eliminación de DQO superior al 99 %, con una concentración de DQO a la salida del reactor en torno a $100 \text{ mg DQO L}^{-1}$.

En la Figura 5.1 se representa la variación temporal de la carga orgánica y de la eficacia de eliminación para el reactor durante su puesta en marcha y operación en ese primer periodo de funcionamiento. Se puede observar que, desde los primeros días de operación, la eficacia de eliminación obtenida se mantiene en un valor muy elevado, en torno al 95 %, lo cual indica, tal y como se comentó anteriormente, una rápida y buena adaptación del inóculo a las condiciones de trabajo. También se observa que tras el aumento sucesivo de la carga orgánica (etapas de la III a la V), le eficacia de eliminación se mantuvo en un valor muy elevado, en torno al 99 %.

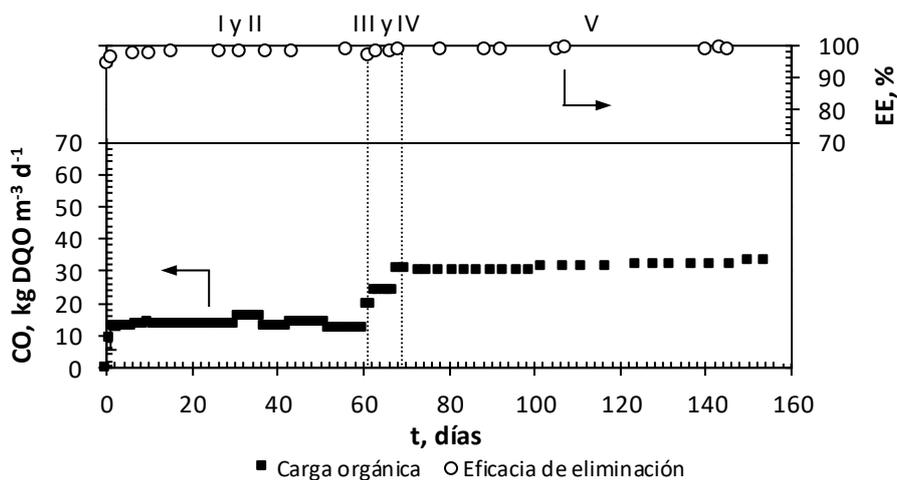


Figura 5.1 Seguimiento de la variación temporal de carga orgánica (CO, ■) y eficacia de eliminación (EE, ○) durante la puesta en marcha y operación del reactor EGSB.

También se hizo un seguimiento de la concentración de AGV en el efluente y de la producción de metano. Como se observa en la Figura 5.2, la concentración de AGV se mantuvo en valores muy bajos (por debajo de $50 \text{ mg CH}_3\text{COOH L}^{-1}$) durante prácticamente todo el tiempo de operación, no superando en ningún momento los $150 \text{ mg CH}_3\text{COOH L}^{-1}$. Este bajo valor de la concentración de AGV es, de nuevo, un indicativo de una adecuada adaptación del inóculo, especialmente las bacterias metanogénicas, a la temperatura de trabajo, a la carga orgánica aplicada y al sustrato. Respecto a la producción de metano, se puede observar en la Figura

5.2 que en las etapas I y II se alcanzó un valor promedio de $0.30 \text{ m}^3 \text{ biogás kg}^{-1} \text{ DQO}$ eliminada, algo inferior al estequiométrico ($0.35 \text{ m}^3 \text{ biogás kg}^{-1} \text{ DQO}$ eliminada) señalado por Grady et al. (2011). Sin embargo, en las etapas III, IV y V se observa una estabilización de la producción de metano, obteniéndose un valor de $35 \text{ m}^3 \text{ biogás kg}^{-1} \text{ DQO}$ eliminada, lo cual indica una total adaptación de la biomasa.

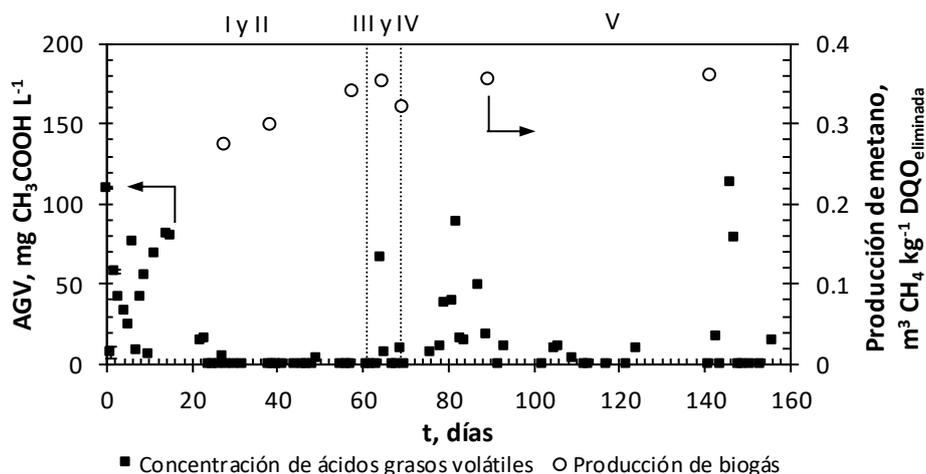


Figura 5.2 Evolución de la concentración de ácidos grasos volátiles (AGV, ■) y la producción de metano (○) en el biogás del reactor EGSB durante la puesta en marcha y operación.

Adicionalmente, se midió la composición del biogás generado. En la Tabla 5.3 se muestra que la composición promedio se mantuvo muy estable durante la puesta en marcha y la operación a alta carga, alcanzando una alta concentración de metano (78 %). Esta concentración de metano es ligeramente superior a la teórica señalada por Buswell y Boruff (1932) para la degradación de etanol, que se calcula en un 75 % de metano y un 25 % de dióxido de carbono (Tchobanoglous et al., 2003). La cantidad de ácido sulfhídrico es baja, alrededor de 100 ppm, lo que se consiguió reduciendo la cantidad de sulfatos del alimento del reactor utilizando agua desionizada en lugar de agua de la red (Lafita, 2016).

Tabla 5.3 Composición promedio del biogás generado durante la puesta en marcha y operación a alta carga del reactor EGSB.

CH₄, %	78.3±1.3
CO₂, %	21.7±1.3
H₂S, ppm	110.0±15.6

El contenido en sólidos del efluente es un indicador tanto de la capacidad de retención de la biomasa en el interior del reactor anaerobio como de la necesidad de filtración de la corriente a tratar en el sistema de membranas de desgasificación para evitar los problemas de ensuciamiento. En cuanto al seguimiento de la concentración de sólidos suspendidos (Figura 5.3), se observa que se mantienen en un valor promedio de 40 mg L^{-1} prácticamente constante, con un porcentaje de sólidos suspendidos volátiles superior al 80 %. Este relativamente bajo valor muestra la estabilidad de funcionamiento del reactor, con una adecuada retención de la biomasa bajo las condiciones de operación. Los resultados a partir del día 160 de operación presentaron un comportamiento similar al descrito.

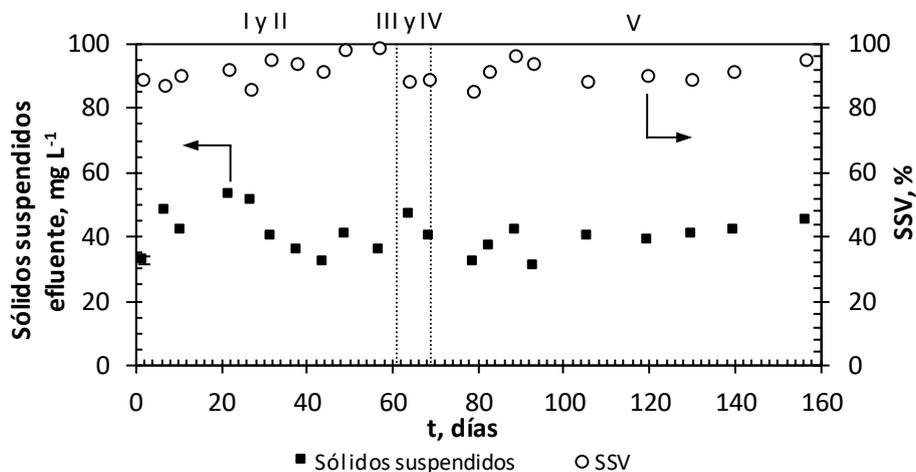


Figura 5.3 Evolución de la concentración de sólidos suspendidos (■) y del porcentaje de sólidos suspendidos volátiles (SSV,○) en el efluente del reactor EGSB durante la puesta en marcha y operación.

5.2.2 Caracterización del efluente del reactor anaerobio de lecho expandido

En la Tabla 5.4 se muestran los resultados experimentales promedio correspondientes a la operación a una carga orgánica de $30 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. El funcionamiento continuo habitual del reactor durante la operación de desgasificación fue el que se obtenía en las condiciones de operación utilizadas en esta etapa V. Estos resultados constituyen la caracterización del efluente alimentado al sistema de membranas durante los tres años en los que se mantuvo en operación. La alcalinidad se reguló para mantener estable el pH del sistema en un valor próximo a 7, asegurando el funcionamiento óptimo del reactor y se

mantuvo en valores alrededor de $3000 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ mediante la dosificación de bicarbonato sódico con una concentración de $5 \text{ g NaHCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (Lafita, 2016).

Tabla 5.4 Caracterización físico-química del efluente anaerobio durante el periodo experimental. AGV: concentración de ácidos grasos volátiles; C_s : concentración de salida; ST: Sólidos totales; SV: Sólidos volátiles; SSV: sólidos suspendidos volátiles; $C_{L1,CH4}$: concentración de metano disuelto en el efluente; $C_{L1,CO2}$: concentración de dióxido de carbono disuelto en el efluente.

pH	7.4±0.2
Conductividad, mS cm^{-1}	5.7±0.2
Alcalinidad, $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$	3150±147
AGV, $\text{mg CH}_3\text{COOH L}^{-1}$	35.0±8.0
C_s , mg DQO L^{-1}	105±41
ST, mg L^{-1}	3810±61
SV, %	6.0±0.1
Sólidos suspendidos, mg L^{-1}	37.0±4.6
SSV, %	90.5±4.0
Aniones	
Cl^-	444.5±31.7
PO_4^{3-}	15.6±2.3
NO_3^-	0.9±0.7
SO_4^{2-}	0.8±0.3
Cationes	
NH_4^+	39.1±8.6
Na^+	1397.9±71.4
K^+	73.3±17.1
Ca^{2+}	49.2±3.7
Mg^{2+}	43.1±5.0
Gases disueltos	
$C_{L1, CH4}$, mg L^{-1}	30.2±9.0
$C_{L1, CO2}$, mg L^{-1}	244.6±68.5

Es interesante resaltar que la mayor parte de los sólidos eran de origen inorgánico y estaban disueltos, atribuibles a la alcalinidad del reactor, mientras que entre los sólidos suspendidos la proporción era la inversa. La calidad del agua no se vio modificada apreciablemente en ninguno de los parámetros medidos (Tabla 5.4) por el uso de los filtros instalados antes de los contactores de membrana.

A partir de la composición del biogás generado por el reactor EGSB (Tabla 5.3), se pueden calcular las concentraciones de equilibrio de metano y dióxido de

carbono en la fase líquida del reactor EGSB (C_{L, CH_4}^* y C_{L, CO_2}^*), teniendo en cuenta la siguiente expresión:

$$C_L^* = \frac{C_G}{H} \quad (5.1)$$

donde C_L^* es la concentración de la especie en la fase líquida en equilibrio con la fase gas (mg L^{-1}), C_G es la concentración de la especie en la fase gas (mg L^{-1}) y H es la constante de la ley de Henry para cada especie (adimensional) expresada como el cociente entre la concentración en la fase gas y la concentración en la fase líquida. Los valores de las constantes de la ley de Henry a 25 °C para el metano y el dióxido de carbono son de 29.55 y 1.20 respectivamente (Sander, 1999).

Así, las concentraciones de equilibrio en la fase líquida de metano (C_{L, CH_4}^*) y dióxido de carbono (C_{L, CO_2}^*), dan valores de 17.3 $\text{mg CH}_4 \text{ L}^{-1}$ y 325.6 $\text{mg CO}_2 \text{ L}^{-1}$ respectivamente. Como se puede observar en la Tabla 5.4, para el caso del metano, la concentración media medida en el efluente fue de 30.2 mg L^{-1} , 1.7 veces la concentración de equilibrio, lo cual indica una sobresaturación de metano residual en el efluente, pudiéndose encontrar este compuesto tanto en forma disuelta como en forma de pequeñas burbujas. Puntualmente se observaron concentraciones de metano disuelto inferiores a este valor promedio y próximas al equilibrio. La sobresaturación de metano disuelto en los reactores anaerobios ha sido observada en diversas ocasiones tanto en reactores de laboratorio como industriales. Crone et al. (2016) muestran una recopilación de grados de sobresaturación en diferentes tratamientos anaerobios de aguas residuales. En dicho trabajo, los grados de sobresaturación oscilan entre 1.34 y 6.9, según el sistema anaerobio utilizado. En sistemas basados en la retención de biomasa, como es el caso de reactores UASB, la transferencia de materia del metano al espacio de cabeza del reactor está limitada por la ausencia de agitación y por la baja velocidad del líquido, inherente a la configuración del reactor. En estos sistemas, los grados de sobresaturación suelen ser elevados (superiores a 3). Sin embargo, en reactores tipo EGSB, como el que se utiliza en este trabajo, los grados de sobresaturación son algo menores debido a la alta velocidad ascensional del lecho.

5.3 CONCLUSIONES

En este capítulo se han presentado los resultados del reactor EGSB en su puesta en marcha y funcionamiento continuo durante todo el periodo experimental de la operación de los contactores de membrana.

Durante la puesta en marcha del reactor EGSB, éste presenta una elevada eficacia de eliminación global, lo que indica la rápida adaptación de la biomasa al sustrato y a la temperatura de operación. La concentración de ácidos grasos volátiles en el efluente se mantuvo en valores muy bajos, sin superar los 150 mg $\text{CH}_3\text{COOH L}^{-1}$, indicando nuevamente una buena adaptación del inóculo a las condiciones de trabajo. La producción de metano también se mantuvo muy estable. La concentración de sólidos suspendidos en el reactor se mantuvo en un valor prácticamente constante en torno a 40 mg L^{-1} , lo cual también muestra una buena retención de la biomasa en el reactor.

Durante la operación del reactor tras la puesta en marcha a alta carga, los parámetros pH, alcalinidad y concentración de ácidos grasos volátiles se mantuvieron en valores promedio de 7.4, 3150 mg $\text{CaCO}_3 \text{L}^{-1}$ y 35 mg $\text{CH}_3\text{COOH L}^{-1}$ respectivamente, muy similares a los resultados obtenidos durante la puesta en marcha del reactor.

La concentración promedio de metano disuelto presente en el efluente del reactor EGSB fue de 30.2 mg L^{-1} , superior a la concentración teórica en equilibrio con el metano gaseoso que se genera en el reactor, lo que indica una sobresaturación de metano en el efluente.

Es importante resaltar que cada puesta en marcha del reactor requiere de al menos un mes de espera para la estabilización del sistema (etapas I - IV) antes de llegar a un periodo estable de funcionamiento donde poder emplear el efluente en los experimentos de desgasificación, lo que limita en gran medida la investigación y requiere de una adecuada planificación para optimizar los periodos de operación.

6 ESTUDIO DE LA OPERACIÓN DE LOS CONTACTORES DE MEMBRANA A VACÍO

Parte de este capítulo se ha publicado en:

Henares, M., Izquierdo, M., Peña-roja, J.M. y Martínez-Soria, V. (2016). Comparative study of degassing membrane modules for the removal of methane from Expanded Granular Sludge Bed anaerobic reactor effluent. *Separation and Purification Technology*, 170, 22-29.

La desgasificación de corrientes líquidas mediante contactores de membrana se puede llevar a cabo mediante tres modos de operación según la extracción del gas disuelto: aplicando vacío, haciendo pasar un gas de arrastre en uno de los lados de la membrana o una combinación de ambos. La elección de un modo de operación u otro depende fundamentalmente de tres factores: la eficacia de eliminación que se quiere conseguir, la necesidad de reutilizar el gas recuperado, y el consumo energético de la operación.

Vallieres y Favre (2004) estudiaron las ventajas y desventajas de la operación a vacío y con gas de arrastre utilizando membranas densas. En este estudio se puso de manifiesto que desde el punto de vista industrial la operación que conlleva un menor consumo energético es la que utiliza un gas de arrastre, a menos que pueda ser viable una baja presión de vacío (frecuentemente inferior a 20 mbar). Sin embargo, la operación a vacío es preferible cuando se necesita recuperar el gas extraído con una alta pureza, como es el caso de este trabajo, recuperando el metano para su reutilización como combustible. Con el empleo de un gas de arrastre habría que considerar una etapa adicional de purificación que incrementaría el coste total de la operación de desgasificación. Además, un balance energético positivo del proceso de recuperación de metano de efluentes anaerobios resulta el parámetro clave para determinar el interés en la tecnología de membranas, no sólo desde el punto de vista económico, sino también y especialmente desde el punto de vista ambiental, ya que supondría un impacto positivo en la reducción de gases de efecto invernadero.

En este capítulo se va a estudiar la operación a vacío para la recuperación del metano disuelto en el efluente del reactor de lecho expandido (EGSB) con los contactores de membrana de polidimetilsiloxano (PDMS) y de polipropileno (PP). Para ello se evalúa el efecto de diferentes parámetros en la eficacia de eliminación, como el caudal de líquido, presión de vacío o configuración del líquido a través de los módulos de membrana (LS, con el líquido circulando por el interior de las fibras, y SS, con el líquido circulando por la carcasa del módulo). Además, se realiza una evaluación del aprovechamiento energético que supone la utilización del metano disuelto recuperado con los contactores de membrana.

En el capítulo 4 (Materiales y Métodos), se describió el montaje experimental utilizado, así como las técnicas analíticas que se llevaron a cabo para determinar la concentración de metano disuelto en el efluente del reactor y el cálculo de la eficacia de eliminación.

6.1 PLAN DE TRABAJO

A continuación se describe el plan de trabajo seguido para la evaluación de la eficacia de recuperación de metano disuelto en el efluente del reactor EGSB con las membranas de PDMS y PP, operando bajo condiciones de vacío. La eficacia de eliminación se evaluó considerando el efecto que tiene sobre ella la presión de vacío aplicada, el caudal de líquido tratado por los módulos y la configuración del líquido a través de los módulos de membrana (LS, con el líquido circulando por el interior de las fibras, y SS, con el líquido circulando por la carcasa del módulo).

Los experimentos planificados se realizaron para la determinación de:

- El tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario.
- El efecto de la presión de vacío y del caudal de líquido en la recuperación de metano.
- La configuración del líquido a través de los módulos de membrana más adecuada (LS o SS).
- La eliminación del dióxido de carbono disuelto durante la operación.

Las condiciones experimentales de los ensayos realizados se muestran en la Tabla 6.1.

En todos los experimentos se midió la concentración de metano en la corriente de salida de la membrana respecto al tiempo de funcionamiento del módulo de membrana. De este modo se pudo determinar el tiempo mínimo de duración de los experimentos que aseguran la consecución del estado estacionario de la operación.

Para evaluar el efecto de la presión de vacío y el caudal de líquido tratado en la eficacia de eliminación de metano disuelto, se llevaron a cabo experimentos trabajando tanto en la configuración con el líquido circulando por el interior de las fibras (LS) como por el exterior de las mismas (SS). En estos experimentos, el tiempo de operación de los contactores se fijó a partir de la evaluación del estado estacionario comentado anteriormente. El caudal de líquido tratado fue modificado teniendo en cuenta los valores mínimos y máximos de operación para cada membrana recomendados por los fabricantes (LiquiCel, 2016b; PermSelect, 2016a). Por otro lado, la presión de vacío aplicada se fijó en un rango de entre 140 y 800 mbar, teniendo en cuenta tanto los valores típicos de la operación de desgasificación a vacío (Cookney et al., 2012; Ito et al., 1998) como las especificaciones de los fabricantes (LiquiCel, 2016b; PermSelect, 2016a).

Tabla 6.1 Condiciones experimentales de los ensayos de la operación a vacío de los contactores de membrana de PDMS y PP. P_{vac} : Presión de vacío; Q_L : caudal de líquido; Q_L/A_i : flujo de líquido; v_L : velocidad de líquido.

PDMS				PP				
P_{vac} , mbar	Q_L , L h ⁻¹	Q_L/A_i , L h ⁻¹ m ⁻²	v_L , m s ⁻¹	P_{vac} , mbar	Q_L , L h ⁻¹	Q_L/A_i , L h ⁻¹ m ⁻²	v_L , m s ⁻¹	
Líquido por fibras (LS)				Líquido por fibras (LS)				
140	0.36	22.6	0.011	140	4.07	22.6	0.013	
	6.00	377.4	0.184		13.56	75.5	0.043	
	10.80	679.3	0.331		16.48	91.5	0.052	
314	0.36	22.6	0.011	314	20.38	113.2	0.065	
	6.00	377.4	0.184		27.18	150.9	0.086	
	10.80	679.3	0.331		27.18	150.9	0.086	
500	0.36	22.6	0.011	500	4.07	22.6	0.013	
	1.20	75.5	0.037		13.56	75.5	0.043	
	1.80	113.2	0.055		16.48	91.5	0.052	
	2.40	150.9	0.073		20.38	113.2	0.065	
	4.20	264.2	0.129		27.18	150.9	0.086	
	6.00	377.4	0.184		800	4.07	22.6	0.013
	10.80	679.3	0.331			13.56	75.5	0.043
800	0.36	22.6	0.011	800	16.48	91.5	0.052	
	6.00	377.4	0.184		20.38	113.2	0.065	
	10.80	679.3	0.331		27.18	150.9	0.086	
Líquido por carcasa (SS)				Líquido por carcasa (SS)				
800	0.36	22.6	0.001	800	4.07	22.6	0.003	
	6.00	377.4	0.009		9.00	50.0	0.008	
	10.80	679.3	0.017		13.56	75.5	0.011	
				16.80	91.5	0.014		
				20.34	113.2	0.017		

Para evaluar la influencia de la configuración del líquido en los módulos de membrana en la eficacia de recuperación del metano disuelto, se diseñaron experimentos a una presión de vacío de 800 mbar, manteniendo los caudales de líquido tratado en el intervalo 0.36 - 10.80 L h⁻¹ y 4.07 - 20.34 L h⁻¹ para los módulos de PDMS y de PP, respectivamente, con el líquido fluyendo a través de las fibras o de la carcasa.

Además de evaluar la recuperación del metano disuelto en el efluente del reactor EGSB, también se evaluó la eliminación simultánea del dióxido de carbono disuelto durante la operación a vacío con ambos contactores de membrana.

Por último, se realizó una evaluación del aprovechamiento energético del metano recuperado con los contactores de membrana.

6.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.2.1 Determinación de la duración de los experimentos

El tiempo para alcanzar el estado estacionario se evaluó en experimentos con distintos caudales de líquido y presiones de vacío, para ambas configuraciones del flujo de líquido (LS y SS). Los resultados obtenidos fueron muy similares en todos los casos, y a modo de ejemplo, se muestran los resultados de dos experimentos representativos para cada membrana. En la Figura 6.1 se representa la concentración de metano disuelto a la salida del contactor de membrana con respecto al tiempo de operación de la misma, para el contactor de PDMS (Figura 6.1a) y el de PP (Figura 6.1b), con las configuraciones del líquido por el interior y el exterior de las fibras.

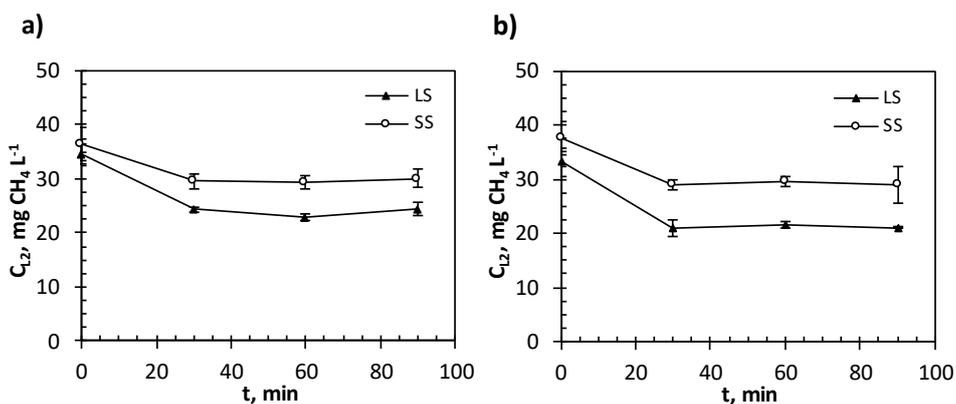


Figura 6.1 Ejemplos de la variación de la concentración de metano disuelto a la salida de la membrana (C_{L2}) con el tiempo de operación para el contactor de a) PDMS (LS: $P_{\text{vac}} = 800 \text{ mbar}$, $Q_L = 10,80 \text{ L h}^{-1}$; SS: $P_{\text{vac}} = 800 \text{ mbar}$, $Q_L = 6,00 \text{ L h}^{-1}$) y b) PP (LS: $P_{\text{vac}} = 140 \text{ mbar}$, $Q_L = 20,38 \text{ L h}^{-1}$; SS: $P_{\text{vac}} = 800 \text{ mbar}$, $Q_L = 4,07 \text{ L h}^{-1}$).

Como se puede observar, para ambos contactores de membrana, la concentración de metano disuelto a la salida se mantiene prácticamente constante antes de 60 minutos de operación, por lo que se puede considerar que tras ese tiempo se alcanza el estado estacionario de esta operación. Dicho tiempo es independiente del caudal de líquido, presión de vacío y modo de circulación del líquido. Los experimentos con el modo de operación con gas de arrastre mostraron resultados equivalentes a los de operación a vacío, es decir, un comportamiento estable transcurridos 60 minutos desde el inicio de la operación. Por tanto, la duración mínima de los experimentos a lo largo de esta tesis doctoral se fijó en 60

minutos de operación. La discusión de los resultados expuestos en esta y posteriores secciones, es siempre respecto a los valores obtenidos en este comportamiento estable o pseudo-estacionario. Es necesario recordar que diariamente se realizaba un lavado de las membranas con agua.

Además de estos experimentos de corta duración, también se llevaron a cabo experimentos de larga duración en continuo para estudiar el posible efecto del ensuciamiento de los contactores. Estos resultados se discutirán con más detalle en el capítulo 9 de esta memoria.

6.2.2 Evaluación de la influencia de las variables de operación en la eficacia de eliminación

6.2.2.1 Influencia de la presión de vacío

Para evaluar la influencia de la presión de vacío en la recuperación del metano disuelto, se realizaron experimentos con presiones de vacío entre 140 y 800 mbar a distintos caudales de líquido, circulando por el interior de las fibras (LS). Los resultados se muestran en la Figura 6.2, donde se representa la eficacia de eliminación con respecto a la presión de vacío, para el contactor de PDMS (Figura 6.2a) y el contactor de PP (Figura 6.2b).

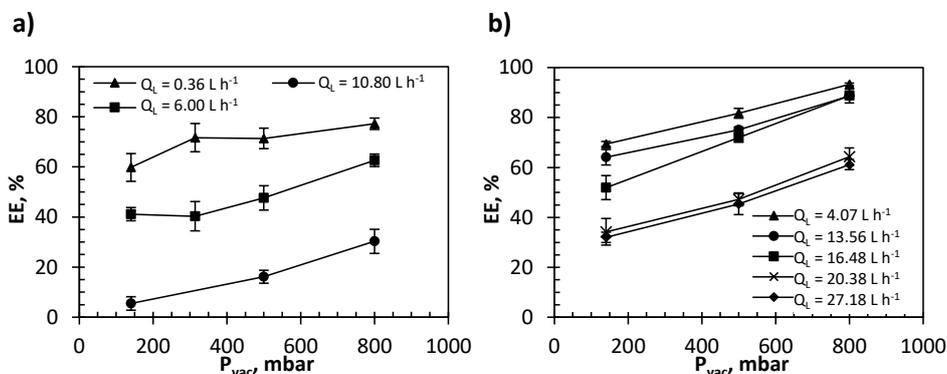


Figura 6.2 Eficacia de eliminación de metano disuelto (EE) frente a la presión de vacío (P_{vac}) para diferentes caudales de líquido tratados (Q_L) a través de las fibras (LS), para el contactor de a) PDMS y b) PP.

Para ambos contactores la eficacia de eliminación aumenta al incrementar la presión de vacío, ya que se produce un incremento en la diferencia de concentración de metano entre ambos lados de la membrana y favorece la transferencia de materia desde la fase líquida a la fase gas. El incremento de la

eficacia de eliminación con la presión de vacío es prácticamente lineal en ambos contactores bajo las condiciones estudiadas, obteniéndose con el contactor de PDMS una eficacia de hasta el 77.2 % con el caudal mínimo tratado de 0.36 L h^{-1} , mientras que con el de PP se alcanza una eficacia de eliminación del 93.3 % con su caudal mínimo de trabajo de 4.07 L h^{-1} . En otros estudios de desgasificación con membranas trabajando a vacío, se obtuvieron valores de eficacias de eliminación semejantes bajo condiciones de vacío similares. Así, Cookney et al. (2012) obtuvieron una eficacia de eliminación máxima de alrededor del 80 % en su estudio de la eliminación de metano de un efluente anaerobio cuando aplicaron presiones de vacío de entre 0.5 y 380 mbar con una membrana de PDMS y una velocidad de líquido de 0.0056 m s^{-1} . Ito et al. (1998) y Tan et al. (2005) evaluaron la eliminación de oxígeno de agua con membranas de silicona, bajo condiciones de vacío que variaban entre 500 - 960 mbar y entre 200 - 960 mbar, respectivamente, alcanzando máximas eficacias de eliminación del 80 % en ambos casos a caudales de trabajo de 60 L h^{-1} y 4.2 L h^{-1} .

La variación de la eficacia de eliminación con la presión de vacío indica una diferencia entre la concentración de metano en el seno del líquido (C_L) y la concentración de metano en la fase líquida que está en equilibrio con la fase gas (C_L^* , ecuación (4.5)). Para calcular el valor de C_L^* , se midió experimentalmente la concentración de metano en la fase gas (C_G) por cromatografía gaseosa y se aplicó la ley de Henry (ecuación (5.1)). Se observó que la influencia de la presión de vacío sobre el valor de C_L^* no fue muy elevada ($< 15 \%$) y con diferencias menores al error experimental, por lo que a efectos prácticos se ha estimado un valor de C_L^* promedio para los contactores de PDMS y PP, independientemente de las condiciones experimentales. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 6.2. Por otro lado, los valores de C_L^* no son despreciables frente a los valores de concentración de metano a la salida de los contactores (C_{L2}). Por tanto, para el cálculo de los coeficientes de transferencia de materia, no puede realizarse la simplificación del balance de materia a la fase líquida presentada en la ecuación (4.6) y debe considerarse la concentración de equilibrio promedio calculada (C_L^*).

Tabla 6.2 Valores promedio de las concentraciones de metano en la fase gas (C_G), en la fase líquida en equilibrio con la fase gas (C_L^*) y en el seno de la fase líquida a la salida de los contactores de membrana (C_{L2}) en la operación a vacío.

	PDMS	PP
$C_G, \text{mg L}^{-1}$	135.34±13.59	74.76±7.39
$C_L^*, \text{mg L}^{-1}$	4.58 ±0.46	2.53±0.25
$C_{L2}, \text{mg L}^{-1}$	4.66 – 29.94	2.54 – 29.58

Los contactores de membrana utilizados en este trabajo tienen diferentes características en cuanto a tamaño y propiedades físicas. El módulo de PDMS (material denso) cuenta con un área interna de 0.0159 m² y el módulo de PP (material poroso) con un área interna de 0.180 m². Así, es necesario establecer un parámetro común para ambos módulos definido como *flujo de líquido* (Q_L/A_i , L h⁻¹ m⁻²), que establece la relación entre el caudal de líquido tratado y la superficie interna del contactor. De esta forma, se puede hacer un análisis comparativo del comportamiento y funcionamiento de ambos contactores. Se ha elegido este parámetro de comparación como el más representativo en este tipo de operaciones, especialmente si consideramos su posible aplicación práctica. En los procesos industriales, el caudal de líquido es el único parámetro susceptible de modificación, y el área de contacto de la membrana se utiliza habitualmente como el parámetro clave en la evaluación de costes de este tipo de equipos (Bick et al., 2012; Chellam y Wiesner, 1998). En la Figura 6.3, se representa la eficacia de eliminación frente a la presión de vacío para un valor de flujo de 22.64 L h⁻¹ m⁻² común a ambos contactores (correspondiente a caudales de líquido de 0.36 L h⁻¹ y 4.07 L h⁻¹ para los contactores de PDMS y PP, respectivamente).

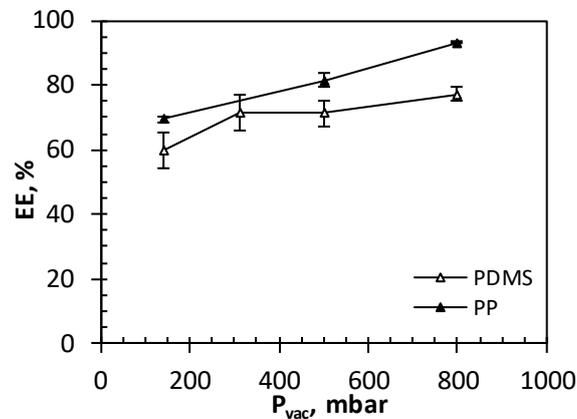


Figura 6.3 Eficacia de eliminación de metano disuelto (EE) frente a la presión de vacío (P_{vac}) para los contactores de PDMS y de PP, a un flujo de líquido (Q_L/A_f) de $22.64 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ a través de las fibras (LS).

Para el mismo flujo de líquido, el contactor de PP alcanza una eficacia de eliminación de metano superior que el de PDMS a todas las presiones de vacío estudiadas. El mejor funcionamiento del contactor de PP (membrana porosa) puede estar relacionado con su menor resistencia a la transferencia de materia a través del polímero. El diferente comportamiento entre las membranas porosas y no porosas (o densas) fue señalado por Ozturk y Hughes (2012), quienes evaluaron la absorción de dióxido de carbono con un disolvente utilizando los dos tipos de membrana, porosa y densa, y encontraron una mejor eficacia de la membrana porosa.

6.2.2.2 Influencia del caudal de líquido tratado

Para evaluar la influencia del caudal de líquido tratado en la eficacia de eliminación del metano disuelto, se presenta la eficacia de eliminación frente a este parámetro de operación a través de las fibras para el contactor de PDMS (Figura 6.4a) y el contactor de PP (Figura 6.4b), para diferentes condiciones de vacío.

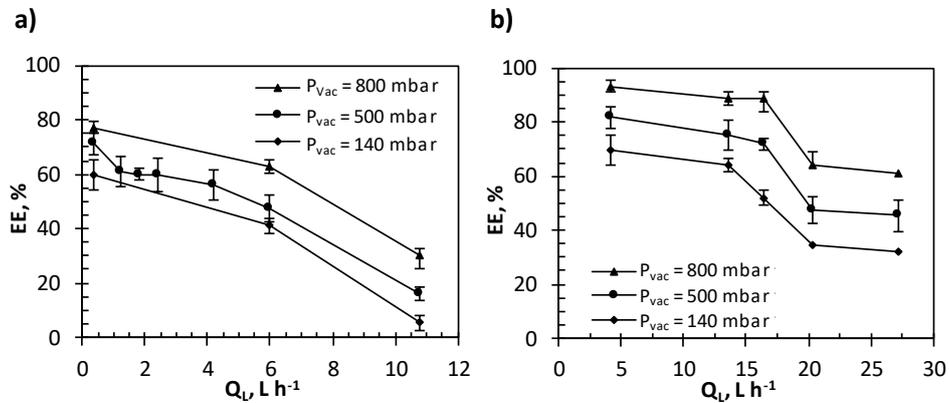


Figura 6.4 Eficacia de eliminación de metano disuelto (EE) frente al caudal de líquido tratado (Q_L) a través de las fibras (LS) para diferentes presiones de vacío aplicadas (P_{vac}) para el contactor de a) PDMS y b) PP.

Para ambos contactores la eficacia de eliminación del metano disuelto en el líquido decrece cuando se aumenta el caudal de líquido tratado, para todas las presiones de vacío aplicadas. Resultados similares se han puesto de manifiesto en los trabajos de otros autores para desgasificación con contactores de membranas porosas y no porosas (Cookney et al., 2016; Peng et al., 2008; Sengupta et al., 1998). Al aumentar el caudal de líquido tratado, aumenta la turbulencia dentro del módulo, lo cual puede favorecer la transferencia de materia y, en definitiva, aumentar la eficacia de eliminación. Sin embargo, al aumentar el caudal de líquido, disminuye el tiempo de contacto entre ambas fases en el interior del módulo, provocando una disminución de la eficacia de eliminación. Este último efecto es el predominante, tal y como cabría esperar a partir de la expresión del balance de materia de la fase líquida (ecuaciones (4.5) y (4.6)).

Tal y como se observa en las Figuras 6.4a y 6.4b, ambos contactores muestran un comportamiento diferente, con un descenso de la eficacia de eliminación más pronunciado en el caso del contactor de PP. Para comparar mejor ambos contactores, se utilizó de nuevo el parámetro de flujo de líquido (Q_L/A_i). En la Figura 6.5, se muestra la variación de la eficacia de eliminación con el flujo de líquido a través de las fibras para ambos contactores a presiones de vacío de 800, 500 y 140 mbar.

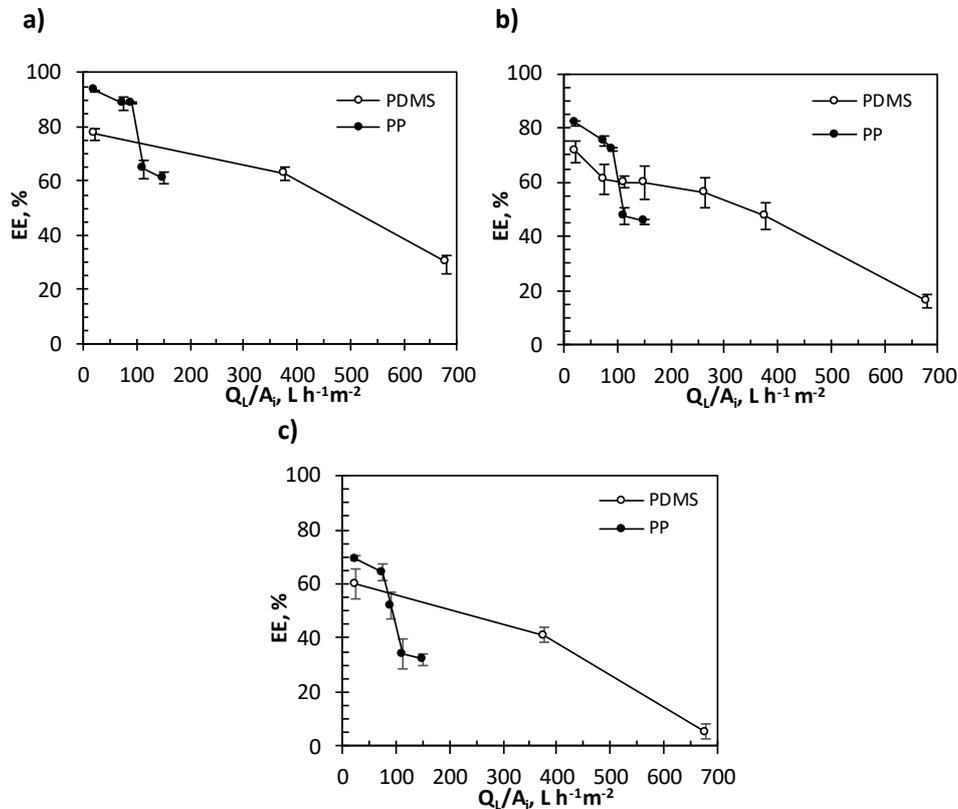


Figura 6.5 Eficacia de eliminación de metano disuelto (EE) frente al flujo de líquido (Q_l/A_i) por el interior de las fibras (LS) para los contactores de PDMS y de PP, a una presión de vacío de a) 800 mbar, b) 500 mbar y c) 140 mbar.

Para las tres presiones de vacío estudiadas se observa una disminución drástica en la eficacia de eliminación para el contactor de PP a valores intermedios de flujo de líquido. Esto hace que el contactor de PP pase de ser más eficaz que el de PDMS a bajos flujos de líquido (menores de $90 L h^{-1} m^{-2}$), a ser menos eficaz que el de PDMS a flujos de líquido más elevados (mayores de $90 L h^{-1} m^{-2}$). Este comportamiento podría estar asociado al fenómeno de mojado de los poros que puede tener lugar en membranas microporosas hidrofóbicas. El fenómeno del mojado en estas membranas consiste en el llenado completo o parcial de los poros de la membrana con la fase líquida cuando se produce un incremento de la presión transmembrana superando el valor de la presión crítica, que depende de varios factores entre los que destaca el caudal de líquido tratado. El mojado de los poros puede taponarlos, incrementando la resistencia a la transferencia de materia, y por tanto disminuyendo la eficacia de eliminación del gas disuelto. En el caso de la membrana de PDMS, parece observarse un descenso de la eficacia de eliminación

más pronunciado de lo esperado para el valor de flujo más elevado ($680 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$). Si bien el fenómeno de mojado de los poros es propio de las membranas microporosas, a la vista de los resultados parece observarse la aparición de un incremento de la resistencia a la transferencia de materia en la membrana densa con un descenso de la eficacia de eliminación, de características parecidas al observado en la membrana microporosa, aunque se produce a valores de flujo muy superiores y de una forma menos acusada.

En líneas generales, el módulo de PP presenta mayor eficacia de recuperación de metano que el de PDMS para un mismo caudal de líquido tratado y presión de vacío aplicada (Figura 6.4a y 6.4b). Sin embargo, cuando se comparan las eficacias de eliminación respecto al flujo de líquido tratado (Figura 6.5a, 6.5b y 6.5c), el análisis es más complejo, ya que este parámetro tiene en cuenta el tamaño del módulo, y por tanto, su coste. Además, en este caso, cuando el módulo de PP parece sufrir el fenómeno de mojado, su eficacia disminuye drásticamente, llegando a ser menos eficaz que el contactor de PDMS.

Para corroborar el fenómeno del mojado de los poros, se determinaron los coeficientes globales experimentales de transferencia de materia referidos a la fase líquida utilizando el balance de materia a la fase líquida presentado en la ecuación (4.5). En la Figura 6.6, se representan dichos coeficientes respecto al flujo de líquido para ambos contactores a 800, 500 y 140 mbar de presión de vacío, cuando el líquido circula por el interior de las fibras.

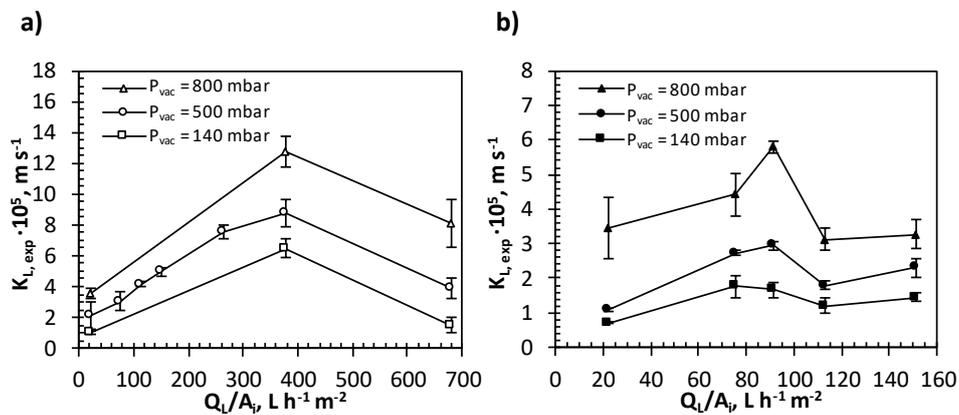


Figura 6.6 Coeficiente global experimental de transferencia de materia referido a la fase líquida ($K_{L,exp}$) frente al flujo de líquido (Q_L) a presiones de vacío de 800, 500 y 140 mbar con el líquido circulando por el interior de las fibras (LS) para los contactores de a) PDMS y b) PP.

Cabría esperar un aumento de los coeficientes de transferencia de materia con el caudal de líquido tratado, dado el aumento de la turbulencia. En el caso del contactor de PP (Figura 6.6b), se observó un aumento del coeficiente de transferencia de materia a bajos flujos de líquido y posteriormente una disminución brusca para flujos superiores a 91.5 L h^{-1} , para los experimentos llevados a cabo a 140, 500 y 800 mbar de presión de vacío. Este descenso del coeficiente de transferencia de materia es más pronunciado a 800 mbar de presión de vacío, aumentando inicialmente desde $3.47 \cdot 10^{-5}$ a $5.80 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ a bajos flujos y posteriormente disminuyendo hasta $3.12 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ a flujos superiores a $91.5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Este comportamiento puede ser explicado por el fenómeno de mojado de los poros, comentado anteriormente. Cuando la membrana opera con los poros llenos de líquido, se produce un aumento de la resistencia a la transferencia de materia de la membrana, aumentando la resistencia global a la transferencia de materia y, en consecuencia, disminuyendo el coeficiente global. Este fenómeno se ha observado en aplicaciones similares de desgasificación que utilizan membranas porosas (Malek et al., 1997; Sinha y Li, 2000). A partir de valores de flujo de $115 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, se puede observar un ligero aumento del coeficiente global de transferencia de materia. Cuando el poro está ocupado por el líquido, la resistencia a la transferencia de materia de la membrana se mantiene constante, por lo que un aumento del caudal de líquido hace que el coeficiente de transferencia de materia individual de la fase líquida aumente, incrementando, por consiguiente, el coeficiente global.

En el caso del contactor de PDMS (Figura 6.6a), el coeficiente global de transferencia de materia aumenta cuando se incrementa el flujo de líquido hasta $377.4 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para todas las presiones de vacío estudiadas. Sin embargo, para el flujo de $679.3 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ se observa un descenso brusco del coeficiente. Este comportamiento inusual podría indicar que el contactor de PDMS tiene un caudal límite operacional a partir del cual las fibras pueden sufrir una sobrepresión que puede deformar o comprimir las mismas, lo que haría disminuir su permeabilidad y, por tanto, aumentar la resistencia de la membrana a la transferencia de materia. A pesar de que el fabricante sí que indica que una sobrepresión puede provocar distensión y desgaste de las fibras del módulo (PermSelect, 2016a), no se han encontrado estudios previos en los que se describa este fenómeno. En cualquier caso, para evitar un posible deterioro del contactor de PDMS, el resto de experimentos se llevaron a cabo como máximo a un caudal de líquido de 6 L h^{-1} .

Es conveniente indicar que en la presente tesis doctoral se ha incluido un capítulo específico sobre la transferencia de materia en el que se discutirá con mayor extensión este aspecto.

El mojado de los poros depende de varios factores, tales como las características del material, la naturaleza del líquido en contacto con la membrana, o el ensuciamiento de la membrana (Goh et al., 2013; Mavroudi et al., 2006). Sin embargo, el principal factor del que depende que los poros de las membranas se llenen de líquido es la presión transmembrana de operación, definida como la diferencia de presión entre ambos lados de la membrana (Bougie y Iliuta, 2013; Kim y Harriott, 1987). La presión transmembrana también está influida por la presión en el lado del líquido y, por tanto, del caudal de líquido que circula por las fibras del módulo. Por tanto, para evaluar la influencia de la presión en el fenómeno de mojado observado, se midió la presión del líquido a la entrada y salida de los contactores. En la Figura 6.7, se representa la variación de la presión del líquido a la entrada y a la salida de los contactores respecto al caudal de líquido. Para el contactor de PDMS (Figura 6.7a) con el líquido circulando por el interior de las fibras, la presión absoluta de entrada varía entre 1017 y 1153 mbar en el intervalo de flujos estudiados, observándose un incremento más brusco a valores de flujo inferiores a $264.2 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Para el contactor de PP (Figura 6.7b) con el líquido circulando por el interior de las fibras, la presión de entrada al módulo varía entre 1080 y 1247 mbar para los flujos estudiados. A partir de un flujo de $90 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, la presión del líquido experimenta un marcado incremento, probablemente causando el fenómeno de mojado observado en la operación del contactor de PP.

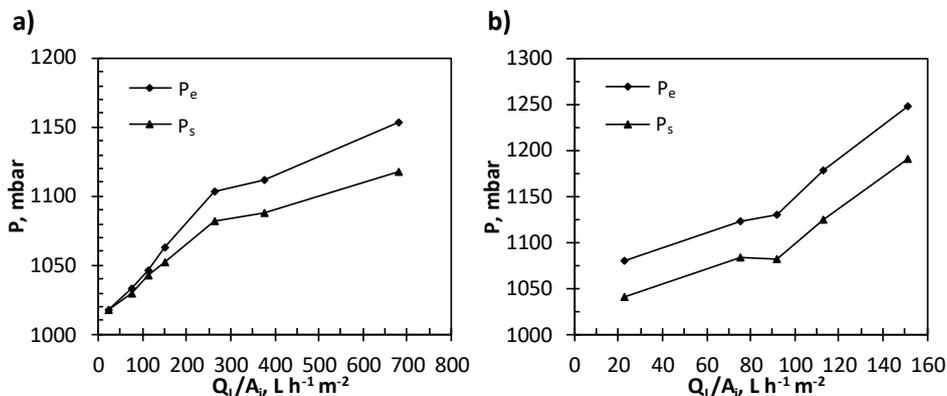


Figura 6.7 Variación de la presión de líquido a la entrada (P_e) y a la salida (P_s) respecto al flujo de líquido (Q_L/A_f) que circula por el interior de las fibras (LS) para el contactor de a) PDMS y b) PP.

En otras aplicaciones de absorción/desorción se ha puesto de manifiesto la mayor estabilidad de las membranas densas frente a las membranas microporosas Chabanon et al. (2011) estudiaron la absorción de dióxido de carbono mediante un disolvente con dos membranas microporosas de PP y politetrafluoroetileno y dos

membranas densas de polimetilpenteno y teflón. Las membranas microporosas, especialmente la de PP, mostraron una alta sensibilidad al fenómeno de mojado frente a las membranas densas, que resultaron ser más estables frente a este fenómeno. Por tanto, mantener las condiciones de operación por debajo de la presión crítica a la cual se produce el mojado de los poros es un factor fundamental para poder operar con el contactor de PP de forma estable y alcanzando altas eficacias a escala industrial. Para esta aplicación, la elección de las condiciones de operación y el material de membrana parece ser crucial. Mientras que la membrana microporosa proporciona una mayor eficacia a bajos flujos de líquido tratado (bajas presiones), la membrana densa muestra un mejor funcionamiento cuando la operación requiere tratar altos flujos de líquido.

6.2.3 Influencia de la configuración de los contactores en la eficacia de eliminación

Para evaluar el efecto de la configuración del líquido en el contactor de membrana en la eficacia de eliminación, en la Figura 6.8 se representa la eficacia de eliminación frente al caudal de líquido para la configuración con el líquido circulando por el interior de las fibras (LS) o por la carcasa del módulo (SS) a una presión de vacío de 800 mbar para ambos contactores de membrana.

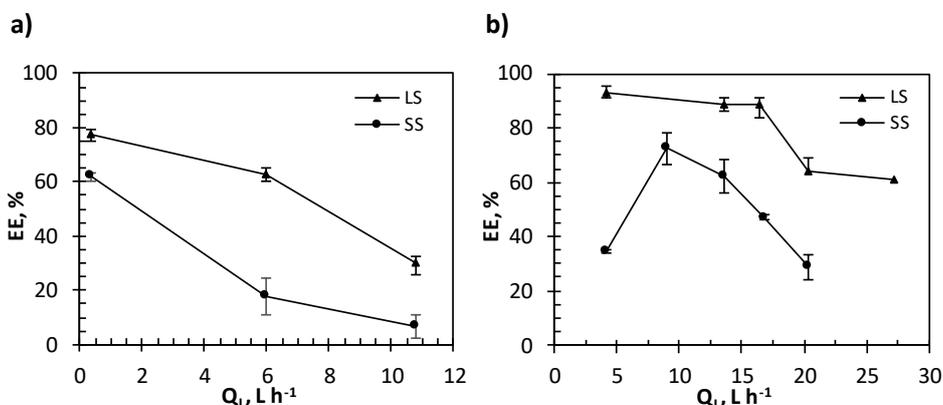


Figura 6.8 Eficacia de eliminación de metano disuelto (EE) frente a caudal de líquido (Q_L) a una presión de vacío de 800 mbar para las configuraciones de líquido circulando por el interior de las fibras (LS) y por la carcasa (SS) para el contactor de a) PDMS y b) PP.

Se puede observar que tanto para el contactor de PDMS (Figura 6.8a) como para el contactor de PP (Figura 6.8b), la eficacia de eliminación del metano disuelto en el efluente del reactor EGSB es mayor cuando se trabaja en la configuración en

la que el líquido circula por el interior de las fibras. Este comportamiento puede ser debido a una menor velocidad del líquido tratado cuando circula por la carcasa del contactor, lo que conlleva una menor transferencia de materia y por tanto, a una menor eficacia de eliminación. Además de la baja velocidad, puede aparecer un fenómeno de canalización o *bypass* cuando el líquido circula por el lado de la carcasa del módulo. El fenómeno de canalización consiste en la formación de caminos preferenciales en la carcasa del contactor, haciendo que el líquido se distribuya de forma desigual. Esto provoca que no todas las fibras del módulo actúen con la máxima eficacia posible y que, por tanto, la eficacia de eliminación disminuya. El fenómeno de canalización se observa frecuentemente en la eliminación de oxígeno disuelto en agua mediante contactores de membrana (Peng et al., 2008; Vladisavljevic, 1999). Ambos efectos influyen en que los dos contactores empleados en esta tesis trabajen más eficazmente con el líquido circulando por el interior de las fibras.

En la Figura 6.9 se presenta la comparación de la eficacia de los contactores de PDMS y PP cuando trabajan a un mismo flujo de líquido de $22.6 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, con el líquido circulando por el interior de las fibras y por la carcasa a 800 mbar de presión de vacío.

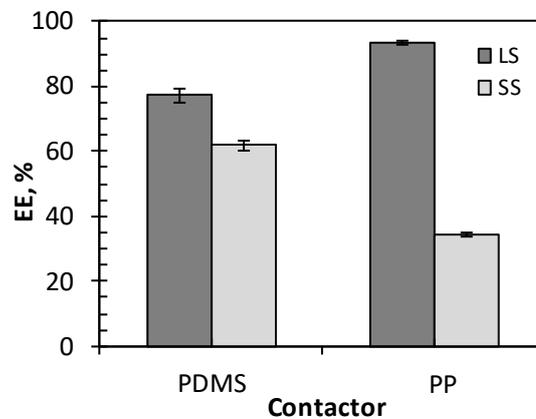


Figura 6.9 Comparación de la eficacia de eliminación de los contactores de PDMS y PP trabajando con el líquido por el interior de las fibras (LS) y por la carcasa (SS) a un flujo de líquido de $22.6 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y a una presión de vacío de 800 mbar.

Tal y como se puede observar, cuando se trabaja con el líquido por el interior de las fibras, el contactor de PP muestra una mayor eficacia de eliminación que el de PDMS, a este bajo valor de flujo. Sin embargo, cuando los contactores trabajan con el líquido por la carcasa, el contactor de PDMS presenta una mayor

eficacia de eliminación que el de PP. Este comportamiento, teniendo en cuenta que las velocidades de circulación de líquido son muy bajas en ambos casos (0.01 y 0.03 m s^{-1} para PDMS y PP, respectivamente), puede ser debido a la diferente fracción de empaquetamiento que muestran ambos contactores. Esta fracción da una idea de cómo de denso es el empaquetamiento del haz de fibras dentro del contactor. Una fracción de empaquetamiento baja promueve un mayor coeficiente de transferencia de materia cuando se trabaja con el líquido por la carcasa (Naim y Ismail, 2013; Wu y Chen, 2000). La fracción de empaquetamiento del contactor de PDMS es de 0.113 , mientras que la del contactor de PP es de 0.33 . Esto puede dar lugar a que la velocidad de transferencia de materia sea mayor para el contactor de PDMS, asumiendo que la principal resistencia a la transferencia de materia está asociada con la transferencia de materia de la fase líquida. De hecho, calculando los coeficientes globales experimentales de transferencia de materia para estas condiciones (flujo de líquido de $22.6 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y presión de vacío de 800 mbar) con la ecuación (4.5), se obtiene un resultado de $0.87 \cdot 10^{-5}$ y $0.19 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ para los contactores de PDMS y PP respectivamente.

Unos de los factores a tener en cuenta a la hora de decidir trabajar con el líquido por el interior de las fibras o por la carcasa, además de la eficacia de eliminación mínima necesaria, es la caída de presión. A partir de las presiones de entrada y salida de los contactores medidas experimentalmente, se evaluaron las caídas de presión. En la Figura 6.10 se muestran las caídas de presión de ambos contactores respecto al caudal de líquido tratado, con el líquido circulando por el interior de las fibras o por la carcasa.

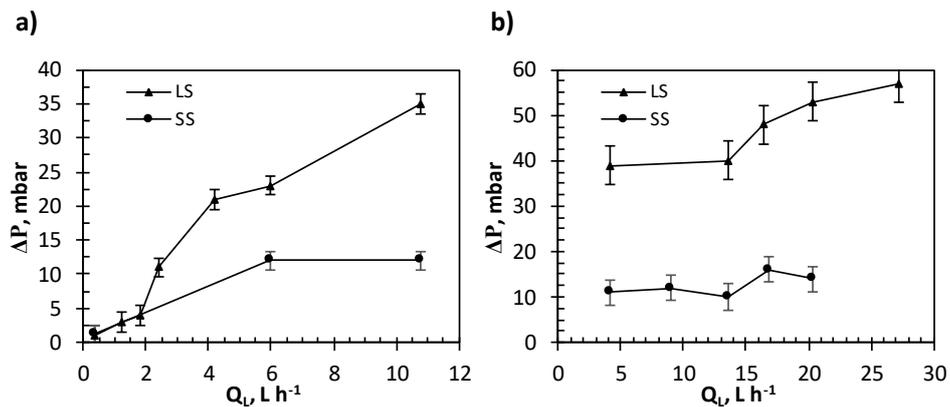


Figura 6.10 Caídas de presión (ΔP) con el líquido circulando por el interior de las fibras (LS) y por la carcasa (SS) respecto al caudal de líquido tratado (Q_L) para el contactor de a) PDMS y b) PP.

Como se puede ver en la Figura 6.10, para ambos contactores, la caída de presión cuando se trabaja con el líquido por el interior de las fibras es mayor, ya que la sección de paso del líquido es menor que por la carcasa. Los resultados son comparables y análogos a los obtenidos en estudios previos con contactores de membrana de fibras huecas (Leiknes y Semmens, 2001; Peng et al., 2008). Este comportamiento suele decantar la preferencia por la configuración con el líquido circulando por la carcasa en operaciones o tratamientos industriales, ya que se minimizan problemas como elevadas caídas de presión, lo cual puede limitar la capacidad de los contactores.

Si comparamos la caída de presión de ambos contactores para un flujo de líquido común de $22.6 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, en la Figura 6.11 podemos observar que en ambas configuraciones, la caída de presión en el contactor de PP es mayor que en el de PDMS, atribuible a la mayor longitud del módulo y a la mayor rugosidad de la membrana de PP.

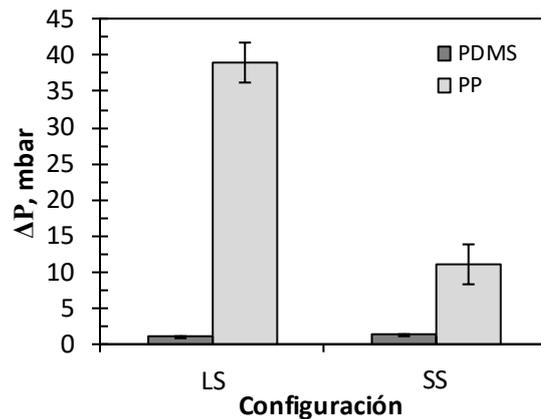


Figura 6.11 Caída de presión (ΔP) para los contactores de PDMS y PP trabajando con el líquido circulando por el interior de las fibras (LS) y por la carcasa (SS) a un flujo de líquido (Q_L/A_i) de $22.6 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

6.2.4 Evaluación de la eficacia de eliminación de dióxido de carbono disuelto en el efluente del reactor anaerobio de lecho fluidizado

Si bien no es el objetivo principal del presente trabajo, de forma simultánea a la eliminación de metano de los efluentes líquidos, en los experimentos de desgasificación se produce también la extracción del otro compuesto presente, el dióxido de carbono, procedente del tratamiento anaerobio. La eficacia de eliminación de dióxido de carbono disuelto en el efluente del reactor EGSB se

representa en la Figura 6.12 respecto a la presión de vacío en los experimentos llevados a cabo con el líquido circulando por el interior de las fibras.

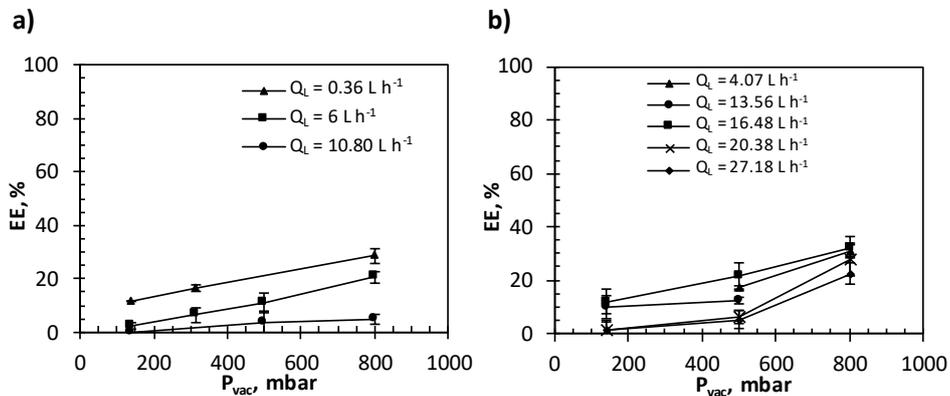


Figura 6.12 Eficacia de eliminación de dióxido de carbono disuelto en el efluente del reactor EGSB (EE) frente a la presión de vacío (P_{vac}) con el líquido circulando por el interior de las fibras (LS) para el contactor de a) PDMS y b) PP.

Como se puede observar, tanto para el contactor de PDMS (Figura 6.12a) como para el contactor de PP (Figura 6.12b), el comportamiento es análogo al observado para la eliminación de metano disuelto: la eficacia de eliminación de dióxido de carbono aumenta con la presión de vacío. En la Figura 6.12 también se observa que al aumentar el caudal de líquido tratado disminuye la eficacia de eliminación, comportamiento similar al observado para el metano disuelto.

Para comparar las eficacias de eliminación de dióxido de carbono con las de metano, en la Figura 6.13 se representa la eficacia de eliminación de metano y dióxido de carbono disuelto respecto a la presión de vacío, para un caudal de líquido tratado de 6 L h^{-1} para el contactor de PDMS (Figura 6.13a) y de 16.48 L h^{-1} para el contactor de PP (Figura 6.13b) con el líquido circulando por el interior de las fibras. Como se observa, la eficacia de eliminación de metano disuelto es superior a la de dióxido de carbono en ambos contactores. Esto puede ser atribuido a la mayor solubilidad del dióxido de carbono, a la alcalinidad del agua, y/o al mayor tamaño de la molécula de dióxido de carbono.

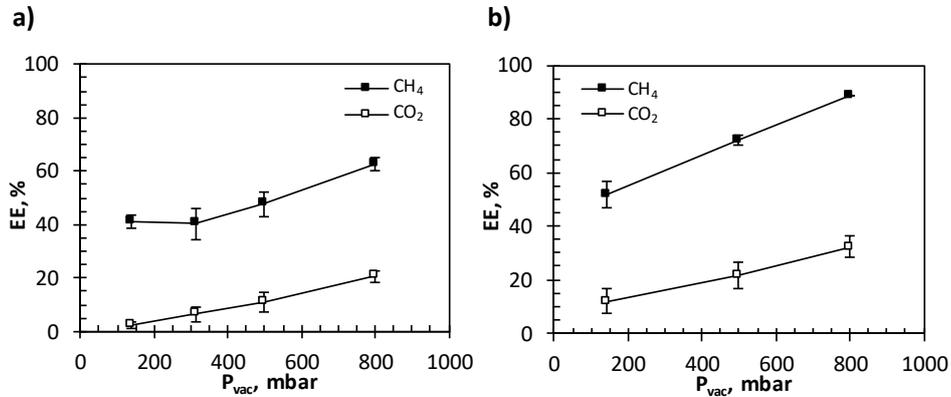


Figura 6.13 Eficacias de eliminación (EE) de metano y dióxido de carbono con el líquido circulando por el interior de las fibras (LS) para el contactor de a) PDMS a un caudal de líquido 6 L h⁻¹ y b) PP a un caudal de líquido de 16.48 L h⁻¹.

6.2.5 Evaluación del aprovechamiento energético

Para determinar el balance energético de la recuperación del metano disuelto en el efluente anaerobio, se va a proceder a realizar una comparación entre la energía recuperada (metano) y la energía consumida por la operación. La energía que consume la operación proviene de la generación del vacío necesario, y del bombeo del fluido a través de los contactores.

El consumo energético del equipo de vacío (W_c , J kg⁻¹) se puede calcular con la ecuación (6.1), correspondiente a un proceso adiabático que se aproxima a los procesos politrópicos que ocurren en este tipo de equipos:

$$W_c = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{R T_a}{M} \left[\left(\frac{P_D}{P_A} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (6.1)$$

donde P_D y P_A son las presiones de descarga (presión atmosférica) y de aspiración (presión de vacío, expresada en presión absoluta), respectivamente, γ es el coeficiente isentrópico de compresión del gas (1.35), R es la constante de la ley de los gases ideales (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), M es el peso molecular del gas (21.06 g mol⁻¹) y T_a es la temperatura de aspiración (298 K). Si se asume un valor habitual de la eficacia del equipo de vacío de 0.65, se puede calcular el consumo energético correspondiente a la generación del vacío.

Para el bombeo del líquido a través de los contactores, la energía consumida (W_b , J kg⁻¹) se puede estimar a partir de la siguiente expresión:

$$W_b = \frac{P_i - P_o}{\rho} + \Sigma F \quad (6.2)$$

donde P_i y P_o son las presiones a la entrada y a la salida de la bomba (Pa), ρ es la densidad del líquido bombeado (1000 kg m^{-3}) y ΣF son las pérdidas energéticas por fricción (estimadas como un 20 % de la energía total consumida por la bomba). En este caso se considera de nuevo una eficacia de la bomba de 0.65.

Se ha determinado tanto la energía eléctrica máxima requerida para la operación de vacío como la producida a partir del metano recuperado considerando una eficacia de conversión eléctrica del metano del 35 % (típica para un proceso de generación eléctrica a partir de biogás), con el contactor de PDMS (Tabla 6.3) y el de PP (Tabla 6.4), trabajando bajo diferentes condiciones de vacío con el líquido circulando por el interior de las fibras (LS) y por la carcasa del módulo (SS). En ambos casos dependen de la presión de vacío, del caudal de líquido tratado y de la eficacia de eliminación conseguida. En la Tabla 6.5, se muestra la energía eléctrica máxima requerida para el bombeo de líquido, asociada al mayor caudal de líquido.

Tabla 6.3 Energía eléctrica máxima producida a partir del metano recuperado y la requerida para la operación a vacío con el contactor de PDMS bajo diferentes presiones de vacío (P_{vac}) y con el líquido circulando por las fibras (LS) o por la carcasa (SS). Q_L : caudal de líquido; EE: eficacia de eliminación.

P_{vac} , mbar	Q_L , $L h^{-1}$	EE, %	Energía eléctrica producida, $kJ m^{-3}$ efluente	Energía eléctrica consumida vacío, $kJ m^{-3}$ efluente
140 (LS)	6.00	41.1	290.62	0.75
500 (LS)	2.40	63.4	485.09	6.14
800 (LS)	6.00	62.6	437.02	14.28
800 (SS)	0.36	62.7	192.00	6.27

Tabla 6.4 Energía eléctrica máxima producida a partir del metano recuperado y requerida para la operación a vacío con el contactor de PP bajo diferentes presiones de vacío (P_{vac}) de vacío y con el líquido circulando por las fibras (LS) o por la carcasa (SS). Q_L : caudal de líquido; EE: eficacia de eliminación.

P_{vac} , mbar	Q_L , L h ⁻¹	EE, %	Energía eléctrica producida, kJ m ⁻³ efluente	Energía eléctrica consumida vacío, kJ m ⁻³ efluente
140 (LS)	4.07	69.4	415.91	1.07
500 (LS)	13.56	75.1	545.89	6.91
800 (LS)	16.48	88.7	706.06	23.07
800 (SS)	9.00	72.5	293.34	9.58

Tabla 6.5 Energía eléctrica máxima requerida para el bombeo de líquido con los contactores de PDMS y PP bajo diferentes presiones de vacío (P_{vac}) y con el líquido circulando por el interior de las fibras (LS) o por la carcasa del contactor (SS). Q_L : caudal de líquido.

PDMS			PP		
P_{vac} , mbar	Q_L , L h ⁻¹	Energía eléctrica consumida bombeo, kJ m ⁻³ efluente	P_{vac} , mbar	Q_L , L h ⁻¹	Energía eléctrica consumida bombeo, kJ m ⁻³ efluente
140 (LS)	10.80	6.46	140 (LS)	27.18	10.52
500 (LS)	10.80	6.46	500 (LS)	27.18	10.52
800 (LS)	10.80	6.46	800 (LS)	27.18	10.52
800 (SS)	10.80	2.22	800 (SS)	20.38	2.95

Como se puede observar, la energía requerida para la operación a vacío supone únicamente entre un 0.3 y un 3.3 % de la energía eléctrica que se puede producir a partir del metano obtenido tanto con el contactor de PDMS como con el de PP (Tablas 6.3 y 6.4). La energía requerida para la operación de bombeo del líquido es siempre inferior a un 2.2 % de la energía obtenida a partir del metano obtenido con el contactor de PDMS (Tablas 6.3 y 6.5) e inferior a un 2.5 % con el contactor de PP (Tablas 6.4 y 6.5). La cantidad de metano recuperado se incrementa con la presión de vacío aplicada y con la eficacia de eliminación de metano disuelto de la membrana.

Para comparar diferentes condiciones operacionales, se ha definido el término *energía recuperada* como la diferencia entre la energía eléctrica obtenida a partir del metano recuperado y la consumida por las operaciones de bombeo de líquido y generación de vacío, por metro cúbico de efluente tratado por el contactor

de membrana. En la Figura 6.14a, se muestra la variación de la energía recuperada por metro cúbico de efluente tratado respecto al caudal de efluente tratado para el contactor de PDMS. Como se puede observar, la energía recuperada es positiva en todos los casos, mostrando un valor máximo de alrededor de 550 kJ m^{-3} efluente para un caudal de líquido de 2.40 L h^{-1} con la configuración del líquido por las fibras (LS) y 800 mbar de presión de vacío. La recuperación del metano disuelto del efluente evitaría las emisiones difusas de dicho gas. Así, en la Figura 6.14b se representan las emisiones difusas de metano anuales que se evitan con el contactor de PDMS expresadas como dióxido de carbono equivalente, que son calculadas teniendo en cuenta un potencial de calentamiento global del metano 28 superior al del dióxido de carbono (IPPC, 2014). Como se observa, las emisiones difusas de metano evitadas son máximas a un caudal de efluente tratado de 6.00 L h^{-1} , con valores máximos de alrededor de $37 \text{ kg CO}_{2\text{eq}} \text{ año}^{-1}$ (correspondientes a 682 kg de $\text{CO}_{2\text{eq}}$ por cada 1000 m^3 de agua tratada) cuando se trabaja a la máxima presión de vacío estudiada (800 mbar).

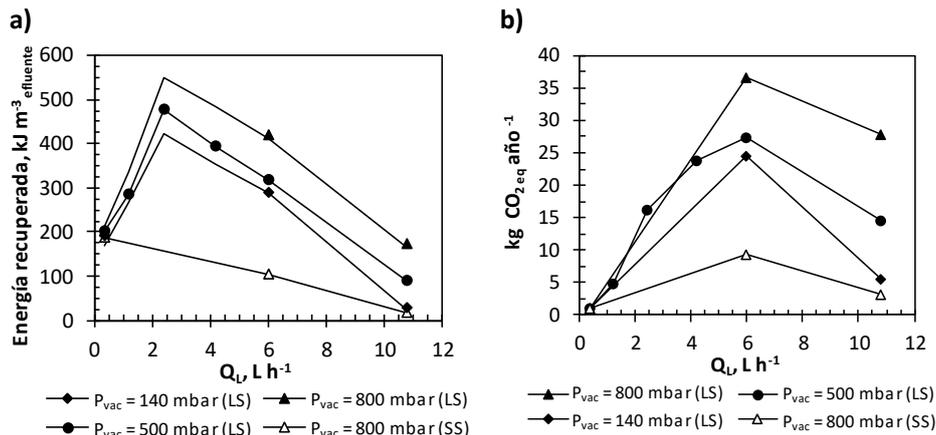


Figura 6.14 a) Energía recuperada por metro cúbico de efluente tratado y **b)** emisiones difusas de metano anuales evitadas expresadas como dióxido de carbono equivalente ($\text{CO}_{2\text{eq}}$) frente al caudal de líquido tratado (Q_L) bajo diferentes condiciones operacionales con el contactor de PDMS. LS: configuración del líquido por las fibras; SS: configuración del líquido por la carcasa.

Para el caudal máximo empleado (10.80 L h^{-1}), la drástica disminución de la eficacia de eliminación de metano, descrita anteriormente, provoca que se produzca una disminución en las emisiones difusas anuales evitadas, contrariamente a lo que cabría esperar (Figura 6.14b).

En las Figuras 6.15a y 6.15b se muestra la variación de la energía recuperada por metro cúbico de efluente tratado respecto al caudal de efluente tratado y las emisiones difusas de metano anuales expresadas como dióxido de carbono equivalente que se evitan con el contactor de PP, respectivamente. Como se observa, la energía recuperada es positiva en todas las condiciones estudiadas, al igual que se mostró para el contactor de PDMS, mostrando en este caso un valor óptimo de alrededor de $600 \text{ kJ m}^{-3}_{\text{efluente}}$ en el intervalo de caudales de líquido entre 5 y 17 L h^{-1} con la configuración del líquido por las fibras (LS) a 800 mbar de presión de vacío. En cuanto a las emisiones difusas de metano evitadas, se observa un máximo de alrededor de $160 \text{ kg CO}_2_{\text{eq}} \text{ año}^{-1}$ ($1128 \text{ kg CO}_2_{\text{eq}}$ por cada 1000 m^3 de agua tratada) trabajando a la máxima presión de vacío (800 mbar) con un caudal de efluente de 16.48 L h^{-1} . La disminución de las emisiones difusas de metano con el caudal de líquido tratado que se observa a caudales intermedios ($16.48 - 20.34 \text{ L h}^{-1}$) cuando el líquido circula por las fibras (configuración LS) es debida a la disminución de eficacia del contactor de PP por el mojado de los poros.

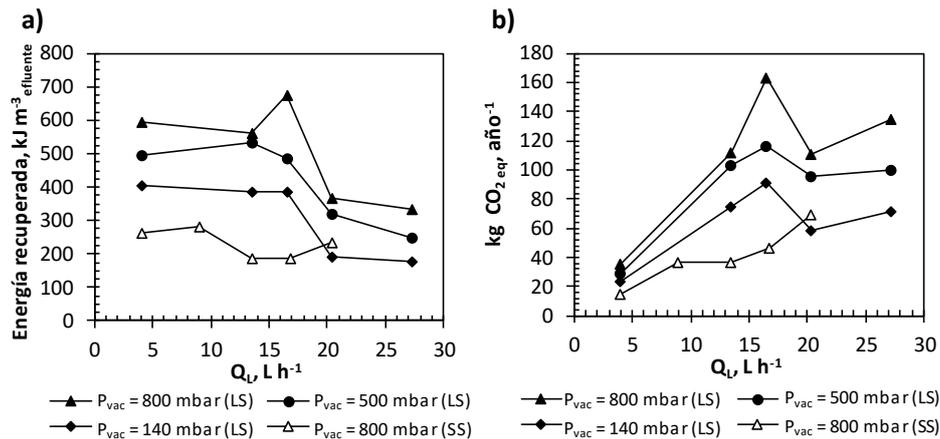


Figura 6.15 a) Energía recuperada por metro cúbico de efluente tratado y **b)** emisiones difusas de metano anuales evitadas expresadas como dióxido de carbono equivalente (CO_2_{eq}) frente al caudal de líquido tratado (Q_L) bajo diferentes condiciones operacionales con el contactor de PP. LS: configuración del líquido por las fibras; SS: configuración del líquido por la carcasa.

Para comparar los dos contactores, en la Figura 6.16a se presenta la energía recuperada por metro cúbico de efluente tratado respecto al flujo de líquido (Q_L/A_i) cuando los contactores operan a 800 mbar de vacío. Como se puede observar, con el líquido por las fibras (LS), la energía recuperada con el contactor de PP es superior a la recuperada por el de PDMS a flujos de líquido inferiores a $90 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, lo que

puede deberse al fenómeno de mojado de los poros que ocurre en el contactor de PP. Sin embargo, con el líquido por la carcasa la energía recuperada es siempre superior con el contactor de PP. Por lo que respecta a las emisiones difusas de metano anuales evitadas expresadas como dióxido de carbono equivalente (CO_2eq) (Figura 6.16b), se observa que con el contactor de PP son superiores que con el contactor de PDMS para un mismo flujo de líquido, trabajando tanto con el líquido por las fibras como por la carcasa.

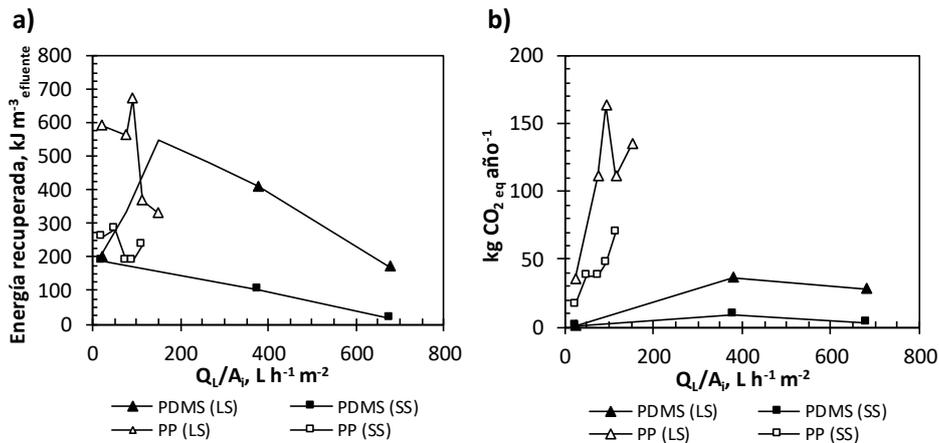


Figura 6.16 a) Energía recuperada por metro cúbico de efluente tratado y **b)** emisiones difusas de metano anuales evitadas expresadas como dióxido de carbono equivalente (CO_2eq) frente al flujo de líquido (Q_L/A_i) a 800 mbar de presión de vacío con los contactores de PDMS y PP con el líquido por las fibras (LS) y por la carcasa (SS).

6.3 CONCLUSIONES

En este capítulo se han presentado los resultados relativos a la operación de vacío de los contactores de membrana de PDMS y PP. Se ha estudiado la eficacia de eliminación del metano disuelto en el efluente del reactor EGSB evaluando el efecto de diferentes parámetros: el caudal de líquido, presión de vacío y configuración de las membranas (líquido circulando por el interior de las fibras o por la carcasa del módulo). Las conclusiones que se extraen de los resultados obtenidos se exponen a continuación.

Durante los experimentos llevados a cabo a vacío se evaluó la concentración de metano disuelto a la salida de la membrana, obteniendo que el estado estacionario para ambos contactores se alcanzó después de 60 minutos de

operación como mínimo. Por tanto, ese tiempo de operación fue fijado para los experimentos que se llevaron a cabo en distintas condiciones operacionales a lo largo de esta tesis doctoral.

Cuando se aumentó la presión de vacío en los contactores de PDMS y PP, la eficacia de eliminación del metano disuelto aumentó, lo que parece indicar que la concentración de metano de la fase líquida en equilibrio con la fase gas no puede considerarse despreciable frente a la concentración de metano en la fase líquida. Al aumentar el caudal de líquido tratado por los contactores se produjo un descenso de la eficacia de eliminación del metano disuelto, ya que disminuye el tiempo de contacto entre ambas fases en el interior del módulo.

Al comparar el funcionamiento de ambos contactores trabajando con el líquido circulando por el interior de las fibras, el contactor de PP mostró una mayor eficacia de eliminación que el de PDMS para condiciones suaves de presión de vacío y caudales de flujo, debido al fenómeno de mojado de los poros que tiene lugar en el contactor de PP cuando trabaja con condiciones de operación más drásticas.

Para ambos contactores, las eficacias de eliminación de metano disuelto con la configuración del líquido por el interior de las fibras (LS) fueron mayores que en la configuración por la carcasa (SS). Esto es debido a que cuando el líquido fluye por la carcasa de los módulos la velocidad del líquido es menor, y, además, se puede producir un fenómeno de canalización o bypass que impide un funcionamiento eficaz de los contactores. Sin embargo, en aplicaciones industriales se prefiere trabajar con el líquido por la carcasa debido a las altas caídas de presión de la configuración del líquido por el interior de las fibras.

La eficacia de eliminación del dióxido de carbono disuelto resultó ser inferior a la eficacia de recuperación de metano disuelto. El comportamiento de los contactores con respecto a la eliminación de dióxido de carbono fue similar al obtenido para la eliminación de metano disuelto.

Desde el punto de vista energético del proceso, se evaluó la energía recuperada a partir del metano extraído del efluente anaerobio con los contactores de membrana cuando operan a vacío a escala de laboratorio, considerando la energía invertida en los procesos de bombeo de líquido y generación de vacío. Se observó que tanto para el contactor de PDMS como el de PP, la energía recuperada fue positiva en todas las condiciones de vacío ensayadas, lo que pone de manifiesto la sostenibilidad energética del proceso. Además, tras una evaluación de las emisiones difusas de metano que se evitan con los contactores de membrana, expresadas como dióxido de carbono equivalente, se estimaron unas emisiones

máximas evitadas de 37 kg CO_{2eq} año⁻¹ para el contactor de PDMS (683 kg CO_{2eq} por cada 1000 m³ de agua tratada) y de 160 kg CO_{2eq} año⁻¹ para el de PP (1128 kg CO_{2eq} por cada 1000 m³ de agua tratada).

En las condiciones experimentales estudiadas, las máximas eficacias de eliminación del metano disuelto conseguidas con los contactores de PDMS y PP trabajando a vacío fueron de un 77.2 % y un 93.3 % respectivamente, lo que muestra la viabilidad de la recuperación del metano disuelto utilizando la tecnología de los contactores de membrana.

7 ESTUDIO DE LA OPERACIÓN DE LOS CONTACTORES DE MEMBRANA CON UN GAS DE ARRASTRE

Parte de este capítulo se ha publicado en:

Henares, M., Izquierdo, M., Peña-roja, J.M. y Martínez-Soria, V. (2016). Comparative study of degassing membrane modules for the removal of methane from Expanded Granular Sludge Bed anaerobic reactor effluent. *Separation and Purification Technology*, 170, 22-29.

En el Capítulo 6 se presentaron los resultados de la operación a vacío de los contactores de PP y PDMS. Como ya se señaló en dicho capítulo, los contactores de desgasificación de membrana pueden operar bien aplicando una presión de vacío o bien haciendo pasar un gas de arrastre en uno de los lados de la membrana. La operación con un gas de arrastre supone la alternativa más económica energéticamente en la operación industrial cuando no se desea la reutilización del gas recuperado. La extracción de un gas disuelto en una corriente líquida utilizando un gas de arrastre es ampliamente utilizada en diferentes sectores. Vladislavljevic (1999) y Rahbari-Sisakht et al. (2013) estudiaron la eliminación de oxígeno disuelto y dióxido de carbono respectivamente para la producción de agua ultrapura, utilizando contactores de membrana con nitrógeno como gas de arrastre. Rahim et al. (2014) estudiaron la desorción de dióxido de carbono de varios disolventes utilizando un contactor de membrana de fibras huecas de fluoruro de polivinilideno con nitrógeno. Además, Cookney et al. (2012, 2016) estudiaron la eliminación de metano disuelto en efluentes anaerobios con contactores de membrana de fibras huecas también con nitrógeno como gas de arrastre.

En este capítulo, se muestran los resultados obtenidos en la evaluación de la eficacia de eliminación de los contactores de membrana de PDMS y PP operando con nitrógeno como gas de arrastre. Para ello se va a evaluar, tal y como se hizo con la operación a vacío, el efecto de diferentes parámetros en la eficacia de eliminación, como el caudal de líquido, caudal de nitrógeno aplicado o configuración de las membranas (con el líquido circulando por el interior de las fibras o por la carcasa del módulo). Las técnicas analíticas que se llevaron a cabo para determinar la concentración de metano disuelto en el efluente del reactor y el cálculo de la eficacia de eliminación, así como el montaje experimental fueron descritos en el capítulo 4 de Materiales y Métodos.

7.1 PLAN DE TRABAJO

A continuación se describe el plan de trabajo seguido para la evaluación de la eficacia de eliminación de metano disuelto en el efluente del reactor EGSB con las membranas de PDMS y PP, operando con nitrógeno como gas de arrastre. La eficacia de eliminación se evaluó considerando el efecto que tiene sobre ella el caudal de nitrógeno aplicado, el caudal de líquido tratado por los módulos y la configuración de los contactores de membrana (con el líquido circulando por el interior de las fibras o por la carcasa del módulo).

Los experimentos planificados se realizaron para la determinación de:

- El efecto del caudal de nitrógeno y del caudal de líquido en la recuperación de metano.
- La configuración del líquido a través de los módulos de membrana más adecuada (LS o SS).
- La eliminación simultánea del dióxido de carbono disuelto durante la operación.

Las condiciones experimentales de los ensayos realizados se muestran en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1 Condiciones experimentales de los ensayos de la operación con nitrógeno como gas de arrastre de los contactores de membrana de PDMS y PP. Q_{N_2} : Caudal de nitrógeno; Q_L : caudal de líquido; Q_L/A_i : flujo de líquido; v_L : velocidad de líquido.

PDMS					PP				
Q_{N_2} , L h ⁻¹	Q_{N_2}/A_i , L h ⁻¹ m ⁻²	Q_L , L h ⁻¹	Q_L/A_i , L h ⁻¹ m ⁻²	v_L , m s ⁻¹	Q_{N_2} , L h ⁻¹	Q_{N_2}/A_i , L h ⁻¹ m ⁻²	Q_L , L h ⁻¹	Q_L/A_i , L h ⁻¹ m ⁻²	v_L , m s ⁻¹
Líquido por fibras (LS)					Líquido por fibras (LS)				
0.1	10	0.36	22.6	0.011	26	140	4.07	22.6	0.013
		1.80	113.2	0.055			12.00	66.7	0.038
		6.00	377.4	0.184			20.38	113.2	0.065
2.7	170	0.36	22.6	0.011	80	440	27.18	150.9	0.086
		1.80	113.2	0.055			4.07	22.6	0.013
		6.00	377.4	0.184			12.00	66.7	0.038
12	750	1.80	113.2	0.055	800	4440	20.38	113.2	0.065
		27	1700	0.36			22.6	0.011	27.18
		1.80	113.2	0.055			4.07	22.6	0.013
		6.00	377.4	0.184			12.00	66.7	0.038
							20.38	113.2	0.065
							27.18	150.9	0.086
Líquido por carcasa (SS)					Líquido por carcasa (SS)				
2.7	170	0.36	22.6	0.001	26	140	4.07	22.6	0.003
		6.00	377.4	0.009			20.38	113.2	0.017
27	1700	0.36	22.6	0.001	80	440	4.07	22.6	0.003
		6.00	377.4	0.009			20.38	113.2	0.017
					800	4440	4.07	22.6	0.003
							20.38	113.2	0.017

Para evaluar el efecto del caudal de nitrógeno y el caudal de líquido tratado en la eficacia de eliminación de metano disuelto, se llevaron a cabo experimentos

trabajando tanto en la configuración en la que el líquido circula por el interior de las fibras (LS) como por la carcasa de los contactores (SS). En estos experimentos, el tiempo de operación de los contactores se fijó en 60 minutos a partir de la determinación del estado estacionario (véase apartado 6.2.1). El caudal de líquido tratado fue modificado teniendo en cuenta los valores mínimos y máximos de operación para cada membrana recomendados por los fabricantes (LiquiCel, 2016b; PermSelect, 2016a). Por otro lado, el caudal de nitrógeno aplicado se fijó en un rango de entre 2.7 y 27 L h⁻¹ para el contactor de PDMS y de entre 26 y 800 L h⁻¹ para el contactor de PP, teniendo en cuenta los caudales de gas mínimos y máximos recomendados en las especificaciones técnicas de ambos contactores.

Para evaluar la influencia de la configuración del contactor de membrana, se diseñaron experimentos con caudales de nitrógeno de 2.7 y 27 L h⁻¹ para el contactor de PDMS y de 26, 80 y 800 L h⁻¹ para el contactor de PP, manteniendo los caudales de líquido tratado en el intervalo 0.36 - 6.00 L h⁻¹ y 4.07 - 20.38 L h⁻¹ para el módulo de PDMS y de PP respectivamente, con el líquido fluyendo a través de las fibras o de la carcasa.

Además de evaluar la recuperación del metano disuelto en el efluente del reactor EGSB, también se evaluó la eliminación simultánea del dióxido de carbono disuelto durante la operación con nitrógeno como gas de arrastre con ambos sistemas de contactores de membrana.

Para comparar la operación de los contactores de membrana de PDMS y PP a vacío y con un gas de arrastre, se recopilamos los experimentos a vacío (Tabla 6.1 del Capítulo 6) y con nitrógeno como gas de arrastre (Tabla 7.1) cuando el líquido circula por el interior de las fibras (LS), en condiciones comparables. Esta recopilación se muestra en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2 Recopilación de experimentos llevados a cabo en condiciones de vacío y con nitrógeno como gas de arrastre con el líquido por el interior de las fibras (LS) en condiciones comparables. P_{vac} : presión de vacío; Q_{N_2} : caudal de nitrógeno; Q_L : caudal de líquido; Q_L/A_i : flujo de líquido.

PDMS					PP				
P_{vac} , mbar	Q_{N_2} , $L h^{-1}$	Q_{N_2}/A_i , $L h^{-1} m^{-2}$	Q_L , $L h^{-1}$	Q_L/A_i , $L h^{-1} m^{-2}$	P_{vac} , mbar	Q_{N_2} , $L h^{-1}$	Q_{N_2}/A_i , $L h^{-1} m^{-2}$	Q_L , $L h^{-1}$	Q_L/A_i , $L h^{-1} m^{-2}$
140	-	-	0.36	22.6	140	-	-	4.07	22.6
			6.00	377.4				20.38	113.2
500	-	-	0.36	22.6	500	-	-	4.07	22.6
			6.00	377.4				20.38	113.2
800	-	-	0.36	22.6	800	-	-	4.07	22.6
			6.00	377.4				20.38	113.2
-	2.7	170	0.36	22.6	-	80	440	4.07	22.6
			6.00	377.4				20.38	113.2
-	27	1700	0.36	22.6	-	800	4440	4.07	22.6
			6.00	377.4				20.38	113.2

7.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.2.1 Evaluación de la influencia de las variables de operación en la eficacia de eliminación

7.2.1.1 Influencia del caudal de nitrógeno

En la Figura 7.1 se representa la eficacia de eliminación del metano disuelto en el efluente del reactor EGSB con respecto al caudal de nitrógeno aplicado en el lado de la carcasa para el contactor de PDMS (Figura 7.1a) y el contactor de PP (Figura 7.1b), para diferentes caudales de líquido tratado cuando éste circula por el interior de las fibras (LS).

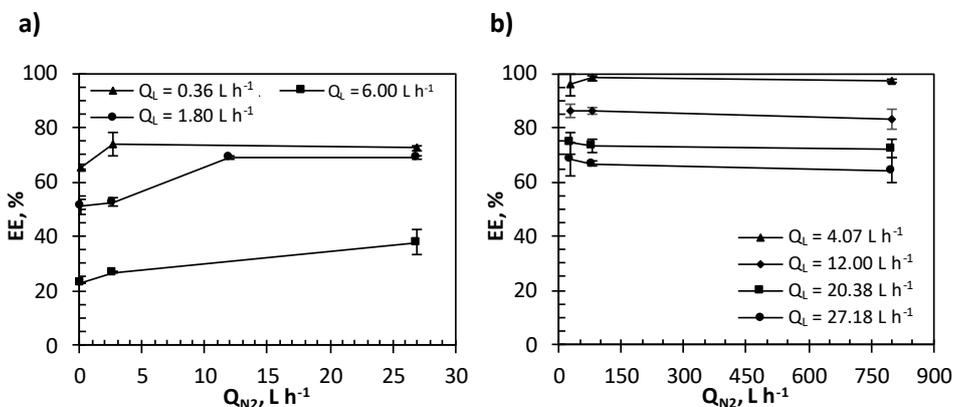


Figura 7.1 Eficacia de eliminación de metano disuelto en el efluente del reactor EGSB (EE) frente al caudal de nitrógeno (Q_{N_2}) para diferentes caudales de líquido tratados (Q_L) con el líquido por el interior de las fibras (LS), para el contactor de a) PDMS y b) PP.

Como se puede observar, para ambos contactores, a bajos caudales de nitrógeno, la eficacia de eliminación aumenta ligeramente con el incremento del caudal de nitrógeno, siendo esta tendencia más evidente en el contactor de PDMS. Sin embargo, a caudales elevados de nitrógeno, la eficacia de eliminación se mantiene prácticamente constante ante el aumento de caudal de gas. Para el caso del contactor de PDMS, el valor de caudal de nitrógeno a partir del cual no se observa variación de la eficacia de eliminación depende del caudal de líquido tratado. Así, podemos observar en la Figura 7.1a que la eficacia de eliminación aumenta cuando se incrementa el caudal de nitrógeno a caudales de líquido más elevados (1.8 - 6 L h⁻¹). Sin embargo, en el caso del contactor de PP (Figura 7.1b), este comportamiento no se observa. La escasa influencia del aumento de las condiciones hidrodinámicas del gas en la eficacia de eliminación ha sido observada por Cookney et al. (2012, 2016). Este comportamiento puede deberse a una resistencia a la transferencia de materia casi despreciable en la fase gas y/o a una baja presión parcial del metano en el gas de arrastre (Tan et al., 2005).

Para comparar el funcionamiento de ambos módulos, se utiliza un valor común de flujo de líquido (Q_L/A_i), establecido como parámetro comparativo entre ambos módulos. En la Figura 7.2 se representa para ambos contactores la eficacia de eliminación de metano disuelto respecto al flujo de nitrógeno (Q_{N_2}/A_i) aplicado (al igual que el flujo de líquido, se escoge como parámetro comparativo entre ambos módulos), a un flujo de líquido de 22.64 L h⁻¹ m⁻² (Figura 7.2a) y a 113.21 L h⁻¹ m⁻² (Figura 7.2b), con el líquido circulando por el interior de las fibras (LS). Como se puede observar, para los dos flujos de líquido estudiados, el contactor de PP alcanza

una eficacia de eliminación superior que el contactor de PDMS, siendo esta diferencia más pronunciada en el caso del menor flujo de líquido ($22.64 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$). Por tanto, con el contactor de PP se obtienen eficacias de eliminación superiores a las obtenidas con el de PDMS, de manera análoga a cuando trabajan bajo presión de vacío. Este comportamiento puede deberse a la menor resistencia a la transferencia de materia que presenta el PP, al tratarse de una membrana microporosa, tal y como se discutió en el apartado 6.2.2.1.

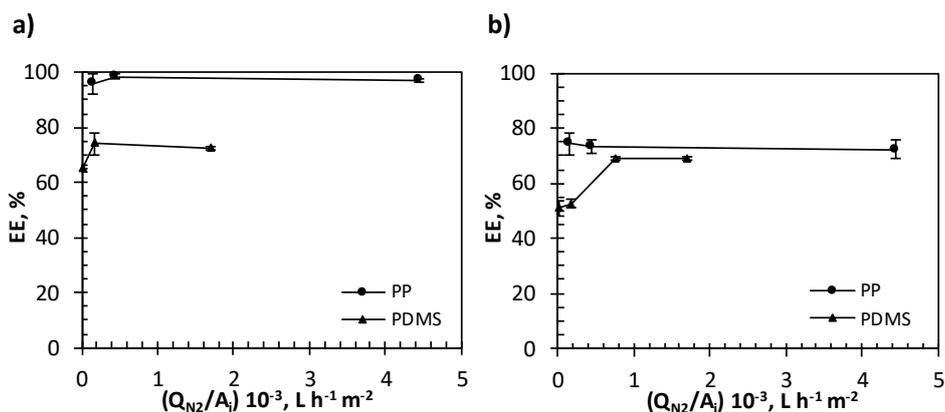


Figura 7.2 Eficacia de eliminación de metano disuelto en el efluente del reactor EGSB (EE) frente al caudal de nitrógeno aplicado (Q_{N_2}) para los contactores de PDMS y de PP, con el líquido por el interior de las fibras, a un flujo de líquido de a) $22.64 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y b) $113.21 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

7.2.1.2 Influencia del caudal de líquido tratado

En la Figura 7.3 se representa la eficacia de eliminación del metano disuelto con respecto al caudal de líquido tratado en el interior de las fibras para el contactor de PDMS (Figura 7.3a) y el de PP (Figura 7.3b), para diferentes caudales de nitrógeno aplicados en la carcasa de los módulos. Para ambos módulos, la eficacia de eliminación del metano disminuye al aumentar el caudal de líquido tratado por la membrana, siguiendo el mismo comportamiento que en el caso de la operación a vacío, como resultado de un descenso del tiempo de residencia del líquido con el incremento del caudal. En este caso, a diferencia de la operación a vacío, en el contactor de PP no parece observarse el fenómeno de disminución brusca de la eficacia con el aumento del caudal/presión transmembrana atribuido al mojado del poro, asociado probablemente a una presión superior en el lado del gas de arrastre que impide que se alcance la presión transmembrana crítica. Por otro lado, se puede observar el casi imperceptible efecto del caudal de nitrógeno en la eficacia de eliminación, apuntado anteriormente, especialmente para el contactor de PP.

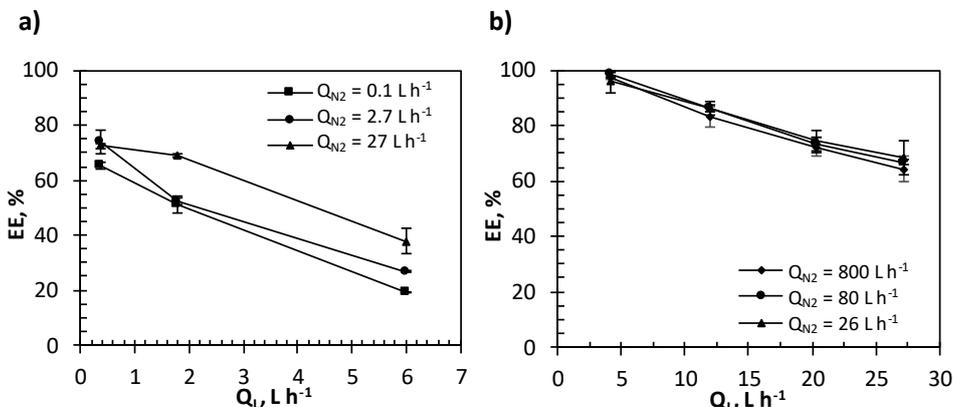


Figura 7.3 Eficacia de eliminación de metano disuelto en el efluente del reactor EGSB (EE) frente al caudal de líquido tratado (Q_L) por el interior de las fibras (LS) para diferentes caudales de nitrógeno aplicados (Q_{N_2}) para el contactor de a) PDMS y b) PP.

Para poder comparar ambos contactores, en la Figura 7.4 se representa la eficacia de eliminación de metano disuelto frente al flujo de líquido por el interior de las fibras cuando un flujo de nitrógeno similar es aplicado en ambos contactores: $170 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para el contactor de PDMS y $140 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para el contactor de PP. Como se observa, el contactor de PP muestra una eficacia de eliminación superior al contactor de PDMS para el rango de flujos de líquido en el que se operaron los contactores.

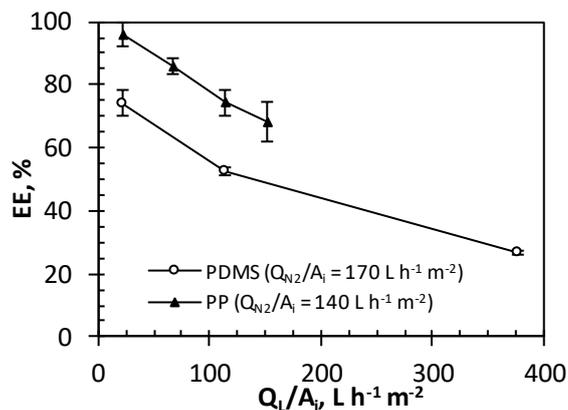


Figura 7.4 Eficacia de eliminación de metano disuelto en el efluente del reactor EGSB (EE) frente al flujo de líquido (Q_L/A_i), con el líquido circulando por el interior de las fibras, con flujos de nitrógeno (Q_{N_2}/A_i) de $170 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y $140 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para el contactor de PDMS y PP, respectivamente.

La concentración de metano en la fase gas (C_G), se midió experimentalmente por cromatografía gaseosa, de igual forma que en la operación a vacío. A partir de C_G , y aplicando la ley de Henry, se calculó el valor de la concentración de metano disuelto en la fase líquida en equilibrio con la fase gas (C_L^*). La influencia del caudal de nitrógeno sobre C_L^* fue poco significativa, asumiéndose un valor de C_L^* promedio para el contactor de PDMS, independientemente de las condiciones experimentales. Para el contactor de PP, la concentración de metano en el gas (C_G) se encontró por debajo del límite de detección. Tal y como se puede observar en la Tabla 7.3, los valores de C_L^* son considerablemente inferiores a los valores de concentración de metano a la salida de los contactores (C_{L2}). Por tanto, para el cálculo de los coeficientes de transferencia de materia en la operación con nitrógeno como gas de arrastre, se pudo utilizar el balance de materia a la fase líquida simplificado admitiendo esta característica (ecuación (4.6)).

Tabla 7.3 Valores promedio de las concentraciones de metano en la fase gas (C_G), en la fase líquida en equilibrio con la fase gas (C_L^*) y en el seno de la fase líquida a la salida de los contactores de membrana (C_{L2}) en la operación con nitrógeno como gas de arrastre. l.d.: límite de detección.

	PDMS	PP
$C_G, \text{mg L}^{-1}$	10.6	< l.d.
$C_L^*, \text{mg L}^{-1}$	0.36	-
$C_{L2}, \text{mg L}^{-1}$	3.26 – 22.63	0.48 – 15.98

En la Figura 7.5 se comparan los coeficientes globales experimentales de transferencia de materia referidos a la fase líquida ($K_{L, \text{exp}}$) de ambos contactores a un flujo de nitrógeno de $170 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para el contactor de PDMS y $140 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para el contactor de PP. En ambos casos, el coeficiente global de transferencia de materia aumentó al incrementar el flujo de líquido tratado. El coeficiente global experimental de transferencia de materia es mayor para el contactor de PP para las mismas condiciones de flujo de líquido y de nitrógeno, lo que concuerda con los resultados obtenidos para la mejor eficacia de eliminación del contactor de PP (Figura 7.4).

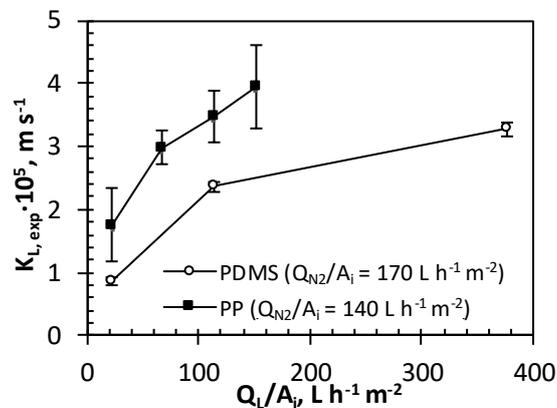


Figura 7.5 Coeficiente global experimental de transferencia de materia referido a la fase líquida ($K_{L,exp}$) frente al flujo de líquido (Q_L/A_i) con el líquido por el interior de las fibras, con flujos de nitrógeno (Q_{N_2}/A_i) de $170 L h^{-1} m^{-2}$ y $140 L h^{-1} m^{-2}$ para los contactores de PDMS y PP respectivamente.

7.2.2 Influencia de la configuración de los contactores en la eficacia de eliminación

En la Figura 7.6 se representa la eficacia de eliminación del metano disuelto frente al caudal de líquido para la operación con el líquido circulado por el interior de las fibras y por la carcasa del módulo con caudales de nitrógeno de 27 y $800 L h^{-1}$ para el contactor de PDMS (Figura 7.6a) y PP (Figura 7.6b), respectivamente. Como se observa, para ambos contactores, la configuración en la que el líquido circulaba por el interior de las fibras tuvo una mayor eficacia de eliminación que cuando circulaba por la carcasa. Este comportamiento puede ser debido a una baja velocidad del líquido por la carcasa. Además, como ya se señaló en la operación a vacío, este comportamiento también puede ser debido a un fenómeno de canalización o *bypass*. Para el contactor de PDMS, en la configuración con el líquido por la carcasa, la eficacia de eliminación se mantuvo prácticamente constante respecto al caudal de líquido. Esto puede ser debido a una compensación, sobre la eficacia de eliminación, entre el aumento de caudal de líquido (menor tiempo de contacto entre fases y, por tanto, menor eficacia de eliminación) y aumento de la turbulencia (mayor transferencia de materia y, por tanto, mayor eficacia de eliminación).

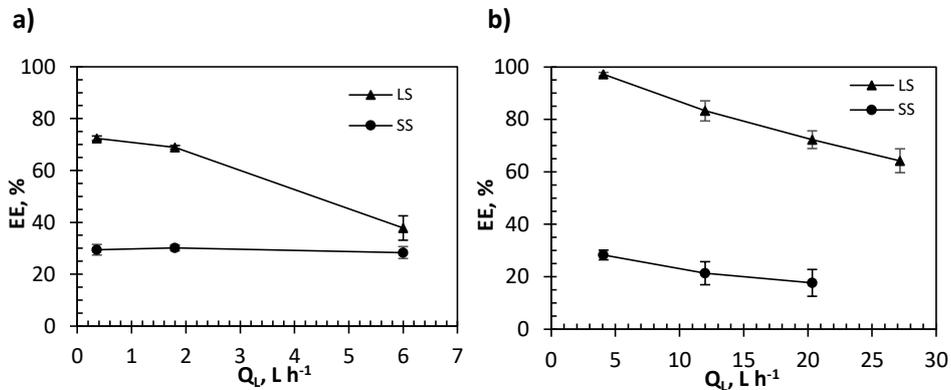


Figura 7.6 Eficacia de eliminación de metano disuelto en el efluente del reactor EGSB (EE) frente a caudal de líquido (Q_L) para el contactor de a) PDMS con un caudal de nitrógeno de 27 L h^{-1} y b) PP con un caudal de nitrógeno de 800 L h^{-1} .

En la Figura 7.7 se presenta una comparación de los contactores de PDMS y PP cuando trabajan a un mismo flujo de líquido de $22.6 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, en las configuraciones con el líquido por el interior de las fibras y por la carcasa, con flujos de nitrógeno similares, de $170 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para el contactor de PDMS y de $140 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para el contactor de PP. Como se observa, cuando se trabaja con el líquido por el interior de las fibras, el contactor de PP muestra una mayor eficacia de eliminación que el de PDMS, tal y como ya se observó anteriormente (Figura 7.2). Sin embargo, cuando los contactores trabajan con el líquido por la carcasa, el contactor de PDMS presenta una mayor eficacia de eliminación que el de PP. Este comportamiento ya observado anteriormente se ha atribuido a la diferente fracción de empaquetamiento que muestran ambos contactores como ya se puso de manifiesto en la operación a vacío. La menor fracción de empaquetamiento del contactor de PDMS favorece la transferencia de materia cuando se opera con el líquido circulando por la carcasa.

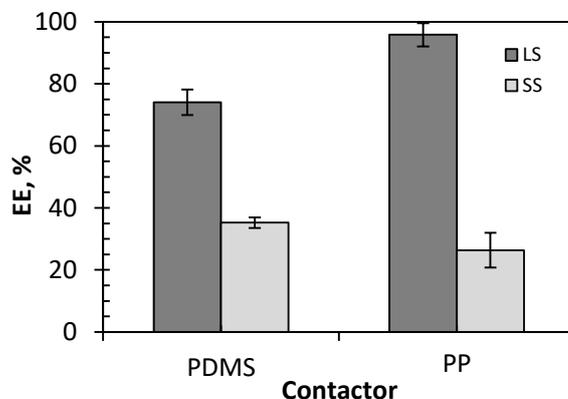


Figura 7.7 Comparación de la eficacia de eliminación de los contactores de PDMS y PP trabajando con el líquido por el interior de las fibras y por la carcasa, a un flujo de líquido de $22.6 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y con un flujo de nitrógeno de $170 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para el contactor de PDMS y de $140 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para el contactor de PP.

7.2.3 Evaluación de la eficacia de eliminación de dióxido de carbono disuelto en el efluente del reactor anaerobio de lecho fluidizado

La eficacia de eliminación de dióxido de carbono disuelto en el efluente del reactor EGSB se representa en la Figura 7.8 respecto al caudal de nitrógeno en los experimentos llevados a cabo en configuración con el líquido por el interior de las fibras. Tanto para el contactor de PDMS (Figura 7.8a) como para el contactor de PP (Figura 7.8b), el comportamiento es análogo al observado para la eliminación de metano disuelto y discutido en el apartado 7.2.1. Para ambos contactores, a bajos caudales de nitrógeno, la eficacia de eliminación aumenta con el incremento del caudal de nitrógeno. Sin embargo, a caudales elevados de nitrógeno, se puede observar que el incremento de éste no influye significativamente en la eficacia de eliminación. En la Figura 7.8 también se observa que al aumentar el caudal de líquido tratado, disminuye la eficacia de eliminación, comportamiento similar al observado para el metano disuelto (apartado 7.2.1.2).

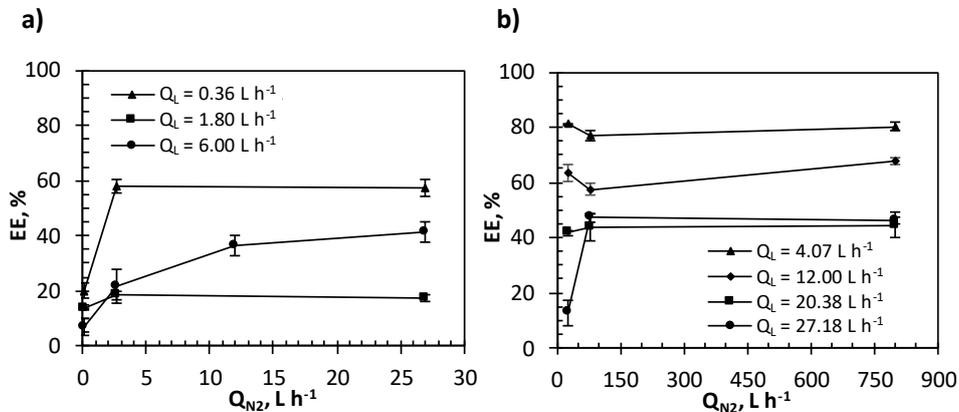


Figura 7.8 Eficacia de eliminación de dióxido de carbono disuelto en el efluente del reactor EGSB (EE) frente al caudal de nitrógeno (Q_{N_2}) y en la configuración con el líquido por el interior de las fibras (LS) para el contactor de a) PDMS y b) PP.

En la Figura 7.9 se compara la eficacia de eliminación de metano y dióxido de carbono disueltos respecto al caudal de nitrógeno, con el líquido circulando por el interior de las fibras, para un caudal de líquido tratado de 0.36 L h^{-1} para el contactor de PDMS (Figura 7.9a) y de 20.38 L h^{-1} para el contactor de PP (Figura 7.9b). La eficacia de eliminación de metano disuelto también fue superior a la de dióxido de carbono en ambos contactores, tal y como se comentó en el apartado anterior.

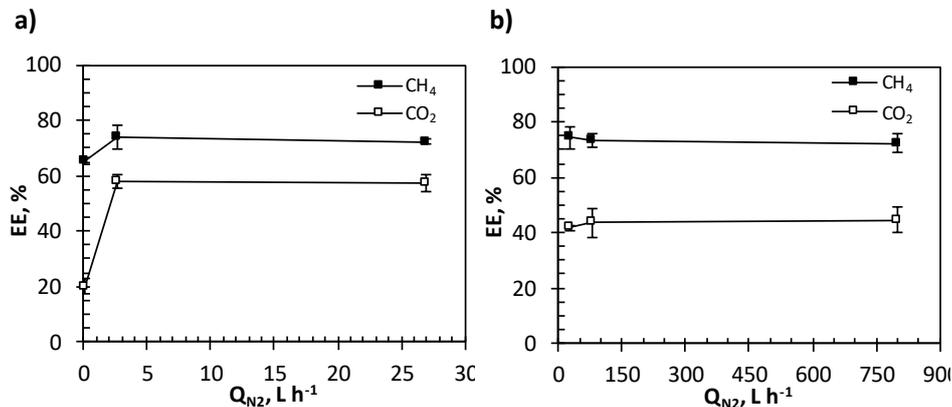


Figura 7.9 Eficacias de eliminación (EE) de metano y dióxido de carbono respecto al caudal de nitrógeno, con el líquido circulando por el interior de las fibras (LS) para el contactor de a) PDMS a un caudal de líquido 0.36 L h^{-1} y b) PP a un caudal de líquido de 20.38 L h^{-1} .

7.2.4 Comparación de la operación de los contactores de membrana a vacío y con gas de arrastre

En la Figura 7.10 se compara la eficacia de eliminación respecto al flujo de líquido para los contactores de PDMS (Figura 7.10a) y de PP (Figura 7.10b) bajo varias condiciones de presión de vacío y caudales de nitrógeno. Así, para el contactor de PDMS se observa que las operaciones a vacío y con nitrógeno como gas de arrastre producen eficacias de eliminación de metano disuelto muy parecidas cuando el caudal de líquido tratado es bajo. Sin embargo, cuando el caudal de líquido aumenta, la diferencia entre las eficacias de eliminación trabajando en ambos modos de operación es más importante, obteniéndose una mayor eficacia de eliminación con la operación a vacío, incluso con un vacío tan bajo como 140 mbar. Estos resultados parecen indicar que el aumento de presión en el lado del líquido debido al aumento del caudal tiene una mayor influencia en la eficacia de eliminación en los experimentos de gas de arrastre. Por el contrario, con el contactor de PP se obtienen eficacias de eliminación superiores cuando se trabaja con nitrógeno como gas de arrastre, tanto a caudales de líquido bajos como elevados. La diferente eficacia entre ambos modos de operación es más significativa al flujo de líquido elevado ($113.2 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$), probablemente debido a la aparición de mojado de los poros en la operación a vacío.

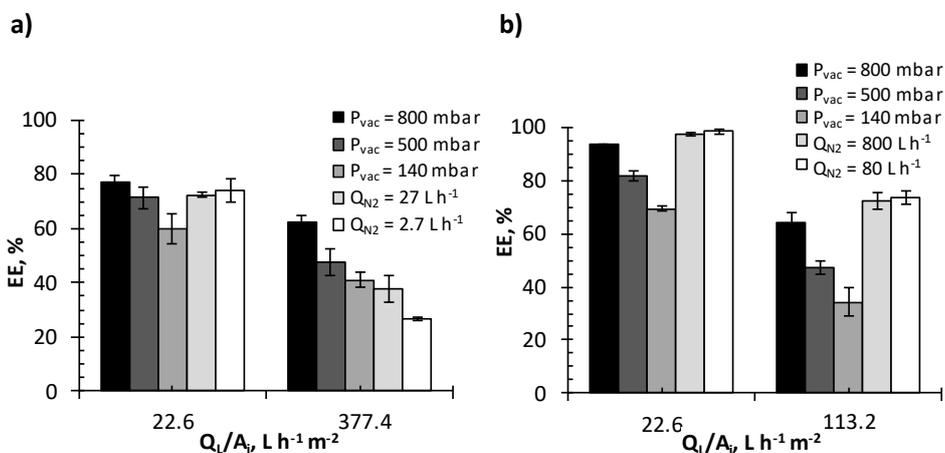


Figura 7.10 Comparación de la eficacia de eliminación (EE) respecto al caudal de líquido tratado (Q_l) cuando éste circula por el interior de las fibras (LS) para diferentes condiciones de vacío (P_{vac}) y caudales de nitrógeno (Q_{N_2}) con el contactor de a) PDMS y b) PP.

7.3 CONCLUSIONES

En este capítulo se han presentado los resultados relativos a la operación con nitrógeno como gas de arrastre de los contactores de membrana de PDMS y PP. Se ha estudiado la eficacia de eliminación del metano disuelto en el efluente del reactor EGSB evaluando el efecto de diferentes parámetros: el caudal de líquido, el caudal de nitrógeno utilizado y la configuración de las membranas (líquido circulando por el interior de las fibras o por la carcasa del módulo). Asimismo, se realizó una comparación de los modos de operación a vacío y con nitrógeno como gas de arrastre en ambos contactores. Las conclusiones que se extraen de los resultados obtenidos se exponen a continuación.

En los experimentos llevados a cabo a bajos caudales de nitrógeno, la eficacia de eliminación del metano disuelto en el reactor EGSB aumentó ligeramente cuando se incrementó el caudal de gas, siendo este comportamiento más apreciable en el contactor de PDMS. Sin embargo, a caudales elevados de nitrógeno, se pudo observar que el incremento de éste no influía significativamente en la eficacia de eliminación. Este comportamiento puede deberse a una resistencia a la transferencia de materia casi despreciable en la fase gas y/o a una baja presión parcial del metano en la fase gas.

Cuando se analizó la eficacia de eliminación respecto al caudal de líquido que circulaba por el contactor de PP, al contrario que en la operación a vacío, no se observó una disminución de la eficacia de eliminación con el aumento de caudal de líquido, atribuida al fenómeno de mojado de los poros. Este diferente comportamiento en la operación con gas de arrastre puede deberse a una menor presión transmembrana al trabajar con un gas en el lado del permeado, impidiendo alcanzarse la presión crítica.

Al comparar las operaciones a vacío y con nitrógeno como gas de arrastre con el contactor de PDMS, a caudales de líquido bajos se obtuvieron eficacias de eliminación similares con ambos modos de operación. Sin embargo, al aumentar el caudal de líquido, se obtuvieron eficacias de eliminación superiores con la operación a vacío. Con el contactor de PP, se obtuvieron eficacias de eliminación superiores con la operación con nitrógeno como gas de arrastre, especialmente a caudales elevados, ya que el efecto del mojado de los poros en la operación a vacío se hace evidente y la eficacia de eliminación sufre un descenso brusco.

En las condiciones de operación estudiadas en este capítulo y operando con nitrógeno como gas de arrastre, se alcanzaron eficacias de eliminación del metano

disuelto de un 74 % y un 98.5 % con los contactores de PDMS y PP, respectivamente, valores máximos similares a los obtenidos en la operación a vacío.

8 TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LOS CONTACTORES DE MEMBRANA

Parte de este capítulo se ha publicado en:

Henares, M., Izquierdo, M., Peña-roja, J.M. y Martínez-Soria, V. (2016). Comparative study of degassing membrane modules for the removal of methane from Expanded Granular Sludge Bed anaerobic reactor effluent. *Separation and Purification Technology*, 170, 22-29.

El estudio de la transferencia de materia en los contactores de membrana es importante para el correcto dimensionado y el funcionamiento de los mismos. Para la eliminación de gases disueltos, tradicionalmente se han utilizado operaciones de contacto como torres o columnas de relleno (Mandowara y Bhattacharya, 2009). En la mayoría de estas operaciones el diseño se centra en la maximización de la transferencia de materia mediante la creación de un área interfacial lo más grande posible. Aunque estos procesos convencionales de contacto entre fases se siguen utilizando actualmente, sufren limitaciones como la formación de emulsiones o de espumas, sobrecargas, inundaciones, etc. En los últimos años, la demanda de nuevas tecnologías o alternativas a estos procesos convencionales ha aumentado, en particular para la eliminación de gases disueltos en líquidos en bajas concentraciones. Con la aparición de los contactores de membrana de fibras huecas, gran parte de los problemas asociados a los contactores tradicionales pueden ser superados, ya que los contactores de membrana se basan en un contacto no dispersivo a través de la membrana del módulo.

El contactor de membrana además ofrece un área interfacial sustancialmente mayor que el contactor convencional entre las fases implicadas en el proceso (unas 100 veces mayor), para así conseguir una mayor transferencia de materia (Wickramasinghe et al., 1992). Un gran número de autores han investigado la transferencia de materia en los procesos con contactores de membrana y su influencia en el rendimiento de los mismos (Asimakopoulou y Karabelas, 2006; Mahmud et al., 2000; Mavroudi et al., 2006; Ozturk y Hughes, 2012; Shen et al., 2010; Wickramasinghe et al., 1992; Wu y Chen, 2000).

En este capítulo se van a determinar los coeficientes globales experimentales de transferencia de materia, así como la estimación de los coeficientes de transferencia de materia de la membrana y de las fases líquida y gas mediante las correlaciones que se presentan en el Capítulo 4.

8.1 PLAN DE TRABAJO

En los capítulos 6 y 7 se han presentado los resultados de los ensayos de eliminación de metano disuelto del efluente anaerobio en la operación a vacío y con gas de arrastre, respectivamente. En el presente capítulo se analizan dichos resultados desde la perspectiva de la transferencia de materia.

En la Tabla 8.1 se recuerdan las condiciones experimentales de los ensayos presentados en los capítulos 6 y 7. Para cada experimento se determinó el

coeficiente global experimental de transferencia de materia a partir del balance de materia aplicado a la fase líquida (ecuación (4.5)) y se estimaron los coeficientes individuales de transferencia de materia según las correlaciones bibliográficas para la fase líquida, gas y de la membrana, descritas en la sección de Materiales y Métodos.

Tabla 8.1 Condiciones experimentales de la operación a vacío y con nitrógeno como gas de arrastre de los contactores de membrana de PDMS y PP para la evaluación de los coeficientes de transferencia de materia. P_{vac} : Presión de vacío; Q_L : caudal de líquido; Q_L/A_i : flujo de líquido; v_L : velocidad de líquido; Q_{N_2} : caudal de nitrógeno.

a) Operación a vacío							
PDMS				PP			
P_{vac} , mbar	Q_L , L h ⁻¹	Q_L/A_i , L h ⁻¹ m ⁻²	v_L , m s ⁻¹	P_{vac} , mbar	Q_L , L h ⁻¹	Q_L/A_i , L h ⁻¹ m ⁻²	v_L , m s ⁻¹
Líquido por fibras (LS)				Líquido por fibras (LS)			
140	0.36	22.6	0.011	140	4.07	22.6	0.013
	6.00	377.4	0.184		13.56	75.5	0.043
	10.80	679.3	0.331		16.48	91.5	0.052
500	0.36	22.6	0.011	500	20.38	113.2	0.065
	1.20	75.5	0.037		27.18	150.9	0.086
	1.80	113.2	0.055		4.07	22.6	0.013
	2.40	150.9	0.073		13.56	75.5	0.043
	4.20	264.2	0.129		16.48	91.5	0.052
800	6.00	377.4	0.184	800	20.38	113.2	0.065
	10.80	679.3	0.331		27.18	150.9	0.086
	0.36	22.6	0.011		4.07	22.6	0.013
	6.00	377.4	0.184		13.56	75.5	0.043
	10.80	679.3	0.331		16.48	91.5	0.052
Líquido por carcasa (SS)				Líquido por carcasa (SS)			
800	0.36	22.6	0.001	800	4.07	22.6	0.003
	6.00	377.4	0.009		9.00	50.0	0.008
	10.80	679.3	0.017		13.56	75.5	0.011
				16.80	91.5	0.014	
				20.34	113.2	0.017	

b) Operación con gas de arrastre							
PDMS				PP			
Q_{N_2} , L h ⁻¹	Q_L , L h ⁻¹	Q_L/A_i , L h ⁻¹ m ⁻²	v_L , m s ⁻¹	Q_{N_2} , L h ⁻¹	Q_L , L h ⁻¹	Q_L/A_i , L h ⁻¹ m ⁻²	v_L , m s ⁻¹
Líquido por fibras (LS)				Líquido por fibras (LS)			
2.7	0.36	22.6	0.011	800	4.07	22.6	0.013
	1.80	113.2	0.055		12.00	66.7	0.038
	6.00	377.4	0.184		20.38	113.2	0.065
12	1.80	113.2	0.055	80	27.18	150.9	0.086
	0.36	22.6	0.011		4.07	22.6	0.013
27	1.80	113.2	0.055	26	12.00	66.7	0.038
	6.00	377.4	0.184		20.38	113.2	0.065
	0.36	22.6	0.011		27.18	150.9	0.086
0.1	1.80	113.2	0.055	800	4.07	22.6	0.013
	6.00	377.4	0.184		12.00	66.7	0.038
	0.36	22.6	0.011		20.38	113.2	0.065
Líquido por carcasa (SS)				Líquido por carcasa (SS)			
2.7	0.36	22.6	0.001	800	4.07	22.6	0.003
	6.00	377.4	0.009		12.00	66.7	0.010
27	0.36	22.6	0.001	80	20.38	113.2	0.017
	1.80	113.2	0.003		4.07	22.6	0.003
	6.00	377.4	0.009		20.38	113.2	0.017
26	4.07	22.6	0.003	26	4.07	22.6	0.003
	20.38	113.2	0.017		20.38	113.2	0.017

8.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.2.1 Evaluación de los coeficientes globales experimentales de transferencia de materia

8.2.1.1 Coeficientes de transferencia de materia en la operación a vacío

En la Figura 8.1 se presentan los coeficientes globales experimentales de transferencia de materia referidos a la fase líquida con el líquido circulando por el interior de las fibras (configuración LS), para los contactores de PDMS y PP bajo

condiciones de vacío de 140, 500 y 800 mbar. Para el contactor de PDMS (Figura 8.1a), el coeficiente global de transferencia de materia sigue la misma tendencia a todas las presiones de vacío estudiadas, aumentando inicialmente con el caudal de líquido tratado. Sin embargo, al alcanzarse el caudal más elevado de trabajo (10.8 L h^{-1}) cercano al caudal límite superior sugerido por el fabricante (PermSelect, 2016a), el coeficiente de transferencia de materia disminuye bruscamente. Este comportamiento atípico para una membrana densa, podría indicar que el contactor de PDMS tiene un caudal límite operacional a partir del cual las fibras pueden sufrir una sobrepresión que las deforma y/o comprime, lo que por un lado puede provocar una menor velocidad de circulación, y por otro hacer disminuir la permeabilidad de la membrana, y, por tanto, aumentar la resistencia a la transferencia de materia.

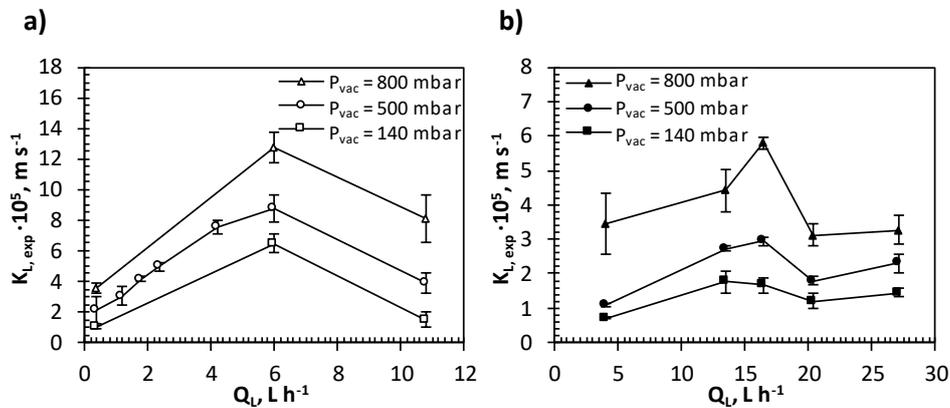


Figura 8.1 Coeficientes globales experimentales de transferencia de materia referidos a la fase líquida ($K_{L,exp}$) respecto al caudal de líquido (Q_L) para la operación a vacío y con el líquido circulando por el interior de las fibras (LS) de los contactores de a) PDMS y b) PP.

En el caso del contactor de PP (Figura 8.1b), se observó un aumento del coeficiente de transferencia de materia a bajos caudales de líquido y posteriormente una disminución brusca para caudales superiores a 16.5 L h^{-1} . Este descenso del coeficiente es más pronunciado a 800 mbar de presión de vacío, aumentando inicialmente desde $3.47 \cdot 10^{-5}$ a $5.80 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ a bajos caudales de líquido y posteriormente disminuyendo hasta $3.12 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ a caudales superiores a 16.5 L h^{-1} , muy lejos de los límites operacionales indicados por el fabricante (Tabla 8.1). Este comportamiento, como se vio en el apartado 6.2.2.2 del Capítulo 6, puede ser explicado por el fenómeno de mojado de los poros propio de membranas porosas. Cuando la membrana opera con los poros llenos de líquido, se produce un aumento de la resistencia a la transferencia de materia de la membrana, y, en consecuencia, disminuye el coeficiente de transferencia global. Este fenómeno se

ha observado en aplicaciones similares de desgasificación de efluentes líquidos que utilizan membranas porosas (Malek et al., 1997; Sinha y Li, 2000). A partir de un caudal de 20 L h^{-1} , asumiendo que ya ha ocurrido un mojado completo de los poros, la resistencia a la membrana se mantendría constante, y se observa un ligero aumento del coeficiente global como consecuencia del incremento del coeficiente de la fase líquida al aumentar el caudal de líquido tratado.

Para ambos contactores, el coeficiente de transferencia de materia aumenta con la presión de vacío, es decir, con la presión transmembrana. Estos resultados parecen sugerir que la resistencia a la transferencia de materia de la membrana no es despreciable bajo las condiciones de operación estudiadas, admitiendo que la resistencia de la fase gas es despreciable como es habitual en este tipo de sistemas; y que, además, el coeficiente de transferencia de materia de la membrana (k_m) puede verse afectado positivamente por la presión de vacío, tal y como se ha mostrado en diversos estudios (Ahmed et al., 2004; Li et al., 2010).

En la Figura 8.2 se observan los coeficientes globales de transferencia de materia referidos a la fase líquida con el líquido circulando por el exterior de las fibras (configuración SS), para los contactores de PDMS y PP bajo unas condiciones de vacío de 800 mbar.

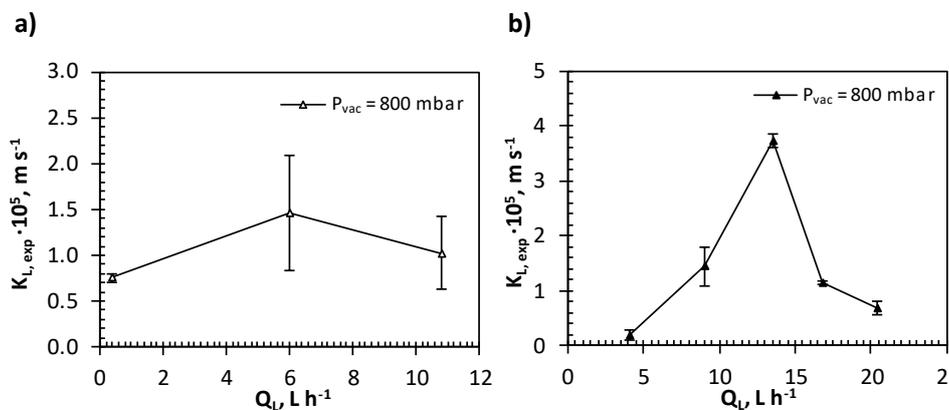


Figura 8.2 Coeficientes globales experimentales de transferencia de materia referidos a la fase líquida ($K_{L, \text{exp}}$) respecto al caudal de líquido (Q_L) para la operación a vacío y con el líquido circulando por el exterior de las fibras (SS) de los contactores de a) PDMS y b) PP.

Para el contactor de PDMS (Figura 8.2a) se puede ver que la tendencia del coeficiente de transferencia de materia es la misma que en el funcionamiento con el líquido por el interior de las fibras, con un aumento del coeficiente con el caudal, desde $0.87 \cdot 10^{-5}$ a $1.56 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, y una disminución hasta $1.06 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ al alcanzar

el caudal máximo de trabajo (10.8 L h^{-1}). Para el contactor de PP (Figura 8.2b), la tendencia del coeficiente de transferencia de materia es también análoga a la observada con el líquido por el interior de las fibras. Inicialmente el coeficiente de transferencia de materia aumenta con el caudal, desde $0.18 \cdot 10^{-5}$ hasta $3.73 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, y al superar un caudal de 13.5 L h^{-1} se observa un descenso del coeficiente hasta un valor de $0.68 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$. Por tanto, se observa también el fenómeno de mojado de los poros cuando el líquido circula por la carcasa del contactor de PP a un caudal superior a 13.5 L h^{-1} .

Comparando los valores de las Figuras 8.1 y 8.2, se puede observar que, en ambos contactores, el coeficiente de transferencia de materia es inferior cuando el líquido circula por la carcasa en las mismas condiciones de presión de vacío y caudal de líquido, lo que pone de manifiesto la mayor eficacia con el líquido circulando por el interior de las fibras para los módulos estudiados, tal y como se comentó en el apartado 6.2.3 del Capítulo 6.

8.2.1.2 Coeficientes de transferencia de materia en la operación con gas de arrastre

En la Figura 8.3 se observan los coeficientes globales de transferencia de materia referidos a la fase líquida con el líquido circulando por el interior de las fibras (modo LS), para los contactores de PDMS y PP operando con diferentes caudales de nitrógeno como gas de arrastre. Para el contactor de PDMS (Figura 8.3a) se observa un aumento del coeficiente de transferencia de materia con el caudal de líquido tratado, para los tres caudales de nitrógeno estudiados. Tras observar en la operación a vacío el descenso del coeficiente de transferencia de materia al caudal máximo de trabajo (10.8 L h^{-1}), no se realizaron más experimentos a caudales superiores a 6 L h^{-1} para evitar un posible deterioro del contactor de membrana.

En el caso del contactor de PP (Figura 8.3b), se observa que para todos los caudales de nitrógeno, el coeficiente de transferencia de materia aumenta con el incremento del caudal de líquido tratado, siendo los valores para los coeficientes muy similares para todos los caudales de nitrógeno estudiados. Esta similitud entre los coeficientes de transferencia de materia está de acuerdo con la mínima variación en la eficacia de eliminación de metano disuelto con el caudal de nitrógeno de los experimentos con gas de arrastre presentados en el apartado 7.2.1. Cabe recordar que en este modo de operación no se observó el fenómeno de mojado de los poros.

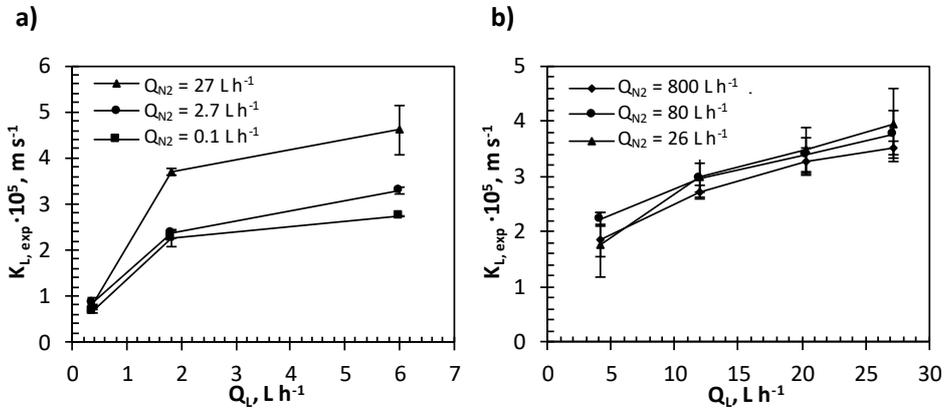


Figura 8.3 Coeficientes globales experimentales de transferencia de materia referidos a la fase líquida ($K_{L,exp}$) respecto al caudal de líquido (Q_L) para la operación con gas de arrastre y con el líquido circulando por el interior de las fibras (LS) de los contactores de a) PDMS y b) PP.

En la Figura 8.4 se muestran los coeficientes globales de transferencia de materia referidos a la fase líquida con el líquido circulando por el exterior de las fibras (configuración SS), para los contactores de PDMS y PP operando con diferentes caudales de nitrógeno como gas de arrastre. Tanto para el caso del contactor de PDMS (Figura 8.4a), como para el de PP (Figura 8.4b), el coeficiente aumenta con el caudal de líquido tratado para todos los caudales de nitrógeno estudiados, de forma similar a cuando el líquido circula por el interior de las fibras. En estos resultados se vuelve a poner de manifiesto la mínima variación de los coeficientes de materia con el caudal de nitrógeno.

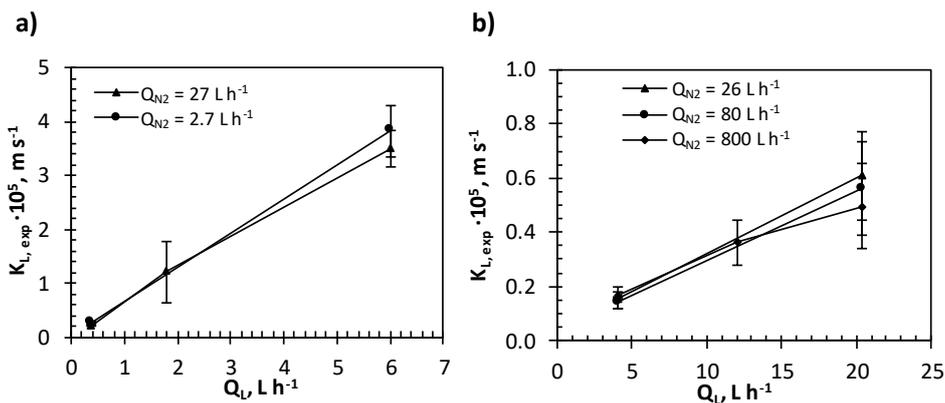


Figura 8.4 Coeficientes globales experimentales de transferencia de materia referidos a la fase líquida ($K_{L,exp}$) respecto al caudal de líquido (Q_L) para la operación con gas de arrastre y con el líquido circulando por el exterior de las fibras (SS) de los contactores de a) PDMS y b) PP.

Comparando los valores de las Figuras 8.3 y 8.4, se puede observar que en ambos contactores el coeficiente de transferencia de materia es inferior cuando el líquido circula por la carcasa del contactor en las mismas condiciones de caudales de gas de arrastre y de líquido, lo que pone de manifiesto la mayor eficacia con el líquido circulando por el interior de las fibras para los módulos estudiados, tal y como se ha comentado anteriormente en capítulos precedentes.

Al igual que en la operación a vacío, los coeficientes globales de transferencia de materia son superiores para el contactor de PP, tanto con el líquido por las fibras (Figura 8.3) como por la carcasa (Figura 8.4).

8.2.2 Estimación de los coeficientes individuales de transferencia de materia

8.2.2.1 Coeficientes individuales de transferencia de materia de la operación a vacío

La resistencia global a la transferencia de materia de los contactores de membrana se puede calcular con la siguiente expresión:

$$R_{T,est} = \frac{1}{K_L A_L} = \frac{1}{k_L A_L} + \frac{1}{H k_m A_{ml}} + \frac{1}{H k_G A_G} = R_L + R_m + R_G \quad (8.1)$$

donde $R_{T,est}$ es la resistencia global estimada a la transferencia de materia ($s \cdot m^{-3}$) y R_L , R_m y R_G son las resistencias a la transferencia de materia que ofrece la fase líquida, la membrana y la fase gas, respectivamente ($s \cdot m^{-3}$). En la operación a vacío, se suele considerar despreciable la resistencia a la transferencia de materia en la fase gas, ya que los gases extraídos son continuamente eliminados del sistema (Mandowara y Bhattacharya, 2009). En este trabajo, la resistencia de la fase gas (R_G) fue calculada a partir del coeficiente individual de transferencia de materia de la fase gas (k_G) con la correlación de Prasad y Sirkar (1988) (ecuación (4.16)); la resistencia de la fase líquida (R_L) a partir del coeficiente individual con la ecuación de Lévêque ((4.14); y la resistencia de la membrana a partir de los coeficientes individuales con la ecuación de Nguyen et al. (2011) (ecuación 4.19) y la ecuación (4.20) para las membranas de PDMS y PP, respectivamente. De esta forma, se obtuvo que la resistencia de la fase gas representa en todos los casos menos de un 1 % de la resistencia global en la operación a vacío, por lo que se puede considerar despreciable a efectos prácticos. Por tanto, la resistencia global a la transferencia de materia de los contactores de membrana para la operación a vacío, tras eliminar el término de resistencia de la fase gas, se puede reducir a la siguiente ecuación:

$$R_{T,est} = \frac{1}{K_L A_L} = \frac{1}{k_L A_L} + \frac{1}{H k_m A_{mI}} = R_L + R_m \quad (8.2)$$

En la Figura 8.5 se representa, respecto al caudal de líquido tratado para el contactor de PDMS, tanto la resistencia global experimental a la transferencia de materia como las resistencias estimadas de la membrana, de la fase líquida y la global, con el líquido circulando por el interior de las fibras para condiciones de vacío de 140, 500 y 800 mbar (Figura 8.5a, 8.5b y 8.5c, respectivamente) y con el líquido circulando por las carcasa en condiciones de vacío de 800 mbar (Figura 8.5d).

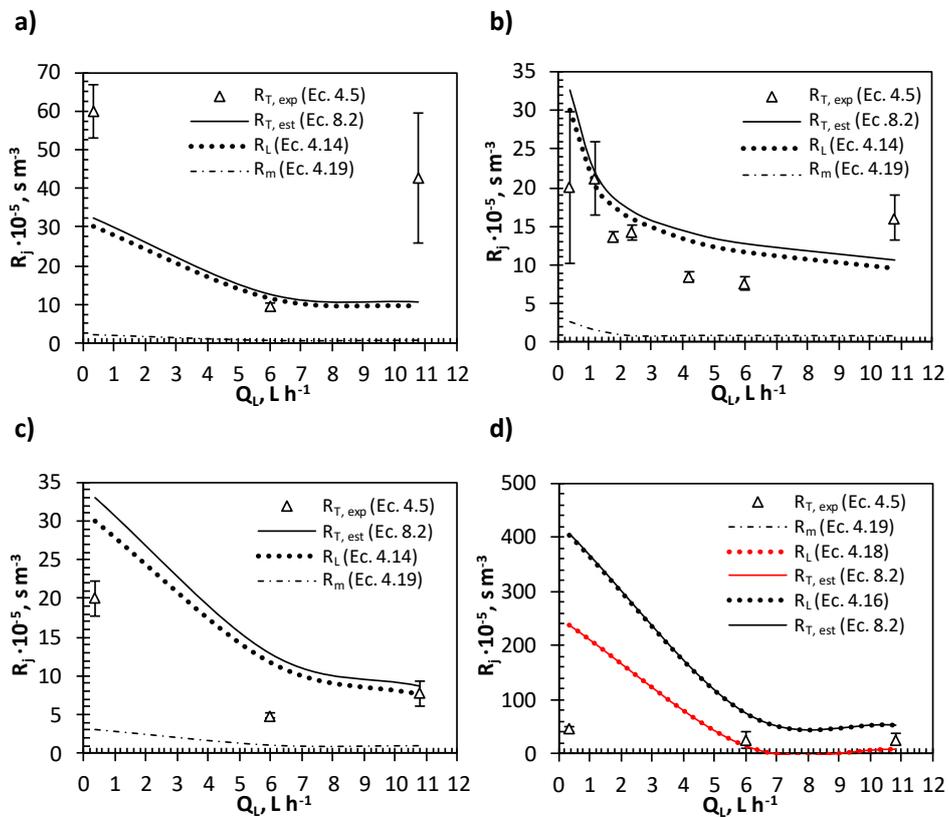


Figura 8.5 Resistencia global experimental a la transferencia de materia ($R_{T,exp}$), y resistencias estimadas de la membrana (R_m), de la fase líquida (R_L) y global ($R_{T,est}$) respecto al caudal de líquido (Q_L) para el contactor de PDMS con el líquido por el interior de las fibras (LS) en condiciones de vacío de a) 140 mbar, b) 500 mbar y c) 800 mbar; y con el líquido circulando por la carcasa (SS) d) a 800 mbar.

Para estimar los coeficientes de transferencia de materia de la fase líquida, se ha utilizado la ecuación de Lévêque (ecuación (4.14)) para el coeficiente por el

interior de las fibras; y la correlación de Prasad y Sirkar (1988) (ecuación (4.16)) y la estimación de Dahuron y Cussler (1988) (ecuación (4.18)) para el coeficiente por la carcasa sin y con canalización, respectivamente. El coeficiente de la membrana de PDMS se ha calculado con la ecuación propia de las membranas densas (Nguyen et al. 2011) (ecuación (4.19)).

Como se puede observar en la Figura 8.5, la resistencia de la fase líquida es netamente predominante para los caudales de líquido bajos. Uno de los hechos más destacables observables es que la resistencia global experimental de transferencia de materia se encuentra generalmente por debajo de la resistencia global estimada. Este comportamiento puede ser debido a la sobresaturación de metano en el sistema, que promueve una mayor transferencia de materia debido a una fuerza impulsora superior a la que existiría sin sobresaturación. Este fenómeno ha sido observado anteriormente para este mismo sistema (Cookney et al., 2016) y para sistemas de absorción de dióxido de carbono con membranas de fibras huecas (Heile et al., 2014). Cuando el contactor de PDMS opera con un vacío de 140 mbar a un caudal bajo de líquido de 0.36 L h^{-1} (Figura 8.5a), la resistencia global experimental es superior a la estimada. Este comportamiento divergente se asocia a valores inusualmente más bajos de la concentración de metano disuelto en la corriente de entrada al contactor ($C_{L1} \approx 16 \text{ mg L}^{-1}$) respecto a los observados para la mayoría de experimentos ($C_{L1} \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$), atribuible a algún problema operacional puntual que provocó una menor o casi nula sobresaturación de la corriente. Asimismo, a valores de caudal de líquido de 10.8 L h^{-1} , la resistencia experimental iguala o supera a la resistencia estimada. Este comportamiento diferente puede ser debido al trabajo del contactor a un caudal cercano al límite operacional a partir del cual puede aumentar la resistencia de la membrana a la transferencia de materia debido a una sobrepresión de las fibras, como se observó en el capítulo 6.

En el caso del líquido circulando por la carcasa (Figura 8.5d), se puede apreciar que la resistencia a la fase líquida (R_L), y, por consiguiente, la resistencia global estimada ($R_{T,est}$), se ajusta mejor a la resistencia global experimental utilizando la estimación de Dahuron y Cussler (1988), ecuación (4.18), que asume la aparición de canalización en el contactor de PDMS.

Para incorporar el efecto de la sobresaturación en los cálculos de transferencia de materia, se propone en el presente trabajo un modelo semejante al empleado cuando tiene lugar una reacción química en procesos de transferencia de materia (Naim et al., 2012; Nguyen et al., 2011). En estos casos un factor de intensificación de transferencia (E) se emplea en la parte de la resistencia de la fase

líquida como corrector de este término. De esta forma, la ecuación (8.2) se podría expresar como:

$$R_{T, sim} = \frac{1}{Hk_m A_{ml}} + \frac{1}{E k_L A_L} = R_m + \frac{R_L}{E} \quad (8.3)$$

donde $R_{T, sim}$ es la resistencia global simulada a la transferencia de materia ($s \cdot m^{-3}$) y E es el factor de intensificación de la transferencia de materia debido a la sobresaturación de metano de la corriente a desgasificar. Sustituyendo la ecuación de Lévêque (ecuación (4.14)) en la ecuación (8.3), se obtiene una expresión en la que se relaciona la resistencia global simulada respecto a la velocidad del líquido en el contactor:

$$R_{T, sim} = R_m + \frac{1}{A_L E} \frac{d}{D \cdot 1.62} \left(\frac{L D}{d^2} \right)^{1/3} v_L^{-1/3} \quad (8.4)$$

Con el objetivo de calcular el factor E , en la Figura 8.6 se representa la resistencia global a la transferencia de materia experimental, estimada y simulada, respecto a la velocidad de circulación del líquido por el interior de las fibras ($v_L^{-1/3}$) cuando el contactor de PDMS opera a 500 mbar de presión de vacío.

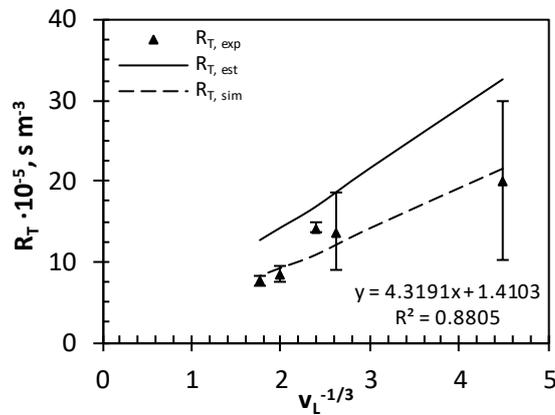


Figura 8.6 Resistencia global experimental ($R_{T, exp}$), estimada ($R_{T, est}$) y simulada ($R_{T, sim}$) respecto a la velocidad de circulación del líquido (v_L) por el interior de las fibras (LS) del contactor de PDMS a una presión de vacío de 500 mbar.

Como se observa, los datos experimentales se pueden ajustar a una recta con una correlación relativamente satisfactoria. A partir de la regresión de los datos, se puede obtener un factor de intensificación de 1.6 y una resistencia de la membrana de $1.41 \cdot 10^5 s \cdot m^{-3}$. Este valor de la resistencia de la membrana es similar a los obtenidos anteriormente en la bibliografía (alrededor de $1 \cdot 10^5 s \cdot m^{-3}$) teniendo

en cuenta el compuesto que se transfiere, el material de la membrana y el espesor de la misma (Chabanon et al., 2014; Nguyen et al., 2011). Los valores de la resistencia de la membrana suponen entre un 7 y un 17 % de la resistencia global.

Para el contactor de PP, en la Figura 8.7 se representa respecto al caudal de líquido tratado, la resistencia global experimental a la transferencia de materia y la resistencia estimada de la membrana, de la fase líquida y la global, con el líquido circulando por el interior de las fibras para condiciones de vacío de 140, 500 y 800 mbar (Figuras 8.7a, 8.7b y 8.7c, respectivamente) y con el líquido circulando por la carcasa en condiciones de vacío de 800 mbar (Figura 8.7d).

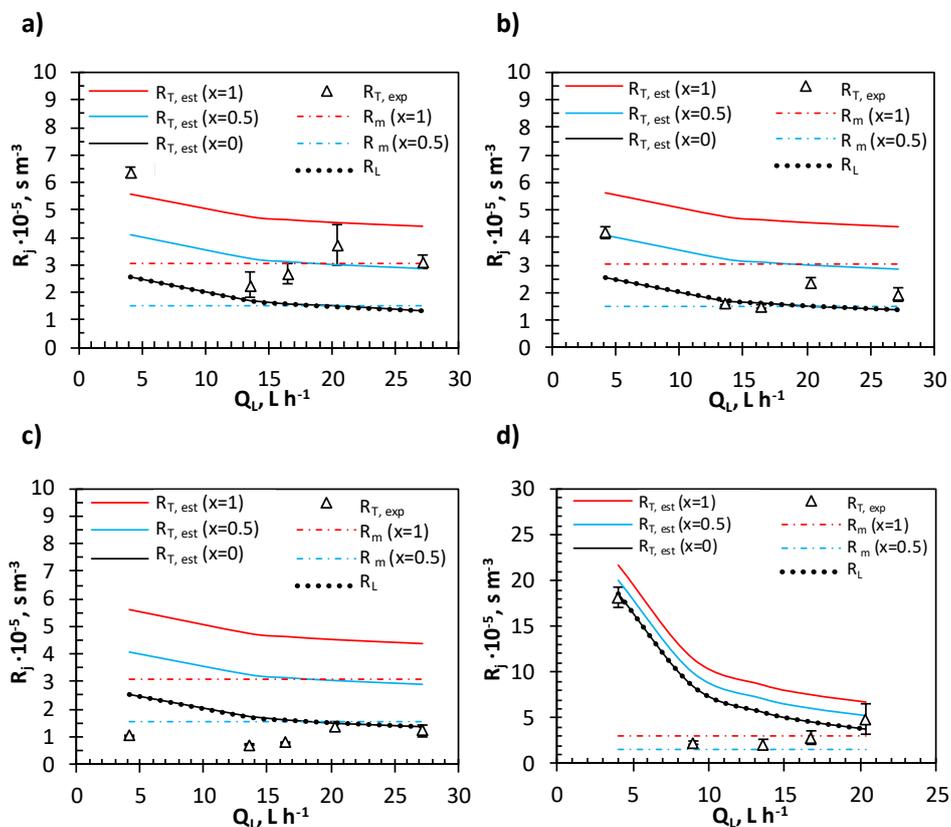


Figura 8.7 Resistencia global experimental a la transferencia de materia ($R_{T,exp}$), y resistencia estimada de la membrana (R_m), de la fase líquida (R_L) y global ($R_{T,est}$) respecto al caudal de líquido (Q_L) para el contactor de PP con el líquido por el interior de las fibras (LS) en condiciones de vacío de a) 140 mbar, b) 500 mbar y c) 800 mbar; y d) a 800 mbar con el líquido circulando por la carcasa (SS). Fracción de poro llena de líquido: x .

Para la estimación de los coeficientes de transferencia de materia de la fase líquida, se utilizó la ecuación de Lévêque para el coeficiente por el interior de las fibras (ecuación (4.14)) y la estimación de Dahuron y Cussler (1988) para el coeficiente por la carcasa suponiendo canalización (ecuación (4.18)), dado que es la correlación que mejor representa los datos experimentales. Para el cálculo de la resistencia de la membrana se ha tenido en cuenta el fenómeno de mojado de los poros, definiéndose un parámetro x como la fracción de poro ocupada por el líquido. Así, la resistencia de la membrana cuenta con la contribución tanto del líquido como del gas en los poros (ecuación (4.20)) y los coeficientes de transferencia de materia correspondientes (ecuaciones (4.21) a (4.25)).

La resistencia estimada de la fase líquida (R_l), prácticamente coincide con la resistencia estimada ($R_{T,est}$) con los poros ocupados por el gas ($x=0$), indicando que la resistencia que ofrece la membrana (R_m) cuando el poro está lleno de la fase gas tiene un valor muy bajo (2.22 s m^{-3}), por lo que no se ha representado en la Figura 8.7. La resistencia global experimental a la transferencia de materia disminuye por lo general con el caudal de líquido tratado para caudales bajos, descenso asociado a la disminución de la resistencia de la fase líquida con el caudal. Sin embargo, a partir de un caudal de líquido de 13.56 L h^{-1} , la resistencia global experimenta un ligero aumento, lo cual puede relacionarse con el aumento de resistencia de la membrana cuando los poros están ocupados por el líquido (fenómeno de mojado de los poros). La resistencia a la transferencia de materia que ofrece la membrana (líneas discontinuas en la Figura 8.7) aumenta considerablemente a medida que aumenta la fracción de poro ocupada por el líquido (x). La resistencia de la membrana estimada con la ecuación (4.20) pasa de tener un valor promedio de 2.22 s m^{-3} cuando el poro está completamente ocupado de gas ($x=0$) a un valor promedio de $3.06 \cdot 10^5 \text{ s m}^{-3}$ cuando los poros están completamente ocupados por el líquido ($x=1$). También se puede observar que la influencia que ejerce la presión de vacío en la resistencia teórica a la transferencia de materia de la membrana es prácticamente despreciable. En este caso el posible efecto positivo de la sobresaturación de metano en el efluente sobre la transferencia de materia no parece mostrarse de forma tan clara como en el contactor de PDMS, ya que el efecto de mojado de los poros puede enmascarar su influencia sobre la resistencia a la transferencia de materia. Los resultados parecen indicar que el efecto del mojado parcial de los poros y de la sobresaturación de metano en la corriente a tratar provocan que sea complicado un ajuste sistemático del comportamiento del sistema a los diferentes modelos y premisas.

En el caso particular del líquido circulando por la carcasa (Figura 8.7d), se ha utilizado la estimación de Dahuron y Cussler (1988) (ecuación (4.18)), para estimar

la resistencia de la fase líquida, puesto que es la correlación que mejor ajusta a los datos experimentales de entre las utilizadas en este tipo de configuración. Además, se observa que la resistencia experimental a la transferencia de materia es mayor que cuando el líquido circula por el interior de las fibras (Figuras 8.7c y 8.7d). Esto puede ser debido a una menor velocidad del líquido cuando éste circula por la carcasa del módulo, además de una posible canalización que hace que el líquido no se distribuya uniformemente alrededor de las fibras, y que, por consiguiente, no todas ellas se utilicen eficazmente.

Por otro lado, teniendo en cuenta la variación de la presión del líquido con el caudal medida experimentalmente (Figura 6.7), el mojado de los poros a partir del caudal de 13.56 L h^{-1} supone unas presiones transmembrana críticas (diferencia de presión entre el lado del líquido y el del gas) cuando el líquido circula por el interior de las fibras de 23000 Pa a 140 mbar, 59000 Pa a 500 mbar y 89000 Pa a 800 mbar, y de 89700 Pa a 800 mbar cuando el líquido circula por la carcasa. La presión crítica teórica se puede calcular con la ecuación de Young-Laplace (Gabelman y Hwang, 1999), teniendo en cuenta las propiedades del líquido y del material de la membrana:

$$\Delta P_c = \frac{-2 \sigma \cos \theta}{r_p} \quad (8.5)$$

donde ΔP_c es la presión crítica o de rotura teórica (Pa), σ es la tensión superficial del líquido (N m^{-1}), θ es el ángulo de contacto entre la fase líquida y la membrana ($^\circ$) y r_p es el radio de poro (m). Para este caso, considerando una tensión superficial del agua a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de 71.7 N m^{-1} (Poling et al., 2001), un ángulo de contacto entre el agua y el PP de 117.7 ° (Dindore et al., 2004) y un radio de poro de la membrana de PP de $2 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ (LiquiCel, 2016b), la presión crítica teórica calculada según la ecuación (8.5) es igual a 785000 Pa. La presión transmembrana que se observa experimentalmente es sensiblemente inferior a la presión crítica estimada, lo que indica que teóricamente no debería observarse el fenómeno de mojado de los poros en las condiciones utilizadas en los experimentos realizados. Sin embargo, esta discrepancia entre la presión transmembrana crítica observada experimentalmente y la presión crítica teórica ha sido señalada en otros trabajos (Bougie y Iliuta, 2013), y puede atribuirse a varios factores relacionados con el tamaño del poro de la membrana, como un tamaño de poro superior al indicado por el fabricante o modificado por el uso continuado del contactor de membrana, así como una geometría irregular del poro. Además de la influencia del caudal de líquido tratado en el mojado de los poros, la presión de vacío también juega un papel importante. Cabría esperar que el aumento de la presión de vacío, y, por tanto, de la presión

transmembrana provocara un mojado de los poros más pronunciado. No obstante, tal y como muestran los resultados, este comportamiento no se observó, e incluso el efecto atribuible al mojado de los poros parece más acusado a la presión más baja utilizada (140 mbar) (Figura 8.7a).

8.2.2.2 Coeficientes individuales de transferencia materia de la operación con gas de arrastre

Al igual que en la operación a vacío, para la operación con gas de arrastre se puede considerar despreciable la transferencia de materia en la fase gas. Calculando los coeficientes individuales con las ecuaciones correspondientes, se obtuvo que la resistencia del gas es inferior a un 0.5 % de la resistencia global. Por tanto, para estimar la resistencia global a la transferencia de materia de los contactores de membrana trabajando con gas de arrastre sólo se han considerado las resistencias de la membrana y de la fase líquida (ecuación (8.2)).

Para el contactor de PDMS, en la Figura 8.8 se representa, respecto al caudal de líquido tratado, la resistencia global experimental a la transferencia de materia junto a la resistencia teórica estimada de la membrana, de la fase líquida y la global (ecuaciones (4.14), (4.18) y (4.19) del Capítulo 4), con el líquido circulando por el interior de las fibras (LS) para caudales de nitrógeno de 0.1, 2.7 y 27 L h⁻¹ (Figuras 8.8a, 8.8b y 8.8c, respectivamente) y con el líquido circulando por las carcasa (SS) y un caudal de nitrógeno de 27 L h⁻¹ (Figura 8.8d). Como se puede apreciar, independientemente del caudal de nitrógeno y de líquido, a tenor de los resultados de las estimaciones, la resistencia a la transferencia de materia de la fase líquida es la que contribuye principalmente a la resistencia global. Las resistencias estimadas de la membrana y especialmente de la fase gas son prácticamente despreciables. En general, se puede observar que la resistencia global experimental no es claramente inferior a la teórica con los caudales de nitrógeno estudiados, a diferencia de lo que ocurría cuando se trabajaba bajo condiciones de vacío. Este comportamiento pone de manifiesto que el efecto positivo de la sobresaturación sobre la transferencia de materia no es apreciable para la operación con gas de arrastre, lo que parece indicar que el efecto de la sobresaturación está influenciado por el aumento de la presión transmembrana, lo que ya se vislumbró en los experimentos a vacío (Figura 8.5).

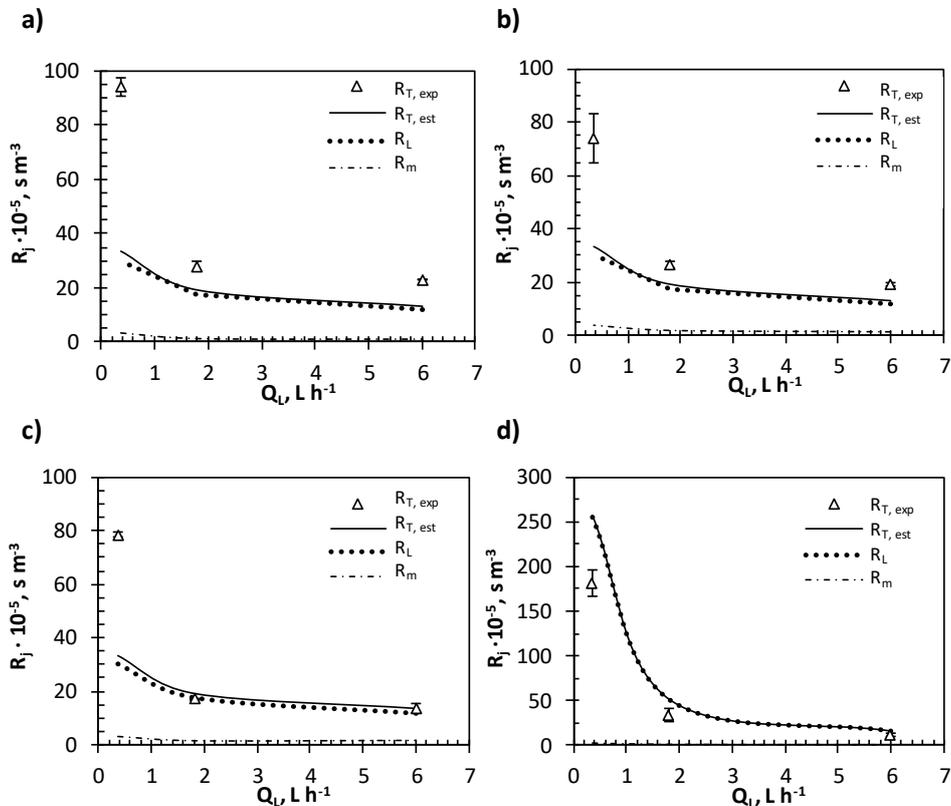


Figura 8.8 Resistencia global experimental a la transferencia de materia ($R_{T,exp}$), y resistencia estimada de la membrana (R_m), de la fase líquida (R_L) y global ($R_{T,est}$) respecto al caudal de líquido (Q_L) para el contactor de PDMS con el líquido por el interior de las fibras (LS) con caudal de nitrógeno de a) $0.1 L h^{-1}$, b) $2.7 L h^{-1}$ y c) $27 L h^{-1}$; y d) con un caudal de nitrógeno de $27 L h^{-1}$ con el líquido circulando por la carcasa (SS).

Como se aprecia comparando las Figuras 8.8a, 8.8b y 8.8c, la resistencia experimental parece disminuir ligeramente al aumentar el caudal de gas de arrastre de 2.7 a $27 L h^{-1}$, lo que podría indicar que éste afecta a las resistencias de la fase gas y/o de la membrana y que no son totalmente despreciables a caudales de nitrógeno elevados.

En el caso del líquido circulando por la carcasa (Figura 8.8d), se observa un buen ajuste de la resistencia global experimental con la global estimada, aunque ésta se encuentra ligeramente sobreestimada.

Para el contactor de PP, en la Figura 8.9 se ha representado respecto al caudal de líquido tratado, la resistencia global experimental a la transferencia de

materia junto a las resistencias teóricas estimadas de la membrana, de la fase líquida y la global con el líquido circulando por el interior de las fibras para caudales de nitrógeno de 26, 80 y 800 L h⁻¹ (Figuras 8.9a, 8.9b y 8.9c, respectivamente) y con el líquido circulando por las carcasa a un caudal de nitrógeno de 800 L h⁻¹ (Figura 8.9d). Para estimar los coeficientes de transferencia de materia de la fase líquida, se ha utilizado la ecuación de Lévêque (ecuación (4.14)) para el coeficiente por el interior de las fibras; y la estimación de Prasad y Sirkar (1988) (ecuación (4.16)) para el coeficiente por la carcasa sin canalización. El coeficiente de la membrana de PP se ha calculado con la ecuación típica para membranas microporosas en las que puede aparecer mojado de los poros (Mavroudi et al., 2006) (4.20)).

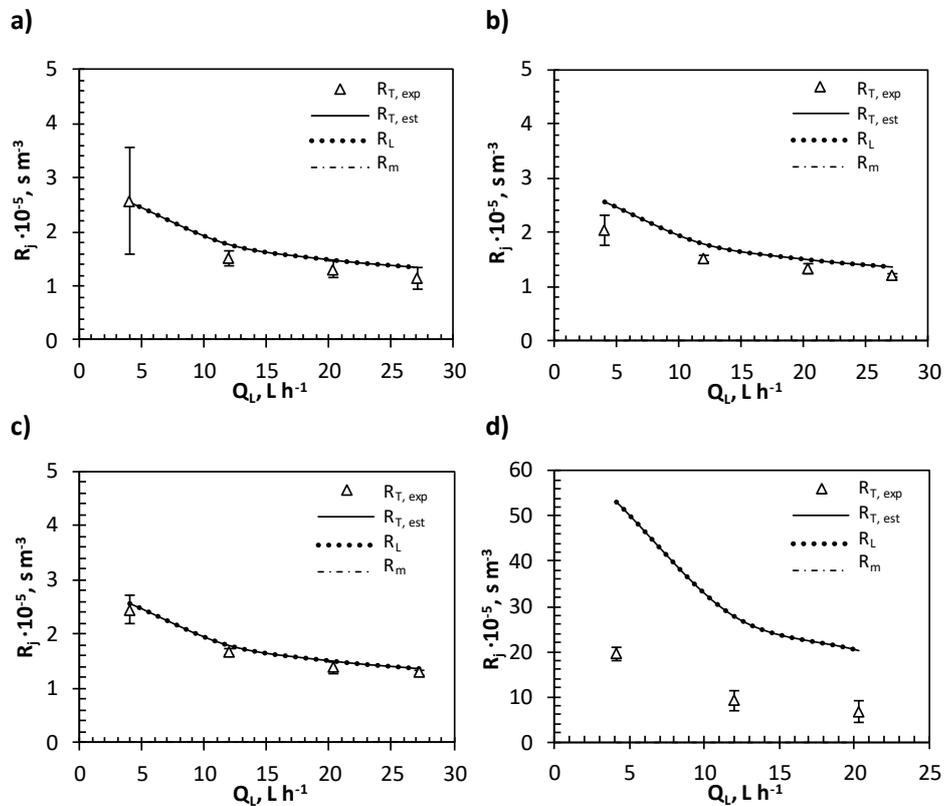


Figura 8.9 Resistencia global experimental a la transferencia de materia ($R_{T,exp}$), y resistencias estimadas de la membrana (R_m), de la fase líquida (R_L) y global ($R_{T,est}$) respecto al caudal de líquido (Q_L) para el contactor de PP con el líquido por el interior de las fibras (LS) para un caudal de nitrógeno de a) 26 L h⁻¹, b) 80 L h⁻¹ y c) 800 L h⁻¹; y d) con un caudal de nitrógeno de 800 L h⁻¹ con el líquido circulando por la carcasa (SS).

Como se puede observar, para todos los caudales de nitrógeno, la resistencia global experimental a la transferencia de materia disminuyó con el caudal de líquido, ya que la turbulencia favorece la transferencia de materia. La resistencia de la fase líquida (R_l), prácticamente coincide con la resistencia estimada ($R_{T, est}$), mientras que la resistencia que ofrece la membrana (R_m) tiene un valor muy bajo y es imperceptible en la Figura 8.9. La resistencia global experimental a la transferencia de materia prácticamente corresponde con la global teórica estimada para todos los caudales de nitrógeno con el líquido circulando por el interior de las fibras, por lo que parece que el fenómeno de la sobresaturación no tiene un efecto destacable y que el efecto de la sobresaturación se ve incrementado con el aumento de la presión transmembrana, al igual que pasaba en el contactor de PDMS. Sin embargo, cuando el líquido circula por la carcasa del módulo (Figura 8.9d), la resistencia global experimental es inferior a la global estimada. Estas diferencias pueden atribuirse a una peor correlación de las ecuaciones a este caso.

8.3 CONCLUSIONES

En este capítulo se han presentado los resultados relativos a la evaluación de los coeficientes de transferencia de materia del proceso de eliminación de metano disuelto con los contactores de membranas, así como la estimación de los coeficientes de la fase gas, líquida y de la membrana a partir de correlaciones. Las conclusiones que se obtienen de los resultados obtenidos se muestran a continuación.

En primer lugar, se considera la evaluación de los coeficientes globales experimentales de transferencia de materia. En la operación a vacío, el coeficiente global experimental aumenta con el caudal de líquido tratado a todas las presiones de vacío estudiadas para los contactores de PDMS y PP cuando el líquido circula por el interior y el exterior de las fibras. Sin embargo, con el contactor de PP se observa una disminución brusca del coeficiente de transferencia de materia a caudales de líquido superiores a 13.56 L h^{-1} , tal como se discutía en la evaluación de la eficacia de eliminación con este contactor, y que es atribuible al fenómeno de mojado de los poros. En el caso del contactor de PDMS también se observa una disminución del coeficiente al caudal más elevado de trabajo (10.8 L h^{-1}), indicando un límite operacional a dicho caudal que aumenta la resistencia a la transferencia de materia. En la operación de los contactores con nitrógeno como gas de arrastre, se observa también un aumento del coeficiente de transferencia de materia con el caudal de líquido tratado a todos los caudales de nitrógeno estudiados, para ambos

contactores, con el líquido circulando tanto por el interior como el exterior de las fibras. No se observó el fenómeno de mojado de los poros operando con gas de arrastre.

En segundo lugar, se trata la estimación de los coeficientes de transferencia de materia de la fase líquida, gas y de la membrana y el cálculo de las resistencias estimadas a la transferencia de materia. En la operación a vacío, para el contactor de PDMS operando tanto con el líquido por el interior de las fibras como por la carcasa, se observa que la resistencia a la transferencia de materia predominante es la de la fase líquida. También se aprecia que la resistencia global experimental es ligeramente inferior a la resistencia global estimada, como consecuencia de la sobresaturación en metano de la corriente líquida. Se ha conseguido estimar un factor de intensificación de la transferencia de materia (E) asociado a la resistencia a la fase líquida, resultado en un valor de 1.6 para la operación a 500 mbar de vacío con el módulo de PDMS. En el contactor de PP se observó que la resistencia de la membrana es despreciable cuando el poro está lleno de la fase gas y que influye significativamente en la resistencia global cuando aparece el fenómeno de mojado de los poros y éstos se llenan total o parcialmente de fase líquida. En la operación con gas de arrastre, la resistencia que ofrece la fase gas es despreciable, tanto para el contactor de PDMS como para el de PP, y la resistencia global sigue estando marcada por la resistencia de la fase líquida, al igual que en la operación a vacío.

Con la evaluación y estimación de los coeficientes de transferencia de materia se ha podido explicar y corroborar el funcionamiento de los contactores de PDMS y PP para la recuperación de metano disuelto en el efluente del reactor anaerobio.

9 ESTUDIO DEL ENSUCIAMIENTO DE LOS CONTACTORES DE MEMBRANA

El ensuciamiento de los contactores de membrana es uno de los principales problemas que presenta la aplicación de la tecnología de membranas en el tratamiento anaerobio de aguas residuales industriales. El ensuciamiento de la membrana puede reducir la productividad del sistema, siendo necesaria la implantación de protocolos de lavados frecuentes que pueden reducir la vida útil de la membrana e incrementar los costes.

La aparición de ensuciamiento en los contactores de membrana para la recuperación de metano en efluentes de tratamientos anaerobios no se ha descrito en la bibliografía específica y en la mayoría de los estudios se ha trabajado con los módulos durante un corto tiempo de operación (inferior a 1 h) sin aparición de ensuciamiento (Cookney et al., 2016; Crone et al., 2016; Henares et al., 2016). Únicamente los estudios llevados a cabo por Bandara et al. (Bandara et al., 2011, 2012) para los experimentos que transcurren durante un largo periodo de operación (superior a 30 días) indicaron que no se observó un descenso apreciable de actividad, por lo que el ensuciamiento debía ser mínimo. Por tanto, el trabajo presentado en este capítulo de tesis representa el primer estudio del efecto de la operación a largo plazo de los contactores de membrana sobre la eficacia de eliminación de metano disuelto, y el primer intento de establecer un protocolo de operación de estos sistemas.

Resulta muy importante la elección de una adecuada estrategia de operación para controlar el ensuciamiento y el lavado de los contactores de membrana (Zhang et al., 2007), especialmente en tratamientos biológicos, donde, adicionalmente, se desenvuelve un complejo conjunto de reacciones químicas y diferentes mecanismos y efectos sinérgicos que pueden favorecer la aparición de ensuciamiento en los módulos de membrana (Shi et al., 2014). Las estrategias de lavado de estos módulos se presentan como un factor determinante en la operación con este tipo de equipos. En ese sentido, el lavado con agentes químico (ácidos y/o bases) es frecuentemente desaconsejada por los fabricantes, ya que las sustancias utilizadas pueden alterar las propiedades físicas y químicas de la membrana, sobre todo en la superficie de contacto con los agentes de lavado (Shi et al., 2014), y disminuir la vida útil de los contactores de membrana.

Durante dos años aproximadamente se llevaron a cabo experimentos de corta duración (tiempo máximo de 90 minutos) con los contactores de polidimetilsiloxano (PDMS) y polipropileno (PP), cuyos resultados se han mostrado en los capítulos 6, 7 y 8 de esta tesis doctoral. Durante este periodo, el número total de horas de funcionamiento acumuladas para el contactor de PDMS fue de 2970 h con el líquido por las fibras y de 2250 h por la carcasa, y para el de PP de 3510 h con

el líquido por las fibras y de 1620 h por la carcasa. Diariamente los contactores se lavaban con agua desionizada durante 30 minutos a contracorriente con el caudal de trabajo, y se dejaban en reposo hasta nuevos experimentos. La ausencia de ensuciamiento se comprobó mediante la realización periódica de un experimento control, no observándose pérdida de eficacia de eliminación de metano disuelto durante los dos años de experimentación. Por tanto, los retrolavados diarios con agua permitieron el funcionamiento estable de los módulos durante un total de 5220 h de operación para el contactor de PDMS y de 5130 h para el de PP.

En este contexto, se presentan los resultados de la evaluación del rendimiento de los módulos de PDMS y PP durante la operación en continuo a largo plazo. En este capítulo se estudian diferentes tipos de lavado frente a la aparición del ensuciamiento y su influencia sobre la eficacia de eliminación del metano disuelto.

9.1 PLAN DE TRABAJO

Para evaluar el ensuciamiento de los contactores de PDMS y PP se realizaron ensayos en continuo operando con nitrógeno como gas de arrastre. Se realizaron dos ensayos, uno con el líquido circulando por el interior de las fibras (configuración LS), y otro por la carcasa (configuración SS). Se llevaron a cabo experimentos con gas de arrastre en vez de a vacío por practicidad experimental, ya que ofrecía un funcionamiento más estable durante la operación en continuo que el uso de la bomba de vacío, evitando el riesgo por fallo de funcionamiento e inestabilidad por vibraciones. En cualquier caso, como el ensuciamiento tiene lugar en el lado de la membrana en contacto con la fase líquida, la influencia del modo de operación (vacío o gas de arrastre) en el comportamiento comparativo frente al ensuciamiento no debería ser el factor determinante.

En la Tabla 9.1 se presentan las condiciones de operación de los tres ensayos de la operación en continuo a largo plazo, tanto con la configuración del líquido por el interior de las fibras (LS) como por la carcasa (SS). Los caudales de líquido y de nitrógeno se fijaron de acuerdo con los resultados obtenidos con la operación de los contactores con gas de arrastre en discontinuo (Capítulo 7), en los que se obtuvieron eficacias de eliminación intermedias por el interior de las fibras de 68.8 ± 0.7 % con el contactor de PDMS y de 74.3 ± 4.1 % para el de PP.

Tabla 9.1 Condiciones de operación de los ensayos de la operación en continuo a largo plazo en configuración con el líquido por el interior de las fibras (LS) y por la carcasa (SS). Q_L : caudal de líquido; Q_L/A_i : flujo de líquido; v_L : velocidad de líquido; Q_{N_2} : caudal de nitrógeno; y Q_{N_2}/A_i : flujo de nitrógeno.

PDMS					PP				
Q_L	Q_L/A_i	v_L	Q_{N_2}	Q_{N_2}/A_i	Q_L	Q_L/A_i	v_L	Q_{N_2}	Q_{N_2}/A_i
L h ⁻¹	L h ⁻¹ m ⁻²	m s ⁻¹	L h ⁻¹	L h ⁻¹ m ⁻²	L h ⁻¹	L h ⁻¹ m ⁻²	m s ⁻¹	L h ⁻¹	L h ⁻¹ m ⁻²
Líquido por fibras (LS)					Líquido por fibras (LS)				
1.80	113.2	0.055	12	750	20.38	113.2	0.065	26	140
Líquido por carcasa (SS)									
1.80	113.2	0.003	12	750					

En estos experimentos a largo plazo, se determinó periódicamente la eficacia de eliminación de metano disuelto en el módulo como parámetro de evaluación del ensuciamiento. El lavado de los módulos se llevó a cabo de acuerdo a las estrategias facilitadas por los fabricantes y recogidas en detalle en el capítulo de Materiales y Métodos de esta tesis doctoral. Los lavados con agua se llevaron a cabo con agua desionizada en contracorriente durante 30 minutos y los lavados químicos con disoluciones de ácido cítrico e hidróxido sódico en contracorriente durante 30 minutos con cada disolución. Ambos lavados se realizaron al caudal de trabajo de los contactores.

9.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

9.2.1 Evaluación del ensuciamiento del contactor de PDMS

En la Figura 9.1 se puede observar la variación de la eficacia de eliminación de metano disuelto en el contactor de PDMS durante la operación en continuo, con el líquido circulando por el interior de las fibras (LS), con un caudal de líquido de 1.80 L h⁻¹ que corresponde a una velocidad de líquido de 0.055 m s⁻¹. Como se puede apreciar, la eficacia de eliminación se mantuvo prácticamente estable o constante (alrededor de un 60 %) durante aproximadamente 120 horas de operación. Sin embargo, a partir de ese periodo, se observó un apreciable y continuo descenso de la eficacia. Esta disminución se puede atribuir al ensuciamiento de la membrana, recuperándose por completo la actividad del contactor con una eficacia próxima al 60 % después de un lavado convencional con agua desionizada durante 30 minutos con un caudal de 1.80 L h⁻¹. A pesar de la utilización de dos filtros en línea para

prevenir el paso de los sólidos del reactor de un tamaño superior a $40\ \mu\text{m}$, la aparición del ensuciamiento fue relativamente temprana, aunque fue reversible con un lavado suave. El crecimiento de organismos biológicamente activos como las bacterias, así como las sustancias excretadas por ellos, como por ejemplo las sustancias poliméricas extracelulares, pueden formar biopelículas en la superficie de la membrana (Shi et al., 2014). Estas sustancias biológicas suelen tener un tamaño entre $1\ \text{nm}$ y $1\ \mu\text{m}$, por lo que pueden pasar con el efluente a tratar por el contactor y ocasionar el ensuciamiento del mismo. El bioensuciamiento se ha descrito como uno de los problemas más importantes en reactores anaerobios de membrana, limitando la aplicación generalizada de los sistemas de membranas en tratamientos de aguas residuales (Lin et al., 2013).

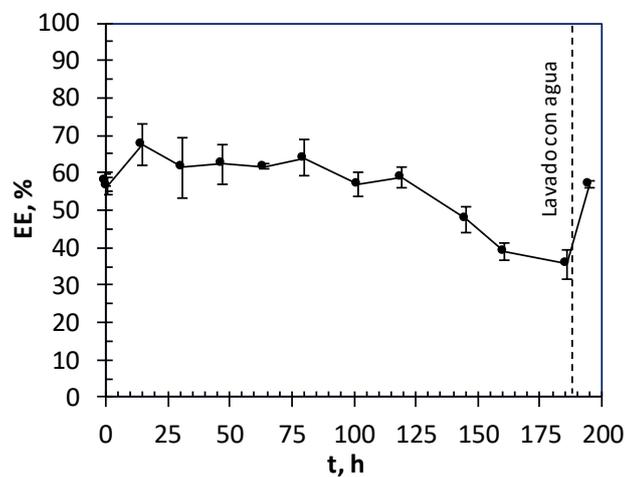


Figura 9.1 Variación de la eficacia de eliminación (EE) de metano disuelto con el contactor de PDMS durante la operación en continuo con el líquido circulando por el interior de las fibras (LS) ($Q_L = 1.80\ \text{L h}^{-1}$; $Q_{N_2} = 12\ \text{L h}^{-1}$; $v_L = 0.055\ \text{m s}^{-1}$).

Los resultados obtenidos con el líquido circulando por la carcasa del módulo (SS) se muestran en la Figura 9.2 con el mismo caudal de agua que en la configuración LS ($1.80\ \text{L h}^{-1}$), correspondiente a una velocidad de líquido de $0.003\ \text{m s}^{-1}$.

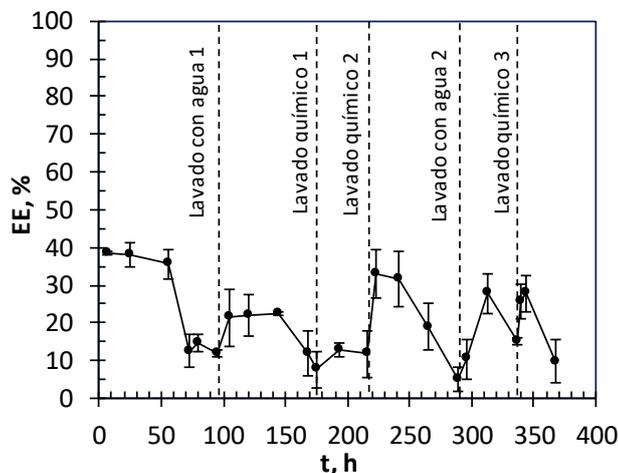


Figura 9.2 Variación de la eficacia de eliminación (EE) de metano disuelto con el contactor de PDMS durante la operación en continuo con el líquido circulando por la carcasa del módulo (SS) ($Q_L = 1.80 \text{ L h}^{-1}$; $Q_{N_2} = 12 \text{ L h}^{-1}$; $v_L = 0.003 \text{ m s}^{-1}$).

En este caso, la duración del periodo en el que se consigue una eficacia de eliminación estable o prácticamente constante (alrededor de 35 %) es considerablemente menor (aproximadamente 50 horas) que la observada con la configuración del líquido por el interior de las fibras. Esta rápida pérdida de eficacia puede estar relacionada con la menor velocidad del líquido cuando éste circula por la carcasa del módulo, lo que podría favorecer el depósito de agentes procedentes del proceso biológico, y por tanto, el ensuciamiento de la membrana. A partir de este periodo inicial, se realizó un primer lavado con agua de 30 minutos de duración a un caudal de 1.80 L h^{-1} (Lavado con agua 1 en la Figura 9.2), tras el cual la eficacia de eliminación se recuperó sólo parcialmente (alrededor de un 20 %), sin alcanzarse la eficacia inicial, y volvió a decrecer de nuevo después de casi 50 horas de operación. Puesto que la eficacia de eliminación no se recuperó completamente tras el lavado con agua, debido probablemente a la baja velocidad del agua en la carcasa del módulo y a un ensuciamiento residual difícil de eliminar solo con agua, se adoptó un protocolo de lavado químico, para tratar de recuperar la eficacia inicial. Este lavado consistió en la recirculación en contracorriente de disoluciones de ácido cítrico e hidróxido durante 30 minutos cada una de ellas y con el mismo caudal de trabajo (1.80 L h^{-1}). Se necesitaron dos lavados químicos consecutivos (Lavado químico 1 y 2 en la Figura 9.2) para restablecer la eficacia a valores similares a los iniciales, aunque se observó un descenso de la eficacia sólo 20 horas de operación después. Los sucesivos lavados con agua y químicos (Lavado con agua 2 y Lavado

químico 3) no consiguieron restablecer la eficacia inicial y la disminución de la misma se observó casi inmediatamente (alrededor de 10 horas de operación). Este efecto en la eficacia de eliminación pudo ser debido al deterioro de la membrana como consecuencia del protocolo de lavado químico y/o a un ensuciamiento irreversible o recalcitrante. En cualquier caso, esta unidad de contactor se desechó y no fue utilizado posteriormente.

Estos resultados ponen de manifiesto la necesidad de establecer un protocolo de prevención del ensuciamiento de la membrana de PDMS que permita evitar o minimizar las necesidades de lavado químico y prolongar, por tanto, la vida útil de las membranas. En base al funcionamiento observado en los experimentos de corta duración, durante los cuales se realizaron lavados diarios con agua sin pérdida de eficacia observable durante 5220 horas de operación (2970 h en LS y 2250 h en SS), una posible estrategia durante el funcionamiento en continuo podría consistir en la realización de retrolavados con agua de una hora de duración cada 24 horas, y emplear los lavados químicos únicamente cuando el ensuciamiento fuera observado tras el lavado con agua.

9.2.2 Evaluación del ensuciamiento del contactor de PP

Los resultados de la variación de la eficacia de eliminación de metano disuelto en el contactor de PP durante la operación en continuo con el líquido circulando por el interior de las fibras (LS), con un caudal de líquido de 20.38 L h^{-1} (velocidad de líquido de 0.065 m s^{-1}) se muestran en la Figura 9.3.

Como se puede observar, la eficacia de eliminación se mantuvo prácticamente constante alrededor de un 70 % durante aproximadamente 200 horas de operación. A partir de ese periodo, se observó un descenso brusco de la eficacia de eliminación, atribuido al ensuciamiento de la membrana, al igual que en el contactor de PDMS. En este caso, el tiempo al cual se observa una disminución de la eficacia de eliminación es algo superior al observado para el contactor de PDMS (120 h de operación). Este hecho puede estar relacionado, además de con una velocidad de líquido algo superior en el caso del contactor de PP (0.065 m s^{-1} , frente a 0.055 m s^{-1} con el de PDMS), con la diferente química superficial de ambos materiales hidrofóbicos que puede influir en la posibilidad de encontrar centros funcionales (-SiOH) donde se favorezca la adhesión de las sustancias orgánicas responsables del ensuciamiento. En este sentido, la estructura química del PDMS podría ser más propensa a la aparición de estos centros.

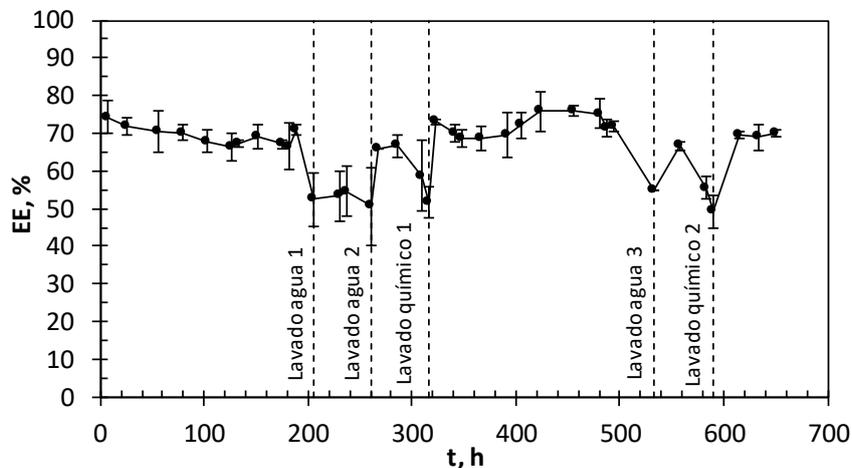


Figura 9.3 Variación de la eficacia de eliminación (EE) de metano disuelto con el contactor de PP durante la operación en continuo con el líquido circulando por el interior de las fibras (LS) ($Q_L = 20.38 \text{ L h}^{-1}$; $Q_{N_2} = 26 \text{ L h}^{-1}$; $v_L = 0.065 \text{ m s}^{-1}$).

Tras un lavado convencional con agua desionizada durante 30 minutos a un caudal de 20.38 L h^{-1} (Lavado agua 1 en la Figura 9.3), no se observó una recuperación de la actividad del contactor, por lo que fue necesaria un lavado prolongado con agua, de dos horas de duración con el mismo caudal anterior (Lavado agua 2 en la Figura 9.3). Después de este lavado, se recuperó la eficacia de eliminación inicial, pero sólo durante 50 horas de operación. Se decidió, por tanto, llevar a cabo un lavado químico (recirculando en contracorriente y con un caudal de 20.38 L h^{-1} disoluciones de ácido cítrico e hidróxido sódico durante 30 minutos cada uno de ellos) para tratar de restablecer el funcionamiento del contactor (Lavado químico 1 en la Figura 9.3), consiguiéndose la recuperación de la eficacia de eliminación hasta su valor inicial (aproximadamente 70 %) y manteniéndose prácticamente estable y constante alrededor de 200 horas de operación más. Tras observar un nuevo descenso de la eficacia de eliminación, se realizó de nuevo lavado con agua desionizada de dos horas de duración (Lavado con agua 3), con el mismo resultado que en el anterior lavado con agua. Después de unas 50 horas de operación, la eficacia volvió a disminuir, por lo que se realizó un nuevo lavado químico (Lavado químico 2 en la Figura 9.3). A partir de este nuevo lavado químico, la eficacia de eliminación se recuperó hasta su valor inicial (70 %) y se mantuvo estable. Estos resultados indican que el lavado químico permite una recuperación completa del rendimiento de la membrana de PP y que no deteriora su estructura, ya que se recupera el comportamiento inicial durante tres ciclos de operación.

Se analizó la concentración de sólidos totales y volátiles a la entrada y salida del módulo de PP, y se presenta en la Tabla 9.2. Los resultados muestran que la concentración de sólidos en el efluente se debe mayoritariamente a sólidos inorgánicos disueltos. La concentración de sólidos no se ve afectada significativamente por la filtración previa a la membrana. El cambio más destacable tras la membrana es la reducción de un 30 % en los sólidos totales volátiles, lo que podría asociarse a una retención de materia orgánica en la membrana.

Tabla 9.2 Concentración de sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV), sólidos suspendidos y sólidos suspendidos volátiles (SSV) a la entrada y salida del módulo de PP.

	Efluente	Muestra premembrana	Muestra postmembrana
ST, mg L⁻¹	3810±61	3903±66	3777±6
SV, mg L⁻¹	230±8	263±28	160±12
Sólidos suspendidos, mg L⁻¹	37±12	35±1	38±1
SSV, mg L⁻¹	37±12	30±2	31±4

El estudio del ensuciamiento de la membrana de PP se prevé completar con el ensayo en continuo con el líquido circulando por la carcasa del módulo, si bien se espera obtener un resultado similar al obtenido con el contactor de PDMS, es decir, una más rápida y drástica disminución de la eficacia de eliminación. Esta disminución de la eficacia podría ser más acentuada en el caso del contactor de PP debido a su mayor sección libre de paso en la carcasa, que conllevaría una menor velocidad de líquido, favoreciendo el proceso de ensuciamiento.

Respecto a la influencia del ensuciamiento sobre la eficacia de eliminación del dióxido de carbono disuelto, se observaron las mismas tendencias que en la eficacia de eliminación de metano disuelto.

Los resultados ponen de manifiesto una mayor estabilidad del contactor de PP que el de PDMS frente al ensuciamiento en la operación en continuo, lo que ha resultado en mayores tiempos de operación, menores necesidades de lavado, mejor comportamiento frente a los lavados químicos y mayor vida útil del módulo de PP. Cabe destacar que después de tres ciclos de operación, no se llegó a observar un deterioro irreversible del contactor de PP.

9.3 CONCLUSIONES

En este capítulo se han presentado los resultados relativos a la evaluación del ensuciamiento de los contactores de membrana durante su operación en continuo. Las principales conclusiones se presentan a continuación.

Para el caso del contactor de PDMS, cuando el líquido circula por el interior de las fibras, se observó un funcionamiento estable y sin aparente ensuciamiento durante 120 horas de operación. A partir de ese período, con un lavado con agua, se consiguió restablecer el funcionamiento del módulo satisfactoriamente. Con la configuración del líquido por la carcasa del módulo, el tiempo de operación estable fue inferior, alrededor de 50 horas de operación, lo que puede estar asociado a la menor velocidad del líquido cuando éste circula por la carcasa del módulo, que favorece el depósito sobre la membrana de las sustancias responsables del ensuciamiento. Se observó que el lavado con agua no restablecía la eficacia inicial del proceso, por lo que fue necesaria un lavado químico, con la recirculación de disoluciones de ácido cítrico e hidróxido sódico a un caudal de 1.80 L h^{-1} durante 30 minutos cada disolución, para restaurar la eficacia. Los sucesivos lavados químicos del contactor de PDMS tuvieron como resultado un acortamiento del tiempo de operación, asociado, probablemente, a la aparición de ensuciamiento irreversible y/o al deterioro de la membrana por los agentes químicos de lavado.

El contactor de PP ha mostrado un mejor comportamiento que el de PDMS frente al ensuciamiento. Con este contactor, cuando el líquido circula por el interior de las fibras, el tiempo de funcionamiento estable hasta el descenso de eficacia fue de unas 200 horas, algo superior que el del contactor de PDMS. El lavado convencional con agua desionizada durante 30 minutos a contracorriente con un caudal de 20.38 L h^{-1} no fue satisfactorio, y un lavado con agua en condiciones más drásticas (mismo caudal que el anterior durante dos horas) sólo consiguió la recuperación de la eficacia de eliminación durante unas 50 horas de operación, y también fue indispensable en este caso el lavado químico del contactor, con la recirculación de disoluciones de ácido cítrico e hidróxido sódico con un caudal de 20.38 L h^{-1} durante 30 minutos cada disolución.

A la vista de los resultados, para la implantación de la tecnología de membrana a escala industrial, parece indispensable la adopción de un protocolo individualizado para cada sistema, en el que se tengan en cuenta la periodicidad de los lavados con agua y químicos con el fin de obtener un rendimiento estable de los contactores durante su funcionamiento en continuo, y que además permita obtener una mayor vida útil de los módulos. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos durante los experimentos de corta duración, en los que se realizaban diariamente

174 | Estudio del ensuciamiento de los contactores de membrana

retrolavados con agua sin observar pérdida de eficacia de eliminación durante 5220 horas de operación con el contactor de PDMS y de 5130 horas con el de PP, se podría establecer un protocolo consistente en retrolavados con agua de una hora de duración cada 24 horas de operación, y emplear los lavados químicos cuando los lavados con agua no resulten eficaces.

10 DIMENSIONADO DE UN CONTACTOR DE PP A ESCALA PILOTO Y ANÁLISIS DE COSTES

El grupo de investigación GI²AM en el que se enmarca la presente tesis doctoral viene explotando un prototipo industrial de biolavador anaerobio en una empresa del sector flexográfico, en colaboración con la compañía holandesa Pure Air Solutions (Bravo et al., 2016). Esta empresa, propietaria de dicho prototipo industrial, mostró un gran interés por los resultados prometedores de recuperación de metano con los contactores de membrana de laboratorio. En este contexto, se planteó la instalación de una unidad a escala piloto para tratar el efluente del reactor anaerobio de dicha instalación. Así, en el marco de una futura ampliación del estudio experimental de laboratorio presentado en esta tesis, en este capítulo se presenta el dimensionado de un sistema de membranas de PP acoplable al reactor anaerobio del prototipo industrial de biolavador, así como un estudio básico de costes de implantación y operación.

10.1 DIMENSIONADO Y SELECCIÓN DE EQUIPOS DEL SISTEMA DE MEMBRANAS DE PP

Para el dimensionado y selección del contactor de membrana de PP a escala piloto, se ha considerado el tratamiento del efluente del reactor anaerobio del prototipo industrial de biolavador anaerobio (Waalkens et al., 2015), instalado en una empresa del sector flexográfico, que cuenta con un caudal de $3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

El sistema de membrana escogido corresponde al contactor de membrana de PP de similares características al utilizado en los ensayos de laboratorio. A escala laboratorio, con este contactor se obtuvieron eficacias de eliminación superiores y mostró mayor robustez frente al ensuciamiento y los lavados químicos. La empresa suministradora Liqui-Cel[®] Membrane Contactors (Alemania) cuenta con una amplia oferta de módulos de desgasificación de membranas implantadas en aplicaciones industriales diversas. Entre los sistemas disponibles, se han seleccionado los módulos 4x28 Liqui-Cel[®] Extra-Flow, adecuados para tratar el caudal de trabajo. Las principales características de este contactor se muestran en la Tabla 10.1.

Tabla 10.1 Principales características del módulo 4x28 Liqui-Cel® Extra-Flow (Liqui-Cel Membrane Contactors, Alemania).

Número de fibras	31000
Longitud del módulo, m	0.789
Diámetro interno, μm	220
Diámetro externo, μm	300
Área externa, m^2	20
Diámetro del módulo, m	0.116
Rango típico de caudal de líquido, $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$	0.9 – 6.8
Temperatura máxima de operación, $^{\circ}\text{C}$	40
Presión máxima en las fibras, bar	4.1
Presión máxima en la carcasa, bar	7.2

Para estimar la eficacia de la operación y determinar el número de módulos necesarios, se determinó el coeficiente global de transferencia de materia (K_L) a partir de la ecuación (8.1), que considera la transferencia de materia a través de la membrana y a través de la fase líquida, despreciando la transferencia de materia en la fase gas. Posteriormente, y a partir del coeficiente global estimado, se calculó la eficacia de eliminación de metano disuelto (EE) a partir del balance de materia a la fase líquida (ecuación (4.6)). Para estos cálculos se ha considerado la circulación del líquido por el interior de las fibras, ya que se consiguen eficacias superiores, y a la vista de los resultados del estudio de ensuciamiento, éste es menor con el fluido por las fibras para este tipo de aplicación. Además, se ha optado por la operación a vacío de los contactores, para poder reutilizar el metano recuperado. La presión de vacío a la que se va a operar es de 800 mbar, con la que se obtienen mayores eficacias de eliminación.

En la Tabla 10.2, se muestra el coeficiente global estimado de transferencia de materia y la eficacia de eliminación utilizando varias configuraciones de contactores PP 4x28 Liqui-Cel® Extra-Flow. Se ha considerado la instalación de un módulo adicional para su puesta en marcha durante las operaciones de mantenimiento y lavado de los contactores sin detener el funcionamiento de la unidad de desgasificación. Se ha seleccionado la configuración de 2+1, que alcanza una eficacia de eliminación estimada del 70 % y que resulta en un sistema modular más operativo en caso de fallo de alguno de los módulos.

Tabla 10.2 Coeficiente global de transferencia de materia (K_L) y la eficacia de eliminación (EE) para los módulos industriales 4x28 Liqui-Cel® Extra-Flow, Liqui-Cel® Membrane Contactors (Alemania) con el líquido por el interior de las fibras.

Nº de módulos	$K_L, m s^{-1}$	EE, %
1+1	$3.73 \cdot 10^{-5}$	59
2+1	$2.97 \cdot 10^{-5}$	70

En la Figura 10.1, se muestra un diagrama del sistema propuesto que consta de: los módulos de membrana, las bombas de agua y de vacío necesarias para el bombeo del líquido y la aplicación de vacío en los contactores, respectivamente; dos filtros previos a cada módulo, necesarios para prevenir el taponamiento de las fibras de los contactores debido a los sólidos en el efluente a tratar; y finalmente, dos válvulas de retención por cada membrana, necesarias para controlar el paso del efluente a través de los módulos de membrana.

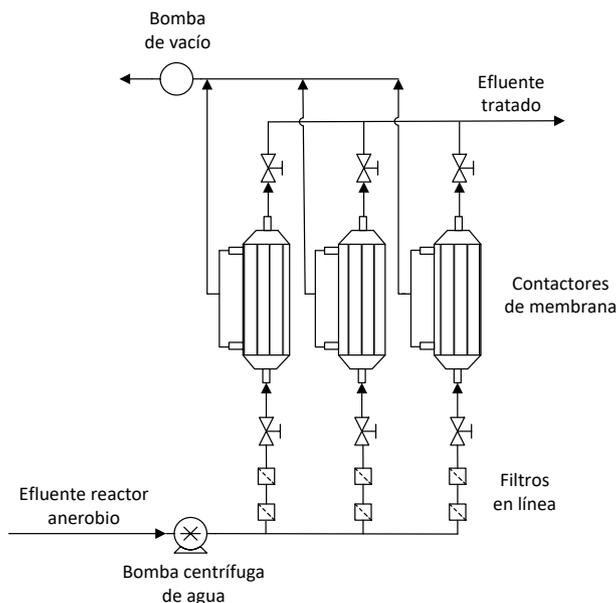


Figura 10.1 Diagrama del sistema de contactores de membrana de PP a escala piloto (Distribución 2+1).

La bomba de agua seleccionada fue una bomba centrífuga Lowara CEA (M) 70/3 V/A (Lowara Xylem Inc., USA), cuyas especificaciones se muestran en la Tabla 10.3.

Tabla 10.3 Especificaciones de la bomba de agua Lowara CEA (M) 70/3 V/A (Lowara Xylem Inc., USA).

Voltaje, V	230
Potencia, kW	0.37
Caudal máximo, L min ⁻¹	80
Pérdida de carga máxima, m	22
Presión máxima de trabajo, bar	8
Temperatura máxima de trabajo, °C	110

En la Tabla 10.4 se muestran las especificaciones de la bomba de vacío escogida, Mink MM 1104 BV (Busch, España).

Tabla 10.4 Especificaciones de la bomba de vacío Mink MM 1104 BV (Busch, España).

Potencia nominal del motor, kW	1.15
Caudal nominal, m ³ h ⁻¹	62/75
Vacío límite, mbar	60
Velocidad nominal de rotación, min ⁻¹	1500/1800
Nivel sonoro, dB	66/70

Las válvulas de retención seleccionadas fueron tipo de bola fabricadas en PVC, modelo 546 True Union Ball Valve (GF, USA) y los filtros colocados antes de cada módulo de membrana fueron metálicos, con un tamaño de malla de 100 y 40 µm, modelos FIA250 1-10-0100-B-E1-N y FIA250 1-10-0040-B-E1-N (Gesfilter, España).

10.2 ESTUDIO DE COSTES DE LA IMPLANTACIÓN

Se han calculado la inversión y los costes anuales implicados en el proceso, obtenidos a partir de la selección de los contactores de membrana y el diseño industrial que se ha propuesto anteriormente.

Respecto a la inversión, se incluyen los contactores de membrana, los filtros, las válvulas de retención, las bombas de vacío y de agua, los costes de material adicional como tuberías, accesorios, etc. (asumiendo un valor del 5 % de la inversión, excepto los contactores de membrana) y los costes de instalación de la unidad (asumiendo un 20 % de la inversión en equipos y materiales).

En la Tabla 10.5, se presenta la inversión total correspondiente al sistema de prototipo industrial 2+1 de módulos 4x28 Liqui-Cel® Extra-Flow.

Tabla 10.5 Inversión para el sistema 2+1 de módulos 4x28 Liqui-Cel® Extra-Flow para el tratamiento de 3 m³ h⁻¹ de efluente.

Unidad	Equipo	Coste unitario (€)	Cantidad	Importe (€)
Ud	Bomba de agua	468.36	2	936.72
Ud	Bomba de vacío	3005.00	1	3005.00
Ud	Filtros	130.50	6	783.00
Ud	Válvula de retención	51.57	6	309.42
Ud	Contactador 4x28 Liqui-Cel® Extra-Flow	2341.97	3	7025.90
	Resto material			251.71
	Instalación			2412.01
			Total (€)	14723.77

Como se puede observar, la partida correspondiente a los módulos de membrana es próxima a la mitad de la inversión total de la instalación.

Los costes energéticos, de reactivos utilizados y de personal se muestran en la Tabla 10.6. Los costes energéticos son los debidos al consumo eléctrico de las bombas de presión de vacío y bombeo de líquido, considerando un consumo eléctrico correspondiente al 70 % y 80 % de su potencia máxima, respectivamente. En cuanto a los costes de reactivos utilizados en el proceso, se calculan en base al lavado con agua y lavado químico de los contactores, siguiendo la estrategia de lavado propuesta tras los resultados obtenidos en el estudio de ensuciamiento recogido en el capítulo 9 de esta memoria. Esta estrategia consiste en un retrolavado diario de los contactores con agua y un potencial lavado químico anual con disoluciones de hidróxido sódico y ácido cítrico, cuando el lavado con agua no proporcione resultados satisfactorios. El lavado con agua consiste en la recirculación de agua cada 24 horas de operación durante una hora. El lavado químico consiste en la recirculación de disoluciones de hidróxido sódico (2 %) y ácido cítrico (10 %) de una duración de 30 minutos cada disolución y posterior enjuague con agua. Para los costes de personal, se ha considerado un operario/analista con 7 horas de trabajo semanal y un técnico medio con una hora de trabajo semanal.

Tabla 10.6 Costes energéticos, de reactivos y de personal de la instalación de prototipo industrial con los módulos 4x28 Liqui-Cel® Extra-Flow.

Unidad	Operación	Coste unitario (€)	Tiempo operación anual	Importe (€ año ⁻¹)
h	Bombeo de líquido	0.03	8760	246.33
h	Generación de vacío	0.08	8760	669.92
Subtotal (€ año⁻¹)				916.25
Unidad	Reactivo	Coste unitario (€)	Cantidad anual	Importe (€ año ⁻¹)
L	Agua descalcificada	0.05	4337.9	216.90
kg	Hidróxido sódico	3.19	0.7	2.23
kg	Ácido cítrico anhidro	6.59	1.5	9.89
Subtotal (€ año⁻¹)				229.02
Unidad	Personal	Coste unitario (€)	Tiempo trabajado anual	Importe (€ año ⁻¹)
h	Operario/analista	12	364	4368
h	Técnico medio	35	52	1820
Subtotal (€ año⁻¹)				6188
Importe total (€ año⁻¹)				7333.27

Como se observa en la Tabla 10.6, los costes de personal contribuyen en gran medida a los costes totales del proceso.

Con la implantación de los contactores de membrana en efluentes anaerobios se puede evitar la generación de atmósferas explosivas debido a emisiones difusas de metano cuando los efluentes anaerobios se descargan en espacios cerrados, como el alcantarillado. Además, la implantación de esta tecnología tiene una gran importancia desde el punto de vista de minimizar los impactos ambientales de los procesos anaerobios, ya que las emisiones difusas de metano contribuyen negativamente al calentamiento global y, como consecuencia, al agravamiento del cambio climático. Este impacto sobre el medio ambiente es aún más agresivo cuando se vierten sin tratamiento posterior grandes caudales de efluentes anaerobios.

10.3 CONCLUSIONES

En este capítulo, en respuesta a un potencial interés en la aplicación del estudio experimental presentado en esta tesis a escala piloto, se ha presentado el dimensionado de una unidad de prototipo industrial de contactor de membrana de PP para tratar un efluente anaerobio de $3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, que corresponde al prototipo industrial de biolavador anaerobio desarrollado y operado por el grupo de investigación GI²AM y la empresa Pure Air Solutions.

Se tuvo en cuenta la eficacia del proceso para elegir el número adecuado de contactores. Se seleccionaron los módulos industriales 4x28 Liqui-Cel® Extra-Flow, con una distribución de 2+1 operando bajo condiciones de vacío de 800 mbar, para la cual se estimó una eficacia de eliminación del 70 %.

En referencia a los costes implicados en la implantación, se propuso un diseño que constaba de los contactores, válvulas, filtros y bombas de agua y de vacío. Se ha calculado la inversión necesaria, así como los costes totales anuales que incluyeron los costes energéticos, de reactivos y de personal. Además de la inversión, se observó que los costes de personal fueron los más elevados del proceso. La inversión necesaria se ha calculado de 14723€ y los costes operacionales de 7333 € año⁻¹.

11 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En este trabajo de tesis doctoral se ha realizado el estudio de la eliminación del metano disuelto en el efluente de un reactor anaerobio EGSB a escala laboratorio mediante contactores de membrana de fibras huecas de polidimetilsiloxano (PDMS) y polipropileno (PP). Las principales conclusiones que se pueden extraer de este trabajo se exponen a continuación.

- I. La tecnología de membranas, y concretamente los contactores de membrana de fibras huecas, se ha mostrado como una tecnología eficaz a escala laboratorio para la recuperación de metano disuelto en efluentes de tratamientos anaerobios.
- II. Durante la operación de los contactores de membrana de PDMS y PP, se determinó un tiempo de operación mínimo de los mismos de 60 minutos hasta alcanzar el estado estacionario.
- III. Tanto en la operación a vacío como con nitrógeno como gas de arrastre, al incrementar el caudal de líquido tratado por los contactores de PDMS y PP, se observó un descenso en la eficacia de eliminación. Además, la eficacia de eliminación con la configuración del líquido por el interior de las fibras fue superior a la eficacia obtenida con la configuración del líquido por la carcasa de los contactores.
- IV. Durante la operación a vacío, al aumentar la presión de vacío ejercida en el lado del gas, la eficacia de eliminación de metano disuelto aumentó en los contactores de PDMS y PP. Cuando ambos módulos trabajaron con el líquido por el interior de las fibras, el contactor de PP mostró una mayor eficacia de eliminación que el de PDMS en condiciones suaves de presión de vacío y caudales, debido a la aparición de mojado de los poros en el contactor de PP bajo condiciones drásticas. En la operación a vacío, se obtuvieron eficacias de eliminación máximas de 77.2 % con el contactor de PDMS (a 800 mbar de presión de vacío y un caudal de líquido de 0.36 L h^{-1}) y de 93.3 % con el contactor de PP (a 800 mbar de presión de vacío y un caudal de líquido de 4.07 L h^{-1}), ambos trabajando con la configuración del líquido por el interior de las fibras.
- V. El estudio de la recuperación energética del proceso operando a vacío puso de manifiesto que la energía recuperada a partir del metano disuelto recogido con los contactores de membrana es superior a la energía necesaria para las operaciones de bombeo de líquido y generación de vacío, en todas las condiciones de vacío estudiadas con los contactores. Además, con los módulos de PDMS y PP se evita la emisión de hasta $37 \text{ kg CO}_2\text{eq año}^{-1}$

(683 kg CO₂eq por cada 1000 m³ de agua tratada) y 160 kg CO₂eq año⁻¹ (1128 kg CO₂eq por cada 1000 m³ de agua tratada), respectivamente, lo que resalta la gran importancia medioambiental de esta tecnología.

- VI. Durante la operación con nitrógeno como gas de arrastre, se observó que, a bajos caudales de nitrógeno, la eficacia de eliminación de metano disuelto aumentó con el caudal de gas, especialmente en el contactor de PDMS. Sin embargo, a caudales de nitrógeno elevados, la variación del caudal de gas no tuvo una influencia significativa en la eficacia de eliminación. En este modo de operación, la eficacia de eliminación del contactor de PP fue superior a la del contactor de PDMS para todas las condiciones operacionales ensayadas. En la operación con nitrógeno como gas de arrastre, se obtuvieron eficacias de eliminación máximas de 74 % con el contactor de PDMS (con un caudal de nitrógeno de 0.1 L h⁻¹ y un caudal de líquido de 0.36 L h⁻¹) y de 98.5 % con el contactor de PP (con un caudal de nitrógeno de 26 L h⁻¹ y un caudal de líquido de 4.07 L h⁻¹), ambos trabajando con la configuración del líquido por el interior de las fibras.
- VII. Si se comparan los dos modos de operación estudiados, con el contactor de PDMS se obtienen eficacias de eliminación de metano disuelto similares en ambos modos de operación cuando el caudal de líquido tratado es bajo. Sin embargo, cuando se tratan caudales elevados, se observaron mayores eficacias de eliminación con la operación a vacío. Para el caso del contactor de PP, se obtuvieron eficacias de eliminación ligeramente superiores en la operación con gas de arrastre, independientemente del caudal de líquido tratado.
- VIII. La eficacia de eliminación de dióxido de carbono disuelto fue inferior a la eficacia de eliminación de metano disuelto para los contactores de PDMS y PP trabajando en los dos modos de operación, a vacío y con gas de arrastre.
- IX. Respecto al estudio de los coeficientes de transferencia de materia, tanto en la operación a vacío como en la operación con gas de arrastre, se observó que el coeficiente global de transferencia de materia aumentó con el caudal de líquido tratado para los contactores de PDMS y PP. Sin embargo, en la operación a vacío se observó un descenso brusco del coeficiente cuando se trabajó a caudales superiores a 13.56 L h⁻¹ con el contactor de PP, lo que puede atribuirse al mojado de los poros. Tras hacer una estimación de los coeficientes de transferencia de materia, se observó que la resistencia a la transferencia de materia predominante es la que ofrece la fase líquida, mientras que la resistencia de la fase gas se puede

considerar despreciable. Además, en la operación a vacío con el contactor de PP, se observó que la resistencia a la transferencia de materia de la membrana es despreciable cuando los poros están llenos de la fase gas, pero que influye significativamente en la resistencia global cuando aparece el fenómeno de mojado de los poros (ocupación de los poros con la fase líquida).

- X. Durante el funcionamiento con experimentos de corta duración, no se observó una pérdida de eficacia de eliminación asociada al ensuciamiento de las membranas realizando retrolavados diarios con agua desionizada. Estos retrolavados permitieron un funcionamiento estable de los módulos durante 5220 h de operación (2970 h con el líquido por las fibras y 2250 h por la carcasa) para el contactor de PDMS, y de 5130 h (3510 h con el líquido por las fibras y 1620 h por la carcasa) para el contactor de PP. Durante el funcionamiento en continuo, sin lavados diarios con agua, el lavado químico fue fundamental para recuperar la eficacia de eliminación inicial del proceso. Con el líquido por el interior de las fibras, en el contactor de PDMS se apreció una disminución de la eficacia de eliminación de metano disuelto después de 120 horas de operación, mientras que con el módulo de PP esta disminución se observó tras 200 horas. El lavado químico resultó ser más agresivo para el contactor de PDMS, ya que el presunto deterioro de la membrana no permitió continuar su operación durante más de dos ciclos de operación. Sin embargo, el contactor de PP no vio modificada su eficacia tras los lavados químicos, recuperando su comportamiento inicial durante al menos tres ciclos de operación. A tenor de los resultados, una posible estrategia de lavado de estos contactores podría consistir en retrolavados diarios con agua y recurrir a los lavados químicos únicamente al observar ensuciamiento no reversible con agua.
- XI. En el dimensionado de una unidad prototipo industrial del contactor de PP, se seleccionó el equipo 4x28 Liqui-Cel® Extra-Flow (Liqui-Cel® Membrane Contactors, Alemania) con una configuración 2+1. Un estudio básico de los costes reveló que los costes de personal son los más elevados del proceso. Además, la inversión necesaria se ha calculado de 14723€.

Esta tesis doctoral ha constituido uno de los primeros estudios de la tecnología de membranas para la recuperación de metano disuelto en un efluente anaerobio. Los resultados obtenidos sientan las bases para la posibilidad de implantación de esta tecnología a escala industrial acoplada a sistemas anaerobios de tratamientos de aguas residuales domésticas o industriales. Con el fin de

profundizar en el estudio de esta tecnología, se propone continuar trabajando en las siguientes líneas:

- I. Realización de estudios más completos sobre el ensuciamiento de los contactores de membrana para poder elaborar protocolos de lavado más adecuados al proceso, especialmente en lo que se refiere al lavado químico. Asimismo, resulta necesario un estudio más complejo sobre los mecanismos, origen y caracterización del ensuciamiento, que permita minimizar su influencia sobre la operación de los contactores.
- II. Estudio de diferentes materiales de membrana a los utilizados en esta memoria, así como diferentes configuraciones de contactores de membrana.
- III. Ampliación del estudio con la prueba de la tecnología a escala piloto.
- IV. Estudio de otros procesos de desgasificación de líquidos de interés (purificación de agua, hidrocarburos, etc.).

12 NOMENCLATURA

A	Área de contacto, m ²
A_e	Área externa de las fibras del contactor de membrana, m ²
A_{exp}	Área de referencia de la membrana para el cálculo del coeficiente global de transferencia de materia, m ²
AEMA	Agencia Europea de Medio Ambiente
A_i	Área interna de las fibras del contactor de membrana, m ²
AGV	Concentración de ácidos grasos volátiles, mg CH ₃ COOH L ⁻¹
A_G	Área de la membrana en contacto con la fase gas, m ²
A_L	Área de la membrana en contacto con la fase líquida, m ²
A_{ml}	Área de la membrana media logarítmica entre la que está en contacto con la fase líquida y la que está en contacto con la fase gas, m ²
AnMBR	<i>Anaerobic Membrane Bioreactor</i> (Bioreactor anaerobio de membrana)
C_{CH4}	Concentración de metano, mg m ⁻³
C_{CO2}	Concentración de dióxido de carbono, mg L ⁻¹
C_e	Concentración de entrada al reactor, mg DQO L ⁻¹
C_G	Concentración de metano o dióxido de carbono en la fase gas, mg L ⁻¹
C_{GH}	Concentración de metano o dióxido de carbono en el espacio de cabeza después del equilibrio, mg L ⁻¹
CIP	<i>Cleaning in Place</i> (Limpieza "in situ")
C_L	Concentración de metano o dióxido de carbono disuelto en la fase líquida, mg L ⁻¹

C_L[*]	Concentración de metano o dióxido de carbono en la fase líquida que está en equilibrio con la fase gas, mg L ⁻¹
C_{L1}	Concentración de metano o dióxido de carbono disuelto en la fase líquida a la entrada del contactor de membrana, mg L ⁻¹
C_{L2}	Concentración de metano o dióxido de carbono disuelto en la fase líquida a la salida del contactor de membrana, mg L ⁻¹
CO	Carga orgánica, kg DQO m ⁻³ d ⁻¹
COV	Compuesto orgánico volátil
C_s	Concentración de salida del reactor, mg DQO L ⁻¹
CSTR	<i>Continuous Stirred Tank Reactor</i> (Reactor continuo de tanque agitado)
D	Difusividad, m ² s ⁻¹
d_e	Diámetro equivalente, m
d_{ext}	Diámetro externo de las fibras, m
D_{G,eff}	Difusividad efectiva, m ² s ⁻¹
D_{G,Kn}	Coefficiente de difusión de Knudsen, m ² s ⁻¹
D_{G,m}	Coefficiente de difusión molecular, m ² s ⁻¹
DHS	<i>Down-flow Hanging Sponge reactor</i> (reactor de esponjas colgantes de flujo descendente)
d_{int}	Diámetro interno de las fibras, m
DQO	Demanda química de oxígeno
EE	Eficacia de eliminación, %
EGSB	<i>Expanded Granular Sludge Bed reactor</i> (Reactor anaerobio de lecho granular expandido)

EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos)
EPS	<i>Extracellular Polymeric Substances</i> (Sustancias poliméricas extracelulares)
ΣF	Pérdidas por fricción, $J\ kg^{-1}$
GEI	Gases de efecto invernadero
GWP	<i>Global Warming Potential</i> (Potencial de calentamiento global)
Gz	Número de Graetz
H	Constante adimensional de la Ley de Henry
HRT	<i>Hydraulic Retention Time</i> (Tiempo de retención hidráulico)
IPPC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> (Panel Intergubernamental del Cambio Climático)
$K_{L, exp}$	Coficiente de materia global experimental referido a la fase líquida, $m\ s^{-1}$
k_G	Coficiente individual de transferencia de materia en la fase gas, ms^{-1}
k_L	Coficiente individual de transferencia de materia en la fase líquida, $m\ s^{-1}$
k_m	Coficiente individual de transferencia de materia en la membrana, $m\ s^{-1}$
$k_{m,G}$	Contribución al coeficiente individual de transferencia de materia cuando los poros están llenos de gas, $m\ s^{-1}$
$k_{m,L}$	Contribución al coeficiente individual de transferencia de materia cuando los poros están llenos de líquido, $m\ s^{-1}$
K_L	Coficiente de materia global referido a la fase líquida, ms^{-1}
I	Espesor de la membrana, m
L	Longitud de las fibras del contactor de membrana, m

LS	<i>Lumen side</i> (Circulación del fluido por el interior de las fibras del contactor de membrana)
M	Peso molecular, g mol^{-1}
n	Número de fibras
OMS	Organización Mundial de la Salud
P_A	Presión de descarga, bar
P_D	Presión de succión, bar
PDMS	Polidimetilsiloxano
Perm	Permeabilidad, $\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
P_i	Presión a la entrada de la bomba, bar
P_o	Presión a la salida de la bomba, bar
PP	Polipropileno
P_{vac}	Presión de vacío, mbar
Q_L	Caudal de líquido, L h^{-1}
Q_{N₂}	Caudal de nitrógeno, L h^{-1}
R	Constante universal de los gases ideales, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
RCO	<i>Regenerative Catalytic Oxidation</i> (Oxidación catalítica regenerativa)
Re	Número de Reynolds
R_L	Resistencia de la fase líquida a la transferencia de materia, s m^{-3}

R_m	Resistencia de la membrana a la transferencia de materia, s m ⁻³
R_T	Resistencia global a la transferencia de materia, s m ⁻³
RTO	<i>Regenerative Thermal Oxidation</i> (Oxidación térmica regenerativa)
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
SMP	<i>Soluble Microbial Products</i> (productos microbianos solubles)
SRT	<i>Solids Retention Time</i> (Tiempo de retención de sólidos)
SS	<i>Shell Side</i> (Circulación del fluido por la carcasa del contactor de membrana)
SSV	Sólidos suspendidos volátiles, mg L ⁻¹
ST	Sólidos totales, mg L ⁻¹
SV	Sólidos volátiles, mg L ⁻¹
t	Tiempo
T	Temperatura, K
T_a	Temperatura de succión, K
UASB	<i>Up Flow Anaerobic Sludge Bed Reactor</i> (Reactor anaerobio de flujo ascendente)
v	Velocidad, m s ⁻¹
Σv	Volumen de difusión atómica
v_c	Volumen molar, m ⁻³ mol ⁻¹

V_{GH}	Volumen de gas en el espacio de cabeza del vial, mL
V_L	Volumen de líquido en el vial, mL
W_b	Consumo energético del bombeo del líquido, J kg ⁻¹
W_c	Consumo energético del compresor, J kg ⁻¹
X	Fracción de poro llena de líquido

Letras griegas

β	Coefficiente de la estimación empírica de Prasad y Sirkar (1988)
γ	Coefficiente isentrópico de compresión del gas
ϵ	Porosidad
μ	Viscosidad, g m ⁻¹ s ⁻¹
ρ	Densidad, g m ⁻³
τ	Tortuosidad
ϕ	Fracción de empaquetamiento de las fibras

13 BIBLIOGRAFÍA

- Abdullahi, M. E., Hassan, M. A. A., Noor, Z. Z. y Ibrahim, R. K. R. (2014). Application of a packed column air stripper in the removal of volatile organic compounds from wastewater. *Reviews in Chemical Engineering*, 30(5), 431–451.
- Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA). (2015). *Living in a changing climate*. Copenhagen, Dinamarca.
- Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA). (2016a). Data viewer on greenhouse gas emissions and removals, sent by countries to UNFCCC and the EU Greenhouse Gas Monitoring Mechanism (EU Member States). Disponible en línea: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/data-viewers/greenhouse-gases-viewer>.
- Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA). (2016b). *Technical report No 15/2016 Annual European Union greenhouse gas inventory 1990 – 2014 and inventory report 2016*. Copenhagen, Dinamarca.
- Ahmed, T., Semmens, M. J. y Voss, M. A. (2004). Oxygen transfer characteristics of hollow-fiber , composite membranes, 8(3), 637–646.
- Alderman, B. J., Theis, T. L. y Collins, A. G. (1998). Optimal design for anaerobic pretreatment of municipal wastewater - Closure. *J. Environ. Eng.*, 125(7), 679–680.
- Alves, M., Cavaleiro, A. J., Ferreira, E. C., Amaral, A. L., Mota, M., Da Motta, M., Vivier, H. y Pons, M. N. (2000). Characterisation by image analysis of anaerobic sludge under shock conditions. *Water Science and Technology*, 41(12), 207–214.
- Angelidaki, I. y Sanders, W. (2004). Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 3(2), 117–129.
- Appels, L., Baeyens, J., Degève, J. y Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(6), 755–781.
- Arcand, Y., Guiot, S. R., Desrochers, M. y Chavarie, C. (1994). Impact of the reactor hydrodynamics and organic loading on the size and activity of anaerobic granules. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 56(1), B23–B35.
- Arruebo, M., Coronas, J., Menéndez, M. y Santamaría, J. (2001). Separation of hydrocarbons from natural gas using silicalite membranes. *Separation and Purification Technology*, 25(1–3), 275–286.
- Asaeda, M., Ishida, M. y Tasaka, Y. (2005). Pervaporation Characteristics of Silica-Zirconia Membranes for Separation of Aqueous Organic Solutions . *Separation Science and Technology*, 40(1–3), 239–254.
- Asimakopoulou, A. y Karabelas, A. (2006). A study of mass transfer in hollow-fiber membrane contactors—The effect of fiber packing fraction. *Journal of Membrane Science*, 282(1–2), 430–441.

- Atchariyawut, S., Jiraratananon, R. y Wang, R. (2007). Separation of CO₂ from CH₄ by using gas-liquid membrane contacting process. *Journal of Membrane Science*, 304(1–2), 163–172.
- Baker, R. W. (2012). *Membrane Technology and Applications*. (John Wiley & Sons Inc., Ed.) (3ª). Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
- Bandara, W. M. K. R. T. W., Ikeda, M., Satoh, H., Sasakawa, M., Nakahara, Y., Takahashi, M. y Okabe, S. (2013). Introduction of a Degassing Membrane Technology into Anaerobic Wastewater Treatment. *Water Environment Research*, 85(5), 387–390.
- Bandara, W. M. K. R. T. W., Kindaichi, T., Satoh, H., Sasakawa, M., Nakahara, Y., Takahashi, M. y Okabe, S. (2012). Anaerobic treatment of municipal wastewater at ambient temperature: Analysis of archaeal community structure and recovery of dissolved methane. *Water Research*, 46(17), 5756–64.
- Bandara, W. M. K. R. T. W., Satoh, H., Sasakawa, M., Nakahara, Y., Takahashi, M. y Okabe, S. (2011). Removal of residual dissolved methane gas in an upflow anaerobic sludge blanket reactor treating low-strength wastewater at low temperature with degassing membrane. *Water Research*, 45(11), 3533–40.
- Barcón, T., Hernández, J., Gómez-Cuervo, S., Garrido, J. M. y Omil, F. (2015). Characterization and biological abatement of diffuse methane emissions and odour in an innovative wastewater treatment plant. *Environmental Technology*, 36(16), 2105–2114.
- Bessarabov, D. G., Jacobs, E. P., Sanderson, R. D. y Beckman, I. N. (1996). Use of nonporous polymeric flat-sheet gas-separation membranes in a membrane-liquid contactor: Experimental studies. *Journal of Membrane Science*, 113(2), 275–284.
- Bhaumik, D., Majumdar, S., Fan, Q. y Sirkar, K. K. (2004). Hollow fiber membrane degassing in ultrapure water and microbiococontamination. *Journal of Membrane Science*, 235(1–2), 31–41.
- Bhave, R. R. (1991). *Inorganic membranes — synthesis, characteristics and applications*. *Inorganica Chimica Acta*. New York: Van Nostrand Reinhold.
- Bick, A., Gillerman, L., Manor, Y. y Oron, G. (2012). Economic assessment of an integrated membrane system for secondary effluent polishing for unrestricted reuse. *Water*, 4(1), 219–236.
- Bitton, G. (2011). *Wastewater microbiology* (4th ed., Vol. 40). Wiley-Blackwell.
- Bougie, F. y Iliuta, M. C. (2013). Analysis of Laplace-Young equation parameters and their influence on efficient CO₂ capture in membrane contactors. *Separation and Purification Technology*, 118, 806–815.
- Braunbarth, C. M., Boudreau, L. C. y Tsapatsis, M. (2000). Synthesis of ETS-4 / TiO₂ composite membranes and their pervaporation performance. *Journal of Membrane Science*, 174(1), 31–42.
- Bravo, D., Álvarez-Hornos, F.J., Peña-Roja, J.M., Gabaldón, C. (2016). Control of VOCs

- from printing press air emissions by anaerobic bioscrubber: performance and model using Aspen Plus. En: *II Jornadas Nacionales de Bioprocesos para el Tratamiento de Aire, Valencia, España*.
- Buswell, A. M. y Boruff, C. S. (1932). The Relation between the Chemical Composition of Organic Matter and the Quality and Quantity of Gas Produced during Sludge Digestion Published by : Water Environment Federation content in a trusted digital archive . We use information technology and tools. *Sewage Works Journal*, 4(3), 454–460.
- Cakir, F. Y. y Stenstrom, M. K. (2005). Greenhouse gas production: a comparison between aerobic and anaerobic wastewater treatment technology. *Water Research*, 39(17), 4197–203.
- Cengel, Y. y Boles, M. (2008). *Thermodynamics: An Engineering Approach* (6th ed.). New York: McGraw-Hill.
- Chabanon, E., Belaïssaoui, B. y Favre, E. (2014). Gas–liquid separation processes based on physical solvents: opportunities for membranes. *Journal of Membrane Science*.
- Chabanon, E., Roizard, D. y Favre, E. (2011). Membrane contactors for postcombustion carbon dioxide capture: A comparative study of wetting resistance on long time scales. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(13), 8237–8244.
- Chellam, S. y Wiesner, M. R. (1998). Estimating costs for integrated membrane systems. *American Water Works Association*, 90(11), 96–104.
- Chen, J. P., Kim, S. . y Ting, Y. . (2003). Optimization of membrane physical and chemical cleaning by a statistically designed approach. *Journal of Membrane Science*, 219(1), 27–45.
- Choi, B. y Yi, J. (2000). Simulation and optimization on the regenerative thermal oxidation of volatile organic compounds. *Chemical Engineering Journal*, 76, 103–114.
- Clesceri, L. S., Eaton, A. D., Greenberg, A. E. y Franson, M. A. H. (Eds.). (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (22nd ed.). Washington DC: American Public Health.
- Collins, G., Foy, C., McHugh, S., Mahony, T. y O’Flaherty, V. (2005). Anaerobic biological treatment of phenolic wastewater at 15-18 degrees C. *Water Research*, 39(8), 1614–20.
- Comisión Europea. (2015). *Climate action progress report*. Bruselas, Bélgica.
- Comisión Europea. (2016). Estrategias y objetivos climáticos. Disponible en línea: http://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/index_es.htm.
- Cookney, J., Cartmell, E., Jefferson, B. y McAdam, E. J. (2012). Recovery of methane from anaerobic process effluent using poly-di-methyl-siloxane membrane contactors. *Water Science and Technology : A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 65(4), 604–10.

- Cookney, J., Mcleod, A., Mathioudakis, V., Ncube, P., Soares, A., Jefferson, B. y McAdam, E. J. (2016). Dissolved methane recovery from anaerobic effluents using hollow fibre membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 502, 141–150.
- Crone, B. C., Garland, J. L., Sorial, G. A. y Vane, L. M. (2016). Significance of dissolved methane in effluents of anaerobically treated low strength wastewater and potential for recovery as an energy product: A review. *Water Research*, 104, 520–531.
- Cussler, E. L. (1984). *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press.
- Daelman, M. R. J., Van Voorthuizen, E. M., Van Dongen, L. G. J. M., Volcke, E. I. P. y Van Loosdrecht, M. C. M. (2013). Methane and nitrous oxide emissions from municipal wastewater treatment - Results from a long-term study. *Water Science and Technology*, 67(10), 2350–2355.
- Daelman, M. R. J., van Voorthuizen, E. M., van Dongen, U. G. J. M., Volcke, E. I. P. y van Loosdrecht, M. C. M. (2012). Methane emission during municipal wastewater treatment. *Water Research*, 46(11), 3657–3670.
- Dahuron, L. y Cussler, L. (1988). Protein Extractions with Hollow Fibers. *AIChE Journal*, 34(1), 131–136.
- Dindore, V. Y., Brilman, D. W. F., Geuzebroek, R. H. y Versteeg, G. F. (2004). Membrane-solvent selection for CO₂ removal using membrane gas-liquid contactors. *Separation and Purification Technology*, 40(2), 133–145.
- El-Fadel, M. y Massoud, M. (2001). Methane emissions from wastewater management. *Environmental Pollution*, 114(2), 177–185.
- Enright, A. M., McHugh, S., Collins, G. y O'Flaherty, V. (2005). Low-temperature anaerobic biological treatment of solvent-containing pharmaceutical wastewater. *Water Research*, 39(19), 4587–4596.
- Environmental Protection Agency (EPA). (2012). *Global Anthropogenic Non-CO₂ Greenhouse Gas Emissions: 1990 - 2030*. Washington DC.
- Ergüder, T. H. y Demirer, G. N. (2005). Investigation of granulation of a mixture of suspended anaerobic and aerobic cultures under alternating anaerobic/microaerobic/aerobic conditions. *Process Biochemistry*, 40(12), 3732–3741.
- Fernandez, E., Medrano, J. A., Melendez, J., Parco, M., Viviente, J. L., van Sint Annaland, M., Gallucci, F. y Pacheco Tanaka, D. A. (2015). Preparation and characterization of metallic supported thin Pd-Ag membranes for hydrogen separation. *Chemical Engineering Journal*, 305, 182–190.
- Fernández, J., Marín, P., Díez, F. V. y Ordóñez, S. (2015). Experimental demonstration and modeling of an adsorption-enhanced reverse flow reactor for the catalytic combustion of coal mine ventilation air methane. *Chemical Engineering Journal*, 279, 198–206.

- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Bernsten, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D. C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M. y Dorland, R. Van. (2007). Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. En: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge (UK): Cambridge University Press.
- Fuller, E. N., Ensley, K. y Giddings, J. C. (1969). Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(11), 3679–3685.
- Gabelman, A. y Hwang, S.-T. (1999). Hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 159, 61–106.
- Galí, A., Benabdallah, T., Astals, S. y Mata-Alvarez, J. (2009). Modified version of ADM1 model for agro-waste application. *Bioresource Technology*, 100(11), 2783–90.
- Ghoreyshi, A. A., Sadeghifar, H. y Entezarion, F. (2014). Efficiency assessment of air stripping packed towers for removal of VOCs (volatile organic compounds) from industrial and drinking waters. *Energy*, 73, 838–843.
- Giménez, J. B., Martí, N., Ferrer, J. y Seco, A. (2012). Methane recovery efficiency in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAnMBR) treating sulphate-rich urban wastewater: Evaluation of methane losses with the effluent. *Bioresource Technology*, 118, 67–72.
- Goh, S., Zhang, J., Liu, Y. y Fane, A. G. (2013). Fouling and wetting in membrane distillation (MD) and MD-bioreactor (MDBR) for wastewater reclamation. *Desalination*, 323, 39–47.
- Gosiewski, K. (2005). Efficiency of heat recovery versus maximum catalyst temperature in a reverse-flow combustion of methane. *Chemical Engineering Journal*, 107(1–3), 19–25.
- Grady, J., Daigger, G. T., Love, N. G. y Filipe, C. D. M. (2011). *Biological wastewater treatment* (3rd ed.). New York: Taylor&Francis.
- Guisasola, A., de Haas, D., Keller, J. y Yuan, Z. (2008). Methane formation in sewer systems. *Water Research*, 42(6–7), 1421–1430.
- Guizard, C., Ayrat, A. y Julbe, A. (2002). Potentiality of organic solvents filtration with ceramic membranes. A comparison with polymer membranes. *Desalination*, 147(1–3), 275–280.
- Halim, K. S. A., Ramadan, M., Shawabkeh, A. y Abufara, A. (2013). Synthesis and characterization of metallic materials for membrane technology. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 2(2), 72–79.
- Hatamoto, M., Yamamoto, H., Kindaichi, T., Ozaki, N. y Ohashi, A. (2010). Biological oxidation of dissolved methane in effluents from anaerobic reactors using a down-flow hanging sponge reactor. *Water Research*, 44(5), 1409–18.

- Heile, S., Rosenberger, S., Parker, A., Jefferson, B. y McAdam, E. J. (2014). Establishing the suitability of symmetric ultrathin wall polydimethylsiloxane hollow-fibre membrane contactors for enhanced CO₂ separation during biogas upgrading. *Journal of Membrane Science*, 452, 37–45.
- Henares, M., Izquierdo, M., Peña-Roja, J. M. y Martínez-Soria, V. (2016). Comparative study of degassing membrane modules for the removal of methane from Expanded Granular Sludge Bed anaerobic reactor effluent. *Separation and Purification Technology*, 170, 22–29.
- Ho, W. S. W. y Sirkar, K. K. (Eds.). (1992). *Membrane Handbook*. Boston, MA: Springer US.
- Hudson, N. y Ayoko, G. A. (2008). Odour sampling 1: Physical chemistry considerations. *Bioresource Technology*, 99(10), 3982–3992.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2006). Wastewater Treatment and Discharge. En: E. H.S., L. Buendia, K. Miwa, T. Ngara, y K. Tanabe (Eds.), *IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Volume 5*. Japón: Institute for Global Environmental Strategies (IGES).
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2007a). *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. (M. T. and H. L. M. Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, Ed.). Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2007b). *Resumen Técnico: Cambio Climático 2007. Base de Ciencia Física. Contribución del Grupo de Trabajo I al Cuarto Informe de Evaluación del Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático*. (Z. C. Solomon, S., D. Qin, M. Manning y M. T. and H. L. M. M. Marquis, K.B. Averyt, Eds.). Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2013). *Cambio Climático 2013. Bases físicas. Parte de la contribución del Grupo de trabajo I al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático*. (T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, L. V. Alexander, y S. K. Allen, Eds.).
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2014). *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.
- Ito, A., Yamagiwa, K., Tamura, M. y Furusawa, M. (1998). Removal of dissolved oxygen using non-porous hollow-fiber membranes. *Journal of Membrane Science*, 145(1), 111–117.
- Kato, M. T., Field, J. A. y Lettinga, G. (1997). The anaerobic treatment of low strength wastewaters in UASB and EGSB reactors. *Water Science and Technology*, 36(6–7), 375–382.

- Kim, B.-S. y Harriott, P. (1987). Critical entry pressure for liquids in hydrophobic membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 115(1), 1–8.
- Kim, J., Lee, C. H. y Choo, K. H. (2007). Control of struvite precipitation by selective removal of NH₄⁺ with dialyzer/zeolite in an anaerobic membrane bioreactor. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 75(1), 187–193.
- Kondo, M., Komori, M., Kita, H. y Okamoto, K. I. (1997). Tubular-type pervaporation module with zeolite NaA membrane. *Journal of Membrane Science*, 133(1), 133–141.
- Kosaraju, P., Kovali, a. S., Korikov, a. y Sirkar, K. K. (2005). Hollow Fiber Membrane Contactor Based CO₂ Absorption–Stripping Using Novel Solvents and Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(5), 1250–1258.
- Kreulen, H., Smolders, C. A. y Swaaij, W. P. M. V. A. N. (1993). Determination of mass transfer rates in wetted and non-wetted microporous membranes. *Chemical Engineering Science*, 48(11).
- Lafita, C. (2016). *Degradación de disolventes orgánicos de uso industrial en un reactor anaerobio de lecho expandido. PhD thesis*. Universitat de València.
- Lafita, C., Penya-roja, J. M. y Gabaldón, C. (2015). Anaerobic removal of 1-methoxy-2-propanol under ambient temperature in an EGSB reactor. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2137–2146.
- Le-Clech, P., Chen, V. y Fane, T. A. G. (2006). Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 284(1–2), 17–53.
- Leiknes, T. y Semmens, M. (2001). Vacuum degassing using microporous hollow fiber membranes. *Separation and Purification Technology*, 22–23(1–2), 287–294.
- Lettinga, G. (2001). Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. *Trends in Biotechnology*, 19(9), 363–370.
- Lettinga, G., van Velsen, a F. M., Hobma, S. W., de Zeeuw, W. y Klapwijk, a. (1980). Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, 22(4), 699–734.
- Lévêque, A. (1928). Les lois de la transmission de chaleur par convection. *Annales des Mines*. (p. 201–299.).
- Li, J., Zhu, L.-P., Xu, Y.-Y., Zhu, B.-K., Ahmed, T., Semmens, M. J. y Voss, M. A. (2010). Oxygen transfer characteristics of hydrophilic treated polypropylene hollow fiber membranes for bubbleless aeration. *Journal of Membrane Science*, 362(1–2), 47–57.
- Li, Q., Lin, B., Yuan, D. y Chen, G. (2015). Demonstration and its validation for ventilation air methane (VAM) thermal oxidation and energy recovery project. *Applied Thermal Engineering*, 90, 75–85.
- Liao, B.-Q., Kraemer, J. T. y Bagley, D. M. (2006). Anaerobic Membrane Bioreactors:

- Applications and Research Directions. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(6), 489–530.
- Lim, S. J. y Kim, T.-H. (2014). Applicability and trends of anaerobic granular sludge treatment processes. *Biomass and Bioenergy*, 60, 189–202.
- Lin, H., Peng, W., Zhang, M., Chen, J., Hong, H. y Zhang, Y. (2013). A review on anaerobic membrane bioreactors: Applications, membrane fouling and future perspectives. *Desalination*, 314, 169–188.
- Lin, Y. S. (2001). Microporous and dense inorganic membranes: Current status and prospective. *Separation and Purification Technology*, 25(1–3), 39–55.
- Lindbråthen, A. y Hägg, M. B. (2005). Glass membranes for purification of aggressive gases: Part II. Adsorption measurements and diffusion coefficient estimations. *Journal of Membrane Science*, 259(1–2), 154–160.
- Lipnizki, F. y Field, R. W. (1999). Simulation and Process Design of Pervaporation Plate-and-Frame Modules to Recover Organic Compounds from Waste Water. *Chemical Engineering Research and Design*, 77(3), 231–240.
- LiquiCel. (2016a). Cleaning Guidelines. Disponible en línea: http://www.liquicel.com/uploads/documents/Cleaning_Guide_CG119_Rev9_ke.pdf
- LiquiCel. (2016b). Start-Up & Operating Guidelines for MiniModule Contactors. Disponible en línea: http://www.liqui-cel.com.mx/uploads/documents/SU3_Rev%2010%20_STARTUP%20MiniModule%20SPA.pdf
- Listowski, A., Ngo, H. H., Guo, W., Vigneswaran, S., Shin, H. y Moon, H. (2011). Greenhouse Gas (GHG) Emissions from Urban Wastewater System: Future Assessment Framework and Methodology. *Journal of Water Sustainability*, 1(1), 113–125.
- Liu, Y. y Tay, J.-H. (2004). State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment. *Biotechnology Advances*, 22(7), 533–63.
- Lobato, L. C. S., Chernicharo, C. A. L. y Souza, C. L. (2012). Estimates of methane loss and energy recovery potential in anaerobic reactors treating domestic wastewater. *Water Science and Technology*, 66(12), 2745–2753.
- Luo, G., Wang, W. y Angelidaki, I. (2014). A new degassing membrane coupled upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor to achieve in-situ biogas upgrading and recovery of dissolved CH₄ from the anaerobic effluent. *Applied Energy*, 132, 536–542.
- Mahmud, H., Kumar, A., Narbaitz, R. M. y Matsuura, T. (2000). A study of mass transfer in the membrane air-stripping process using microporous polypropylene hollow fibers. *Journal of Membrane Science*, 179, 29–41.
- Mahmud, H., Kumar, A., Narbaitz, R. M. y Matsuura, T. (2004). The air-phase mass transfer resistance in the lumen of a hollow fiber at low air flow. *Chemical Engineering Journal*, 97, 69–75.

- Malek, A., Li, K. y Teo, W. K. (1997). Modeling of Microporous Hollow Fiber Membrane Modules Operated under Partially Wetted Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(3), 784–793.
- Mandowara, A. y Bhattacharya, P. K. (2009). Membrane contactor as degasser operated under vacuum for ammonia removal from water: A numerical simulation of mass transfer under laminar flow conditions. *Computers & Chemical Engineering*, 33(6), 1123–1131.
- Mata-Álvarez, J. (2003). Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes. *University of Barcelona*, 111–140.
- Matsunaga, K., Kindaichi, T., Ozaki, N., Ohashi, A., Nakahara, Y. y Sasakawa, M. (2012). Development of anammox reactor equipped with a degassing membrane to improve biomass retention. *Water Science and Technology*, 66(2), 451–456.
- Matsuura, N., Hatamoto, M., Sumino, H., Syutsubo, K., Yamaguchi, T. y Ohashi, A. (2010). Closed DHS system to prevent dissolved methane emissions as greenhouse gas in anaerobic wastewater treatment by its recovery and biological oxidation. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 61(9), 2407–2415. JOUR.
- Mavroudi, M., Kaldis, S. P. y Sakellaropoulos, G. P. (2006). A study of mass transfer resistance in membrane gas-liquid contacting processes. *Journal of Membrane Science*, 272, 103–115.
- McHugh, S., Carton, M., Collins, G. y O’Flaherty, V. (2004). Reactor performance and microbial community dynamics during anaerobic biological treatment of wastewaters at 16–37°C. *FEMS Microbiology Ecology*, 48(3), 369–378.
- McLeary, E. E., Jansen, J. C. y Kapteijn, F. (2006). Zeolite based films, membranes and membrane reactors: Progress and prospects. *Microporous and Mesoporous Materials*, 90(1–3 SPEC. ISS.), 198–220.
- Melse, R. W. y Van Der Werf, A. W. (2005). Biofiltration for mitigation of methane emission from animal husbandry. *Environmental Science and Technology*, 39(14), 5460–5468.
- Meng, F., Chae, S.-R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H.-S. y Yang, F. (2009). Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Research*, 43(6), 1489–1512.
- Meng, F., Liao, B., Liang, S., Yang, F., Zhang, H. y Song, L. (2010). Morphological visualization, componential characterization and microbiological identification of membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs). *Journal of Membrane Science*, 361(1), 1–14.
- Merkel, T. C., Bondar, V. I., Nagai, K., Freeman, B. D. y Pinnau, I. (2000). Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane). *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 38(3), 415–434.
- Miron, Y., Grietje, Z., van Lier, J. B. y Lettinga, G. (2000). The role of sludge retention

- time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems. *Water Research*, 34(5), 1705–1713.
- Modin, O., Fukushi, K. y Yamamoto, K. (2007). Denitrification with methane as external carbon source. *Water Research*, 41(12), 2726–2738.
- Moosbrugger, R. E., Wentzel, M. C., Ekama, G. A. y Marais, G. R. (1992). *Simple titration procedures to determine H₂CO₃ alkalinity and short chain fatty acids in aqueous solutions containing known concentrations of ammonium, phosphate and sulphide weak acid/bases*. Water Research Commission. Report No. TT 57/92. Research Report W 74. University of cape Town, Pretoria, Republic of South Africa.
- Mulder, M. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*. Dordrecht: Springer Netherlands.
- Naim, R. y Ismail, A. F. (2013). Effect of fiber packing density on physical CO₂ absorption performance in gas-liquid membrane contactor. *Separation and Purification Technology*, 115, 152–157.
- Naim, R., Ismail, A. F. y Mansourizadeh, A. (2012). Effect of non-solvent additives on the structure and performance of PVDF hollow fiber membrane contactor for CO₂ stripping. *Journal of Membrane Science*, 423, 503–513.
- Nguyen, P. T., Lasseguette, E., Medina-Gonzalez, Y., Remigy, J. C., Roizard, D. y Favre, E. (2011). A dense membrane contactor for intensified CO₂ gas/liquid absorption in post-combustion capture. *Journal of Membrane Science*, 377(1), 261–272.
- Núñez, L. A. y Martínez, B. (1999). Anaerobic treatment of slaughterhouse wastewater in an Expanded Granular Sludge Bed (EGSB) reactor. *Water Science and Technology*, 40(8), 99–106.
- Nymeijer, D. C., Folkers, B., Breebaart, I., Mulder, M. H. V y Wessling, M. (2004). Selection of Top Layer Materials for Gas-Liquid Membrane Contactors. *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 323–334.
- Organización Mundial de la Salud (OMS). (2016). Cambio climático y salud. Nota descriptiva n° 266.
- Ozturk, B. y Hughes, R. (2012). Evaluation of mass transfer characteristics of non-porous and microporous membrane contactors for the removal of CO₂. *Chemical Engineering Journal*, 195–196, 122–131.
- Palacio Martínez, L. (1998). *Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas*. Universidad de Valladolid.
- Panico, A., D'Antonio, G., Esposito, G., Frunzo, L., Iodice, P. y Pirozzi, F. (2014). The effect of substrate-bulk interaction on hydrolysis modeling in anaerobic digestion process. *Sustainability (Switzerland)*, 6(12), 8348–8363.
- Park, S., Lee, C. H., Ryu, C. R. y Sung, K. (2009). Biofiltration for reducing methane emissions from modern sanitary landfills at the low methane generation stage. *Water, Air, and Soil Pollution*, 196(1–4), 19–27.

- Pati, S., Jat, R. A., Anand, N. S., Derose, D. J., Karn, K. N., Mukerjee, S. K. y Parida, S. C. (2016). Pd-Ag-Cu dense metallic membrane for hydrogen isotope purification and recovery at low pressures. *Journal of Membrane Science*, 522, 151–158.
- Pauss, A., Andre, G., Perrier, M. y Guiot, S. R. (1990). Liquid-to-Gas Mass Transfer in Anaerobic Processes: Inevitable Transfer Limitations of Methane and Hydrogen in the Biomethanation Process. *Applied and Environmental Microbiology*, 56(6), 1636–44.
- Peng, Z.-G., Lee, S.-H., Zhou, T., Shieh, J.-J. y Chung, T.-S. (2008). A study on pilot-scale degassing by polypropylene (PP) hollow fiber membrane contactors. *Desalination*, 234(1–3), 316–322.
- PermSelect. (2016a). Operating Guidelines for PermSelect® Modules Liquid Contacting. Disponible en línea : <https://permselect.com/files/PermSelect%20Operating%20Instructions%20-%20Liquid%20Contacting.pdf>
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M. y O'Connell, J. P. (2001). *The properties of gases and liquids* (5th ed.). McGraw-Hill.
- Porcelli, N., Hillis, P. y Judd, S. (2009). Microfiltration membrane plant start up: a case study with autopsy and permeability recovery analysis. *Environmental Technology*, 30(October 2014), 629–639.
- Porcelli, N. y Judd, S. (2010a). Chemical cleaning of potable water membranes: A review. *Separation and Purification Technology*, 71(2), 137–143.
- Porcelli, N. y Judd, S. (2010b). Chemical cleaning of potable water membranes: The cost benefit of optimisation. *Water Research*, 44(5), 1389–1398.
- Prasad, R. y Sirkar, K. (1988). Dispersion-free solvent extraction with microporous hollow fiber modules. *AIChE J.*, 34(2), 177–188.
- Qi, Z. y Cussler, E. L. (1985). Microporous hollow fibers for gas absorption. II. Mass transfer across the membrane. *Journal of Membrane Science*, 23(3), 321–332.
- Rahbari-Sisakht, M., Ismail, a. F., Rana, D., Matsuura, T. y Emadzadeh, D. (2013). Carbon dioxide stripping from water through porous polysulfone hollow fiber membrane contactor. *Separation and Purification Technology*, 108(2), 119–123.
- Rahim, N. A., Ghasem, N. y Al-Marzouqi, M. (2014). Stripping of CO₂ from different aqueous solvents using PVDF hollow fiber membrane contacting process. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 21, 886–893.
- Rajeshwari, K. V., Balakrishnan, M., Kansal, A., Lata, K. y Kishore, V. V. N. (2000). State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 135–156.
- Rosenberger, S., Laabs, C., Lesjean, B., Gnirss, R., Amy, G., Jekel, M. y Schrotter, J.-C. (2006). Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. *Water Research*, 40(4), 710–720.

- Sander, R. (1999). Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry. *Database*, 20(1), 107.
- Scott, K. (1995). *Handbook of Industrial Membranes. Handbook of Industrial Membranes*. Elsevier.
- Seghezzi, L., Zeeman, G., van Lier, J. B., Hamelers, H. V. M. y Lettinga, G. (1998). A review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. *Bioresource Technology*, 65(3), 175–190.
- Sengupta, A., Peterson, P. A., Miller, B. D., Schneider, J. y Fulk, C. W. (1998). Large-scale application of membrane contactors for gas transfer from or to ultrapure water. *Separation and Purification Technology*, 14(1–3), 189–200.
- Shelekhim, A. B. y Beckman, I. N. (1992). Gas separation processes in membrane absorber. *Journal of Membrane Science*, 73(1), 73–85.
- Shen, S., Kentish, S. E. y Stevens, G. W. (2010). Shell-Side Mass-Transfer Performance in Hollow-Fiber Membrane Contactors. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 28(6), 817–844.
- Shi, X., Tal, G., Hankins, N. P. y Gitis, V. (2014). Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 1, 121–138.
- Sinha, V. y Li, K. (2000). Alternative methods for dissolved oxygen removal from water: a comparative study. *Desalination*, 127(2), 155–164.
- Smith, A. L., Dorer, H., Love, N. G., Skerlos, S. J. y Raskin, L. (2011). Role of Membrane Biofilm in Psychrophilic Anaerobic Membrane Bioreactor for Domestic Wastewater Treatment. *84th Annual Water Environment Federation Technical Exhibition and Conference (WEFTEC)*, 4948–4952.
- Smith, A. L., Stadler, L. B., Love, N. G., Skerlos, S. J. y Raskin, L. (2012). Perspectives on anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater: a critical review. *Bioresource Technology*, 122, 149–59.
- Souza, C. L., Chernicharo, C. A. L. y Aquino, S. F. (2011). Quantification of dissolved methane in UASB reactors treating domestic wastewater under different operating conditions. *Water Science and Technology*, 64(11), 2259–2264.
- Syutsubo, K., Harada, H., Ohashi, A. y Suzuki, H. (1997). An effective start-up of thermophilic uasb reactor by seeding mesophilically-grown granular sludge. *Water Science and Technology*, 36(6–7), 391–398.
- Tai, M. S. L., Chua, I., Li, K., Ng, W. J. y Teo, W. K. (1994). Removal of dissolved oxygen in ultrapure water production using microporous membrane modules. *Journal of Membrane Science*, 87(1–2), 99–105.
- Tan, X., Capar, G. y Li, K. (2005). Analysis of dissolved oxygen removal in hollow fibre membrane modules: effect of water vapour. *Journal of Membrane Science*, 251(1–2), 111–119.

- Tchobanoglous, G., Burton, F. L. y Stensel, H. D. (2003). *Wastewater engineering : treatment and reuse*. Book, Boston: McGraw-Hill.
- Teychene, B., Guigui, C., Cabassud, C. y Amy, G. (2008). Toward a better identification of foulant species in MBR processes. *Desalination*, 231(1), 27–34.
- Tremblay, P., Savard, M. M., Vermette, J. y Paquin, R. (2006). Gas permeability, diffusivity and solubility of nitrogen, helium, methane, carbon dioxide and formaldehyde in dense polymeric membranes using a new on-line permeation apparatus. *Journal of Membrane Science*, 282(1–2), 245–256.
- Tsuru, T., Miyawaki, M., Yoshioka, T. y Asaeda, M. (2006). Reverse osmosis of nonaqueous solutions through porous silica-zirconia membranes. *AIChE Journal*, 52(2), 522–531.
- Vallieres, C. y Favre, E. (2004). Vacuum versus sweeping gas operation for binary mixtures separation by dense membrane processes. *Journal of Membrane Science*, 244(1–2), 17–23.
- van den Broeke, L. J. P., Bakker, W. J. W., Kapteijn, F. y Moulijn, J. A. (1999). Transport and separation properties of a silicalite-1 membrane—I. Operating conditions. *Chemical Engineering Science*, 54(2), 245–258.
- van Der Bruggen, B., Vandecasteele, C., Van Gestel, T., Doyen, W. y Leysen, R. (2003). A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. *Environmental Progress*, 22(1), 46–56.
- van Rijn, C. J. M. (Ed.). (2004). Chapter 1 Overview membrane technology. En: *Nano and Micro Engineered Membrane Technology* (pp. 1–23).
- Vladisavljevic, G. (1999). Use of polysulfone hollow fibers for bubbleless membrane oxygenation/deoxygenation of water. *Separation and Purification Technology*, 17(1), 1–10.
- Voolapalli, R. K. y Stuckey, D. C. (1998). Stability enhancement of anaerobic digestion through membrane gas extraction under organic shock loads. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 73(2), 153–161.
- Waalkens, A., Gabaldón, C., Peña-roja, J. y Álvarez-Hornos F. (2015). Procedimiento para la depuración de gases que contienen compuestos orgánicos volátiles. *Patente WO 2015114436A1*.
- Wang, J., Zhang, J., Xie, H., Qi, P., Ren, Y. y Hu, Z. (2011). Methane emissions from a full-scale A/A/O wastewater treatment plant. *Bioresource Technology*, 102(9), 5479–5485.
- Wang, L., Aziz, T. N. y De los Reyes, F. L. (2013). Determining the limits of anaerobic co-digestion of thickened waste activated sludge with grease interceptor waste. *Water Research*, 47(11), 3835–3844.
- Wang, R., Zhang, H. Y., Feron, P. H. M. y Liang, D. T. (2005). Influence of membrane wetting on CO₂ capture in microporous hollow fiber membrane contactors.

Separation and Purification Technology, 46(1–2), 33–40.

- Warahena, A. S. K. y Chuah, Y. K. (2009). Energy recovery efficiency and cost analysis of VOC thermal oxidation pollution control technology. *Environmental Science & Technology*, 43(15), 6101–5.
- Wickramasinghe, S. R., Semmens, M. J. y Cussler, E. L. (1992). Mass transfer in various hollow fiber geometries. *Journal of Membrane Science*, 69(3), 235–250.
- Wiegel, J. (1990). Temperature spans for growth: Hypothesis and discussion. *FEMS Microbiology Letters*, 75(2–3), 155–169.
- Wu, F., Li, L., Xu, Z., Tan, S. y Zhang, Z. (2006). Transport study of pure and mixed gases through PDMS membrane. *Chemical Engineering Journal*, 117(1), 51–59.
- Wu, J. y Chen, V. (2000). Shell-side mass transfer performance of randomly packed hollow fiber modules. *Journal of Membrane Science*, 172(1–2), 59–74.
- Yalkowsky, S. H., He, Y. y Jain, P. (2010). *Handbook of Aqueous Solubility Data* (2nd ed.). Florida: CRC Press, Taylor&Francis.
- Yan, S., Fang, M.-X., Zhang, W.-F., Wang, S.-Y., Xu, Z.-K., Luo, Z.-Y. y Cen, K.-F. (2007). Experimental study on the separation of CO₂ from flue gas using hollow fiber membrane contactors without wetting. *Fuel Processing Technology*, 88(5), 501–511.
- Yang, J., Yoshioka, T., Tsuru, T. y Asaeda, M. (2006). Pervaporation characteristics of aqueous-organic solutions with microporous SiO₂-ZrO₂ membranes: Experimental study on separation mechanism. *Journal of Membrane Science*, 284(1–2), 205–213.
- Yeo, H. y Lee, H.-S. (2013). The effect of solids retention time on dissolved methane concentration in anaerobic membrane bioreactors. *Environmental Technology*, 34(13–14), 2105–2112.
- Yoshioka, T., Tsuru, T. y Asaeda, M. (2001). Molecular dynamics studies on gas permeation properties through microporous silica membranes. *Chemical Engineering*, 25(9), 441–449.
- Yu, H. X., Min, H. y Li, Z. M. (2010). Studies on bio-oxidation of coal mine gas by a biofilter. *Journal of Coal Science and Engineering*, 16(4), 367–374.
- Žabková, M., da Silva, E. A. B. y Rodrigues, A. E. (2007). Recovery of vanillin from lignin/vanillin mixture by using tubular ceramic ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 301(1–2), 221–237.
- Zhang, J., Padmasiri, S. I., Fitch, M., Norddahl, B., Raskin, L. y Morgenroth, E. (2007). Influence of cleaning frequency and membrane history on fouling in an anaerobic membrane bioreactor. *Desalination*, 207(1–3), 153–166.