



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Nanofiltración aplicada a la recuperación de agua de rechazo en la industria cervecera

Nanofiltration applied to rejected water recovery in brewery industry

Autor

Francisco Javier Latorre Viu

Director

Francisco Castellanos Rodríguez

Ponente

José Ángel Peña Llorente

Lugar de realización

Adiego Hermanos S.A.

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2021

NANOFILTRACIÓN APLICADA A LA RECUPERACIÓN DE AGUA DE RECHAZO EN LA INDUSTRIA CERVECERA

RESUMEN

Entre las diferentes acciones que deberán abordarse para recuperar un medioambiente con muestras de agotamiento, los ahorros hídricos y energéticos suponen mejoras muy interesantes que acercan al mundo a un futuro más eficiente y basado en una economía circular. Es importante destacar que uno de los campos en que poder aplicar diversas medidas para conseguir ahorros hídricos y energéticos significativos, es el ámbito industrial. Dentro de este sector se encuentra la industria cervecera, la cual además de tener unos consumos de energía importantes, vierte aproximadamente 5-6 L de agua por cada litro de cerveza que produce. Esto convierte a este tipo de industrias en un caso de estudio con gran potencial en el que aplicar diversas medidas de ahorro.

Una alternativa para conseguir este objetivo es la recuperación del agua de rechazo procedente del proceso de ósmosis inversa (ahorro hídrico). La planta de ósmosis inversa se utiliza para proveer de agua de alta calidad al proceso de elaboración de la cerveza. Para ello, se propone utilizar una planta de nanofiltración que aprovecha la presión de esta corriente de rechazo, para hacer pasar al agua por la membrana de nanofiltración evitando bombeos intermedios (ahorro energético).

En el presente Trabajo Fin de Máster se ha estudiado la aplicación de una planta piloto de nanofiltración para recuperar parte de agua de rechazo de una de las unidades de ósmosis inversa de la cervecera *La Zaragozana*, con vistas a una posible aplicación a gran escala. Para ello se modificaron los parámetros de operación (porcentaje de recuperación de agua, tiempo de ciclo de filtración, velocidad de flujo tangencial y flujo transmembrana) de la planta piloto para conseguir recuperar una cantidad de agua significativa (~50%), con una calidad suficiente para poder ser aplicable en el proceso de la industria cervecera. Los resultados de los test realizados reflejaron la gran dependencia de este sistema de la calidad del agua de rechazo con el que se le alimenta, demostrándose efectivo para corrientes de agua de alimentación con una conductividad inferior a 3800 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El comportamiento de la planta mejoró significativamente cuando la concentración en sales de la alimentación estaba principalmente compuesta por iones divalentes (sulfatos y calcio), en lugar de monovalentes (cloruros), siendo ésta una característica intrínseca del tipo de membrana utilizada en la planta de nanofiltración.

Las pruebas realizadas a la membrana utilizada tras 500 horas de operación, reflejaron que durante ese periodo no se había producido un desgaste significativo de la misma, estando todavía dentro de las especificaciones del fabricante. Por otro lado, durante los test realizados se pudo advertir un problema relacionado con la proliferación de microorganismos en la membrana, que podían transmitirse aguas abajo, y por tanto incorporarse al proceso en el agua recuperada. Los análisis revelaron que el origen de los mismos era externo a la planta de nanofiltración. Como solución a este problema se demostró efectiva la realización de lavados de choque con hipoclorito sódico.

Los resultados obtenidos posicionan a esta alternativa como un sistema capaz de cumplir con los objetivos propuestos en las condiciones habituales de operación, e invitan a continuar explorando sus límites, así como a calcular los costes y eventuales ahorros asociados a su utilización a gran escala.

Índice

1.INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1.INTRODUCCIÓN.....	1
1.2. OBJETIVOS	6
2. PLANTA PILOTO Y PARÁMETROS.....	7
2.1. DIAGRAMA GENERAL DE PRODUCCIÓN EN EL QUE SE INSERTA LA INSTALACIÓN	7
2.2. INSTALACIÓN DE NANOFILTRACIÓN.....	8
2.2.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE NANOFILTRACIÓN	8
2.2.2. DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA PILOTO	9
2.2.3. MEMBRANA DE NANOFILTRACIÓN	11
2.3. DESCRIPCIÓN DE LA ALIMENTACIÓN.....	13
2.4. PARÁMETROS DE OPERACIÓN	14
2.4.1. DESCRIPCIÓN DE LOS PARÁMETROS	14
2.4.2. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN EN EL COMPORTAMIENTO DE LA PLANTA.....	16
2.5. RESULTADOS DE ANALÍTICAS	21
2.6. PROCEDIMIENTO DE REALIZACIÓN DE UN TEST.....	23
2.7. CONDICIONES EXPERIMENTALES.....	23
2.7.1. PARÁMETROS DE OPERACIÓN	23
2.7.2. PARÁMETROS FIJOS	25
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE FUNCIONAMIENTO DE LA PLANTA	26
3.1. ASPECTOS GENERALES	26
3.1.1. EFECTO DE LA CALIDAD DE LA ALIMENTACIÓN A LA PLANTA DE NANOFILTRACIÓN	26
3.1.2. EFECTO DEL ENVEJECIMIENTO DE LA MEMBRANA.....	30
3.2. DEFINICIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO Y APLICABILIDAD ..	31
3.2.1. SELECTIVIDAD DE LA MEMBRANA	31

3.2.2. CONDICIONES DE OPERACIÓN Y APLICABILIDAD	34
4. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	37
5. BIBLIOGRAFÍA	38

MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En el presente apartado de la Memoria se muestra un resumen de la revisión bibliográfica realizada, presentando una visión general e introductoria del proceso en el contexto de este proyecto. La revisión bibliográfica completa se encuentra en el Anexo A.

Es importante destacar que el presente trabajo se enmarca dentro de un proyecto *VIDA* (*value-added innovation in food chains*) dentro del ámbito de la Unión Europea. Ha estado desarrollado por un consorcio de tres empresas liderado por *Adiego Hermanos S.A.*, con *NX Filtration* como fabricante de la membrana y *Jotem Waterbehandeling* como fabricante de la planta.

1.1. INTRODUCCIÓN

El medio ambiente en Europa, y también en el mundo, se encuentra en un momento crítico. Todavía se está a tiempo de actuar, siempre y cuando se tomen las medidas correctas que permitan protegerlo consiguiendo frenar el cambio climático. No obstante, se debe intervenir lo antes posible con el fin de garantizar la prosperidad futura.

El informe “*European environment – State and Outlook 2020 – SOER 2020*” [1] de la Agencia Europea del Medio Ambiente (AEMA) refleja que, a lo largo de las dos últimas décadas, ya se han conseguido realizar avances importantes en aras de frenar el cambio climático, caminando hacia una economía circular y un futuro sostenible [2]. Dichos progresos se han producido de diversas maneras: reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, disminución de la contaminación del agua y del aire, minimización de la generación de residuos y aumento de la eficiencia del gasto energético optimizando los recursos, principalmente.

A pesar de los progresos, no está previsto que estos cambios sean suficientes para que Europa llegue a alcanzar un futuro sostenible que respete la integridad del planeta. De esta manera, para poder lograr los objetivos europeos serán necesarios ciertos cambios [3]. Algunos de los ámbitos que requieren un cambio de planteamiento son: la implementación de las innovaciones y las tecnologías existentes, la mejora de los procesos de producción, el fomento de la innovación y el desarrollo en beneficio de la sostenibilidad y el impulso de cambios en los patrones de consumo y formas de vida [1].

Un ámbito importante en el que ya se está trabajando, pero en el que se debe continuar insistiendo, es el de disminuir la contaminación de las aguas. Este fenómeno consiste en la presencia de compuestos químicos o de otra naturaleza con una densidad superior a la del agua, de modo que el conjunto no reúna las condiciones para el uso que se les hubiera destinado en su estado natural.

Esta perturbación en la calidad del agua, que se traduce en la existencia de sustancias nocivas como los metales pesados, los sedimentos u organismos microbiológicos, hace que su consumo tenga efectos perjudiciales sobre la salud y el medio ambiente. [4]

Los orígenes de dicha contaminación son diversos [4]:

- Origen doméstico: aguas que provienen de núcleos urbanos y contienen sustancias procedentes de la actividad humana.
- Origen agrícola-ganadero: aguas que resultan del riego y de otras labores como las actividades de explotación ganadera, que aportan al agua residual grandes cantidades de estiércol y purines.
- Origen industrial: restos de agua utilizada como medio de transporte de sustancias y calor en lavado y enjuague, en las transformaciones químicas, como disolvente y subproducto de diferentes procesos.
- Origen pluvial: el agua de lluvia arrastra todos los contaminantes que encuentra a su paso, de modo que puede vincularse a cualquiera de los tres casos anteriores.

Este fenómeno de contaminación de las aguas produce una serie de consecuencias de distinta índole sobre el planeta y sus habitantes, entre las que destacan [5]:

- Impacto económico
- Destrucción de la biodiversidad
- Contaminación de la cadena alimentaria
- Escasez de agua potable
- Enfermedades
- Mortalidad, especialmente infantil

Otro aspecto importante, en el que se deben implementar mejoras significativas, es el de los consumos energéticos que se realizan a todos los niveles (industrial y domiciliario, entre otros).

El ahorro de energía es un elemento fundamental para el aprovechamiento de los recursos energéticos, de modo que se permita optimizar el uso de los equipos y aumentar su vida útil. Además, al ahorrar energía se disminuye muy significativamente el consumo de combustible asociado a la generación de dicha energía, de manera que se evita la emisión de gases contaminantes.

A nivel mundial, el sector industrial es el mayor consumidor de electricidad. Esto es debido a la alta demanda energética asociada a los procesos productivos industriales, los cuales terminan impactando de manera importante en el medio ambiente al depender de los recursos no renovables. Al utilizarlos, se emite a la atmósfera una gran cantidad de gases de efecto invernadero que provocan el calentamiento global de la tierra que se hace cada vez más visible con el paso del tiempo [6].

El principal objetivo para las próximas décadas es el de compatibilizar el incremento de la población mundial que tendrá acceso a la energía con la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, responsables del calentamiento global según el consenso científico [7].

Dentro del ámbito industrial, el sector agroalimentario, y concretamente el cervecero, es un tipo de industria en crecimiento, que como consecuencia de su actividad, realiza importantes consumos hídricos y energéticos.

En todo el mundo, el consumo se encuentra al alza debido, entre otros factores, a los beneficios para la salud que tiene la cerveza, tales como la alta cantidad de antioxidantes y el bajo contenido calórico [8].

Dentro del total de los consumos hídricos industriales, el realizado por la industria cervecera tiene cierta relevancia debido a que un 90 % de la cerveza (producto final) es agua. Sin embargo, solamente una parte de toda la requerida es incorporada directamente en la cerveza. El resto atraviesa por un largo proceso que incluye extracción y preparación o acondicionamiento para utilizarse luego como disolvente, medio de calentamiento/enfriamiento, como agua de lavado o de reposición.

En lo referente al proceso productivo de la industria cervecera, puede observarse en la Figura 1.1 un diagrama esquemático del mismo.

Durante la molturación, se rompe el grano con el objetivo de utilizarlo durante la maceración. El agua es el 95% de la cerveza, por ello se asegura su calidad mediante procesos de descalcificación, de cloración y ósmosis. Durante el macerado se realiza una infusión en torno a los 65°C durante aproximadamente una hora y media mezclando el agua y la malta de cebada para extraer el azúcar contenido en el mismo, obteniendo un mosto dulce. Éste se hierve y se añade el lúpulo, para posteriormente trasvasarse al fermentador a unos 25°C. Se añade la levadura, la cual se encarga de realizar la fermentación. Este proceso puede durar entre una semana y dos semanas. Tras esto se procede a la etapa de maduración en frío, guardándose la cerveza durante aproximadamente dos semanas, a temperaturas entre 0 y 2°C para que se clarifique y maduren los sabores y aromas. Finalmente se realiza el proceso de embotellado para poder distribuir la cerveza.

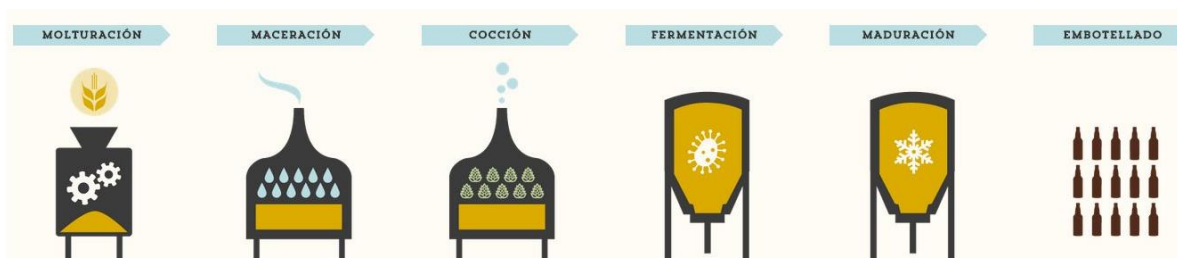


FIGURA 1.1. DIAGRAMA Y RESUMEN DEL PROCESO PRODUCTIVO DE LA CERVEZA [9].

Según su uso en la industria cervecera, el agua puede ser empleada con diversos fines:

- Aguas de proceso: son aquellas que forman parte del producto final o que, por razones tecnológicas, entran en contacto directo con el producto durante el proceso productivo.
- Aguas de servicio: son aquellas implicadas en las actividades de generación de vapor y vacío, intercambio de calor y regeneración de equipos de tratamiento de agua.
- Aguas de limpieza: comprende toda aquella agua que se utiliza para eliminar suciedades en la materia prima, el producto final, los equipos tecnológicos y áreas de trabajo.

El *Instituto Nacional de Recursos Hidráulicos* (INDRHI) de la República Dominicana recomienda 10 -15 [L_{H_2O} / $L_{cerveza}$]; sin embargo, optimizando su uso, hoy en día se alcanzan consumos inferiores a 3,75 [L_{H_2O} / $L_{cerveza}$] [10].

Los consumos energéticos relacionados con el proceso de elaboración de la cerveza se producen de diversas maneras:

- Producción de calor
- Generación de vapor
- Agua caliente
- Electricidad

En las industrias del sector cervecero, la repercusión de la energía en los costes de fabricación se sitúa como promedio en torno al 5%. Este consumo energético se reparte generalmente en 75% de energía térmica y 25% de energía eléctrica [11].

La fase que produce un mayor consumo de energía térmica es la preparación del mosto con un 40-50% del total. En lo que respecta a la energía eléctrica, la refrigeración, fundamentalmente en la etapa de fermentación y bodega, es el proceso que realiza un consumo más relevante con un 30-40% del global [11]. A lo largo de estos procesos, también la fase de bombeo supone un gasto energético importante (bombeo a la salida de tanques o asociado a los procesos de tratamiento de aguas.)

Así como se realiza un importante gasto energético, en la industria cervecera, también se tienen unos consumos hídricos relevantes. Además, gran parte del consumo de agua realizado se termina vertiendo. La parte principal del proceso en la que se generan estos residuos es la de tratamiento de aguas. Este procedimiento se lleva a cabo a fin de obtener una corriente purificada con la calidad necesaria para el proceso, obteniendo por otro lado, un flujo con mayor concentración en sales y residuos que se deshecha (aguas de rechazo).

En lo que respecta a las diferentes alternativas para la recuperación de agua de rechazo de la industria cervecera, pueden considerarse tres principales:

- La precipitación química consiste en la dosificación de determinados productos químicos al agua, con el objetivo de producir un fenómeno físico o químico con un contaminante o grupo de ellos, obteniéndose unos compuestos insolubles que, por posterior sedimentación o filtración, son eliminados del medio. Los equipos empleados para llevar a cabo el proceso de precipitación química son los decantadores [12-14].

La limitación, desde el punto de vista sanitario, de los procesos de precipitación química es la toxicidad del producto añadido, que en parte podría quedar en forma soluble en el agua, constituyendo así un riesgo para la salud [15].

- La ósmosis inversa (OI) es el nivel de filtración de mayor calidad disponible. Típicamente se considera que la membrana de OI actúa como una barrera a las sales disueltas y a las moléculas orgánicas con masa molecular mayor de 100 g/mol. Por otro lado, las moléculas de agua pasan libremente a través de la membrana, creando

una corriente purificada como producto. El rechazo de sales disueltas es de 95-99% [16].

Las aplicaciones para la OI son numerosas y variadas, e incluyen desalación de agua de mar [17, 18], recuperación de agua de rechazo en procesos alimentarios, procesos industriales [19] o separaciones biomédicas, entre otras.

Las presiones alcanzadas en OI se encuentran en el rango de 5 bar (agua salobre) a más de 80 bar para el caso de agua de mar [16]. Este es el principal inconveniente que tiene la aplicación del proceso de OI en la recuperación de agua de rechazo de la industria. Se debe a que a pesar de que el agua de rechazo de la industria salga a cierta presión, no es lo suficientemente alta para poder llevar a cabo la OI. De este modo se debería realizar un gasto energético adicional en compresión, lo que hace el método mucho menos interesante desde el punto de vista económico.

- La nanofiltración es una técnica de separación por membrana, diseñada inicialmente para la eliminación de iones divalentes como el calcio, el magnesio [20] o los sulfatos [21]. Unidas a la capacidad de separación de estos iones divalentes (descalcificación, desulfatación, etc.), las membranas de nanofiltración ofrecen una excelente barrera física para las moléculas orgánicas disueltas, y permiten la reducción del carbono orgánico total y de los precursores de formación de los trihalometanos. Frente a un rechazo elevado de iones divalentes y carbono orgánico total, la nanofiltración presenta un rechazo bajo de iones monovalentes (sodio, potasio, bicarbonatos, nitratos), lo que permite operar a presiones más bajas y, con todo ello, obtener un permeado de mayor contenido en sales respecto de la ósmosis inversa. De esta forma las membranas de nanofiltración operan típicamente entre 7 y 10 bar, admitiendo porcentajes de recuperación de hasta el 85% [22]. Con porcentaje de recuperación, se hace referencia al cociente entre el caudal de agua permeado que se obtiene a partir del caudal alimentación a la nanofiltración (ec. 1).

$$\text{Recuperación (\%)} = \frac{\text{Caudal de permeado}}{\text{Caudal de agua de alimentación}} \cdot 100 \quad (\text{ec. 1})$$

En una instalación de nanofiltración, el agua con alto contenido en sales y que va a ser tratada, en caso de no llevar la presión suficiente, se alimenta de forma continua al sistema mediante una bomba de alta presión. Dentro del proceso, la corriente de entrada se separa en dos [16]:

- Corriente de permeado: su contenido ha pasado a través de la membrana de microfiltración, de modo que el contenido en sales disueltas ha disminuido.
- Corriente de concentrado o rechazo: compuesta por el agua y las sales que no cruzan la membrana, de modo que se alcanzan concentraciones más altas que las que venían en la alimentación.

Una válvula que regula el flujo, llamada válvula de rechazo (o de concentrado), controla el porcentaje del agua de alimentación que va a la corriente concentrada, de modo que, para una entrada fija, el permeado queda determinado.

Los parámetros principales que se controlan en la nanofiltración son [16]: el porcentaje de recuperación, la calidad del permeado (conductividad en $\mu\text{S/cm}$, concentración de sulfatos, cloruros y calcio en mg/L , entre otras), el flujo de

alimentación [m^3/h], el flujo transmembrana o *flux* (ratio de permeado por unidad de área de membrana en [$\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$]) y la velocidad de flujo tangencial (velocidad con la que el agua fluye de manera tangencial a lo largo de la membrana en [m/s]).

En lo relativo a los métodos de ahorro de energía en la industria cervecera, cabe destacar los siguientes [11, 23]:

- Aprovechar al máximo la presión que llevan algunas corrientes de fluido para no tener que bombearlas y que ello suponga un gasto energético.
- Recircular o poner en contacto corrientes calientes (temperatura media-alta) que no vaya a ser utilizada en el proceso para precalentar otras frías. En definitiva, realizar una recuperación de calor en el proceso, en purgas o en procedimientos de enfriamiento.
- Aumentar la eficiencia de los procesos de generación de vapor.
- Aislamiento en redes de tuberías para disminuir las pérdidas de calor.
- Alternativas al proceso de cocción convencional utilizado en España (cocción atmosférica), el cual presenta un consumo energético elevado. Por ejemplo, con la cocción a baja presión, se puede conseguir un ahorro de vapor hasta el 38% respecto de los atmosféricos [11].

En este contexto, en el presente Trabajo Fin de Máster se ha estudiado el proceso de nanofiltración en la recuperación de agua de rechazo procedente de una ósmosis inversa en la industria cervecera, aprovechando la presión que presenta esta corriente, para hacerla pasar directamente por la membrana de nanofiltración con el consiguiente ahorro energético. De esta manera, se pretende evaluar la aplicabilidad de este proceso en una planta piloto que opera sobre el agua de rechazo de la industria cervecera aragonesa, *La Zaragozana*, en vistas a una posible futura implantación en el proceso productivo a escala industrial. Concretamente, este trabajo pretende estudiar la capacidad de este método en lo referente a la cantidad y calidad de agua recuperada, además del ahorro energético realizado.

1.2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este Trabajo Fin de Máster es el estudio de la nanofiltración como método de recuperación de agua de rechazo en la industria cervecera, consiguiendo además un ahorro energético mediante el aprovechamiento de la presión que posee dicha corriente. Se pretende validar esta hipótesis, mediante la realización de pruebas en una planta piloto, modificando diferentes parámetros de operación con el fin de conseguir la mayor recuperación posible de agua, con una calidad suficiente para ser reutilizada en el proceso. Para satisfacer este objetivo global, se han definido los siguientes objetivos parciales.

A) Estudio de la viabilidad del proceso de nanofiltración en una planta piloto.

Evaluación del procedimiento de recuperación de agua de rechazo y su viabilidad en cuanto a cantidad y calidad de agua recuperada, mediante la realización de pruebas

en la planta piloto, modificando las condiciones de operación de la misma. Es también de interés en este caso, analizar si la presión de salida del rechazo es suficiente para pasar por el proceso de nanofiltración, evitando bombeos intermedios, y maximizando así la eficiencia energética.

B) Análisis de la aplicabilidad del método en el proceso productivo de la industria cervecera.

Una vez estudiada la viabilidad del proceso, se realizará un análisis de la aplicabilidad del método en el proceso productivo real, observando los posibles usos de la corriente de agua recuperada que se consigue, y las diversas ventajas e intereses de la implantación del sistema de nanofiltración.

2. PLANTA PILOTO Y PARÁMETROS

En este apartado de la memoria se realiza una breve descripción, en primer lugar, del proceso de tratamiento de aguas general en el que se inserta la planta piloto de nanofiltración, y más tarde, de las variables o parámetros de operación que se pretenden optimizar en la misma.

2.1. DIAGRAMA GENERAL DE PRODUCCIÓN EN EL QUE SE INSERTA LA INSTALACIÓN

La Figura 2.1 muestra un diagrama de flujo simplificado de la sección de proceso de tratamiento del agua que se lleva a cabo en la planta cervecera de *La Zaragozana*. En este esquema de producción es donde se encuentra inmersa la planta de nanofiltración (*NanoWIN*), objeto de estudio de este Trabajo Fin de Máster.

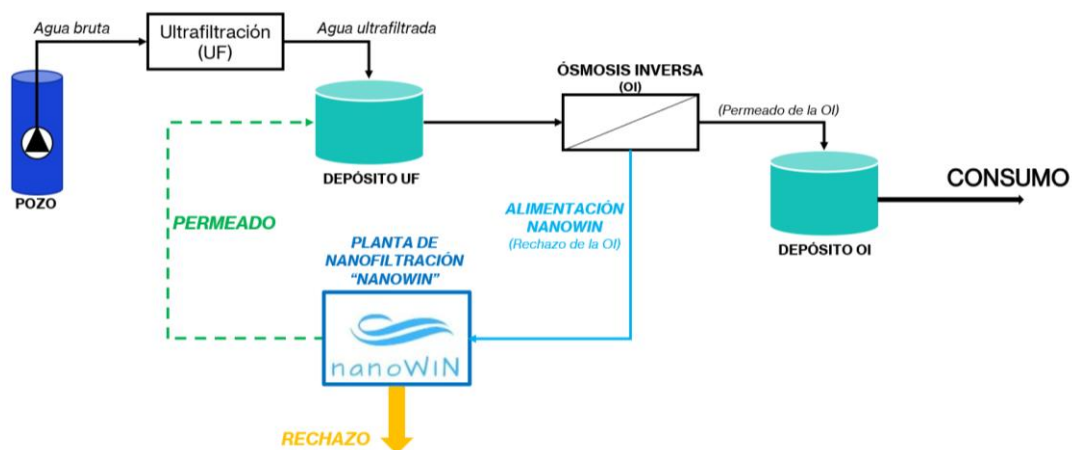


FIGURA 2.1. DIAGRAMA DE FLUJO SIMPLIFICADO DEL PROCESADO DE AGUA PARA LA FÁBRICA DE LA ZARAGOZANA.

La Zaragozana extrae el agua de un pozo artesiano y, como pretratamiento de la ósmosis, la hace pasar por un proceso de ultrafiltración (UF), donde se eliminan los sólidos en

suspensión, proteínas, virus, bacterias, aceites emulsionados, pigmentos y parte de los compuestos orgánicos disueltos que pudiera traer consigo. Las características más relevantes de esta agua se muestran en la Tabla 2.1, presentándose los tres resultados de analíticas, de las muestras que se han tomado en diferentes test.

TABLA 2.1. CARACTERÍSTICAS DEL AGUA DE POZO OBTENIDAS.

Test	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Conc. de Sulfatos (mg/L)	Conc. de Cloruros (mg/L)	Conc. de Calcio (mg/L)	Índice de Langelier (adimensional)	Índice de Ryznar (adimensional)
3.2	1867	372	271	250	-	-
6	1802	351	265	263	-	-
12	1970	429	282	296	0,92	5,35

Tras esto, se lleva el agua ultrafiltrada al depósito de ultrafiltración (DEPÓSITO UF), desde el cual se alimenta a las cinco unidades de ósmosis inversa (OI.1 a OI.5). A partir de estas se obtienen dos corrientes: una de permeado, que continúa el proceso de producción de cerveza (CONSUMO) y otra de rechazo, que supone la alimentación a la planta de nanofiltración (*NanoWIN*). Las propiedades de esta agua, a diferencia de las del agua de pozo, varían en gran medida con las condiciones en las que se encuentra operando el sistema de ósmosis inversa. Se encuentran recogidas en detalle en el Anexo C, en la tabla de resultados del agua de entrada a la ósmosis inversa (tiene las mismas características de conductividad y concentraciones que el agua de pozo).

Se pretende estudiar la cantidad de agua que la planta piloto de nanofiltración es capaz de recuperar (PERMEADO) y, además, en función de su calidad, evaluar hacia dónde puede recircularse para ser reutilizada en el proceso productivo cervecero. Una posible propuesta, como se muestra gráficamente en la Figura 2.1, es la de conseguir la calidad suficiente como para recircular al depósito de agua ultrafiltrada (DEPÓSITO UF).

2.2. INSTALACIÓN DE NANOFILTRACIÓN

2.2.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE NANOFILTRACIÓN

La Figura 2.2 muestra de forma simplificada el diagrama de flujo de la planta de nanofiltración.

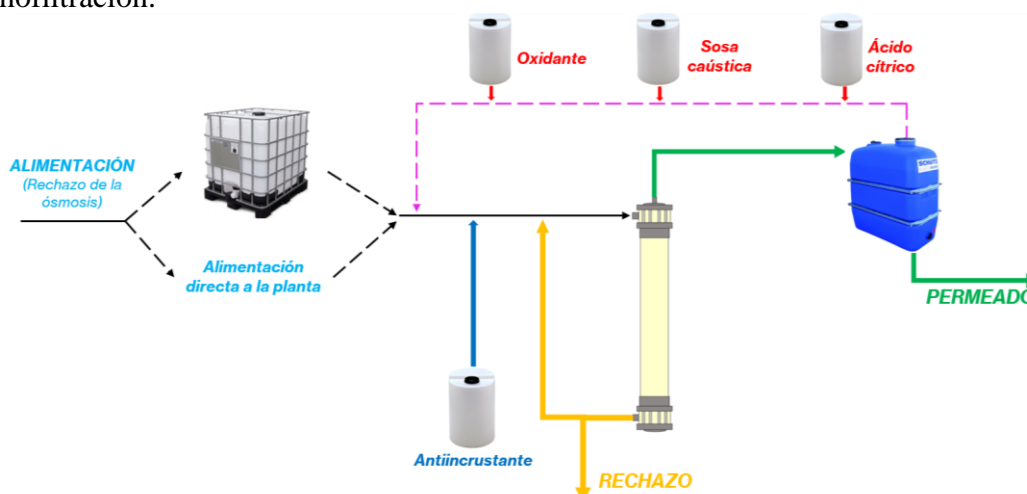


FIGURA 2.2. DIAGRAMA DE FLUJO SIMPLIFICADO DE LA PLANTA DE NANOFILTRACIÓN.

Como entrada general al proceso, se tiene el rechazo de las unidades de ósmosis inversa como se describirá más adelante. La alimentación se puede realizar de dos maneras:

- Alimentación directa, desde la salida de la ósmosis inversa, aprovechando la presión que lleva el rechazo (4-5 [bar]). Esta entrada de agua se encuentra regulada por una válvula neumática con el objetivo de aportar un caudal aproximadamente constante (1-3 [m³/h] en función del porcentaje de recuperación definido).
- Alimentación desde el depósito mediante bombeo. El caudal se regula mediante el variador de frecuencia de una bomba.

Al agua alimentada a la planta se le dosifica una cantidad determinada de antiincrustante (*Genesys MP*), para evitar la deposición de sales en la superficie de la membrana (disposición cilíndrica vertical). Las válvulas de la instalación se disponen en cada ciclo, de tal manera que el agua circula alternativamente de manera ascendente o descendente. Esto permite optimizar el uso de la membrana de una manera uniforme a lo largo de toda su longitud.

Del módulo de la membrana se obtienen dos corrientes:

- Permeado: corriente de agua purificada que ha atravesado la membrana y cuya calidad ha mejorado respecto a de la alimentación en lo que a conductividad y concentración en diferentes compuestos se refiere. En el capítulo dedicado a Resultados se describirán los valores de estos parámetros.
- Concentrado o rechazo: corriente con una mayor concentración de sales que no atraviesan la membrana y son arrastradas hacia la salida. Tiene una peor calidad que la alimentación y el permeado.

El permeado (PERMEADO) se dirige al depósito, donde se almacena. Puede extraerse para un posible uso en proceso (en este caso no se realiza, al tratarse de una planta piloto), o recircularlo para hacer algún tipo de lavado o enjuague de la membrana. A la línea de recirculación se encuentran conectados los tanques de sosa, hipoclorito sódico (oxidante) y ácido cítrico, que permitirán realizar cualquier tipo de lavado químico.

Por otro lado, la línea de rechazo (RECHAZO) se dirige, una parte a vertido, y otra se recircula mezclándola con el agua de alimentación, con el fin de aumentar la cantidad de agua recuperada en el proceso.

2.2.2. DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA PILOTO

La Figura 2.3 muestra una vista general de la instalación. En ella se puede ver, la pantalla (A) desde la que se controla el funcionamiento de todo el sistema (puesta en marcha o parada, variación de cualquier tipo de parámetro, realizar lavados de la membrana, etc.). Es relevante recalcar que dispone de un control remoto, de manera que se puede realizar el manejo de la instalación a distancia, siempre y cuando se disponga de conexión a internet.

Además, se puede observar también el módulo de la membrana de nanofiltración (B). Más a la derecha, señalados con flechas, se pueden ver cuatro depósitos, los cuales

corresponden a los reactivos químicos: antiincrustante, sosa cáustica, hipoclorito sódico y ácido cítrico respectivamente.



FIGURA 2.3. PLANTA PILOTO DE NANOFILTRACIÓN (VISTA GENERAL).

En la Figura 2.4, se muestra el perfil derecho de la planta, al igual que en la Figura 2.3, pero en este caso desde la parte posterior. Se pueden observar con mayor detalle los depósitos de reactivos con sus respectivos conductos de aspiración y caudalímetros.



FIGURA 2.4. PLANTA PILOTO DE NANOFILTRACIÓN (PERFIL DERECHO).

En la Figura 2.5, se muestra el perfil izquierdo de la planta desde la parte posterior. Puede observarse un depósito azul, el cual es el tanque de permeado donde se almacena el agua purificada que ha pasado a través de la membrana. Por otro lado, a la izquierda del tanque y también de color azul (más oscuro), pueden observarse dos bombas. Una de ellas,

permite impulsar el agua desde el depósito de alimentación en caso de trabajar con él y no con alimentación directa. La otra está conectada al tanque de permeado y permite extraer agua de este, para realizar lavados de la membrana.



FIGURA 2.5. PLANTA PILOTO DE NANOFILTRACIÓN (PERFIL IZQUIERDO).

Para terminar de visualizar la planta, se presenta la Figura 2.6. En ella se puede apreciar el tanque blanco que actúa como depósito para alimentación de la planta de nanofiltración. Generalmente, el sistema opera con alimentación directa de ósmosis (unidad OI.1), pero en caso de que dicha corriente no tenga la presión suficiente (p.ej., es el caso de la unidad OI.2), o exista algún tipo de contratiempo, el sistema está preparado para trabajar desde este tanque. En él se almacena agua procedente del rechazo de las ósmosis y, una vez se llena completamente, una boya mecánica impide que continúe entrando más agua y desborde. Cuando el nivel comienza a disminuir, este dispositivo abre la entrada permitiendo que entre agua y el depósito no se vacíe.



FIGURA 2.6. PLANTA PILOTO (DEPÓSITO DE ALIMENTACIÓN A LA NANOFILTRACIÓN).

2.2.3. MEMBRANA DE NANOFILTRACIÓN

La membrana utilizada en la planta piloto está fabricada por la empresa *NX Filtration*. Es una membrana microtubular de nanofiltración (modelo *WMC200 dNF40*) para diferentes tipos de agua entre los que se incluyen las aguas de rechazo.

Las características más destacables de la membrana son las siguientes [24]:

- Uso para el tratamiento de aguas subterráneas y superficiales; reutilización de agua de rechazo industrial y municipal.
- Eliminación del color, iones divalentes y compuestos orgánicos disueltos incluyendo microcontaminantes.
- Funcionamiento de filtración de flujo cruzado de adentro hacia afuera y lavable a contracorriente.
- No necesita demasiados pretratamientos y no produce coagulación ni lodos.
- Excelente tolerancia al pH y al cloro.

En la Figura 2.7 se muestra una vista general de la membrana utilizada (Figura 2.7 A) y sus partes inferior y superior en detalle respectivamente (Figuras 2.7 B y C). Cabe destacar que, como puede observarse, en la línea de permeado se tiene un extremo por el que se recoge dicho flujo (conexión de permeado) y el otro está tapado (tapón de permeado).



En la Figura 2.8 se presentan las dimensiones y materiales de la membrana.



FIGURA 2.8. ESPECIFICACIONES DE LA MEMBRANA (NX Filtration, modelo WMC200 dNF40)

2.3. DESCRIPCIÓN DE LA ALIMENTACIÓN

Del total de cinco unidades de ósmosis que posee *La Zaragozana*, se ha trabajado sobre dos de ellas (OI.1 y OI.2). A pesar de tratarse de unidades gemelas, presentan dos diferencias relevantes a efectos de las medidas realizadas en este TFM y contenidos en esta Memoria:

- En primer lugar, la diferencia más significativa es que, debido al conexionado hidráulico, el efluente de la OI.1 llega a la planta de nanofiltración con presión suficiente para trabajar con alimentación directa desde ella (5-6 [bar]). Por el contrario, en el caso de la OI.2, se debe trabajar desde el depósito de alimentación (a la nanofiltración), ya que, la toma está aguas abajo de la válvula de regulación de rechazo; dicha válvula genera una pérdida de carga que hace que la presión sea igual a la del punto de vertido (presión atmosférica); que es insuficiente para el proceso de nanofiltración.
- La segunda diferencia está asociada a la antigüedad de las membranas de la planta de ósmosis inversa. Las primeras pruebas de la planta de nanofiltración se llevaron a cabo con alimentación de la OI.1. Eso hizo que las membranas de ósmosis inversa acumularan muchas horas de operación, y consecuentemente que la calidad del rechazo de la ósmosis inversa fuera mayor (i.e., menor conductividad, concentración de sulfatos, cloruros, etc.) al producir la membrana una peor separación. Este efecto tuvo que ser tenido en cuenta a la hora de interpretar los resultados obtenidos.

En la Figura 2.9 se muestran las plantas de ósmosis OI.1 (Figura 2.9 A) y OI.2 (Figura 2.9 B).

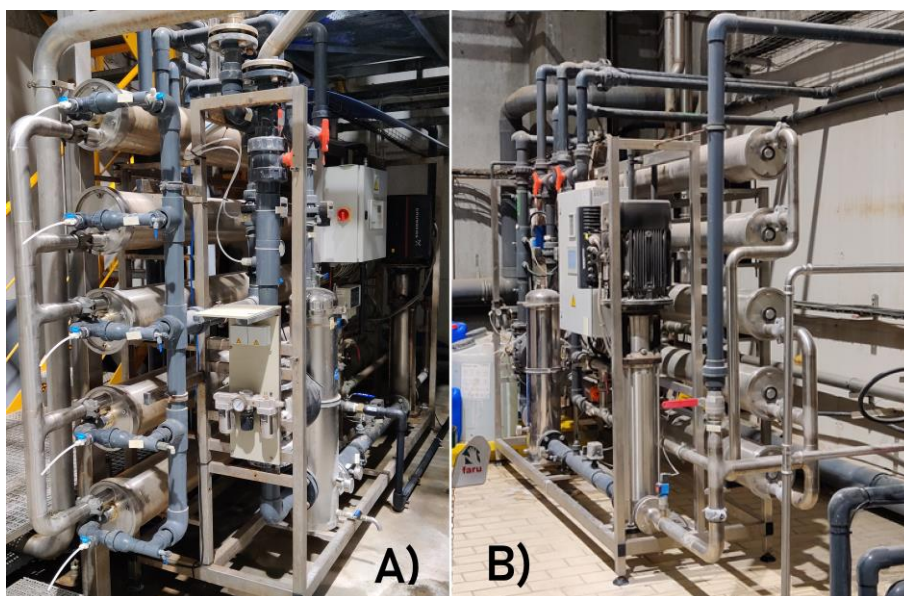


FIGURA 2.9. A) ÓSMOSIS 1 / B) ÓSMOSIS 2.

Con objetivo de poder observar la calidad de la alimentación a la planta de nanofiltración, que se han usado en los diferentes test realizados, se presenta la Tabla 2.1. En ella se muestra la conductividad y las concentraciones de sulfatos, cloruros y calcio. La tabla con las características completas se encuentra recogida en el Anexo C.

TABLA 2.2. CALIDAD DE ALIMENTACIÓN A LA PLANTA DE NANOFILTRACIÓN PARA CADA TEST.

Test	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Cloruros (mg/L)	Sulfatos (mg/L)	Calcio (mg/L)
1	2270	379	295	256
2	2860	425	595	426
3.1	2950	438	642	426
3.2	2770	428	573	464
4	2690	415	569	420
5	3800	601	816	634
6	3850	601	824	634
7	3850	601	824	613
8	3510	538	709	537
9	3700	587	806	574
10	3550	555	807	576
11	3550	555	807	576
12	4100	651	983	663

2.4. PARÁMETROS DE OPERACIÓN

2.4.1. DESCRIPCIÓN DE LOS PARÁMETROS

A continuación, se va a realizar una descripción de las principales variables o parámetros que influyen en el proceso de nanofiltración. Son de gran interés, ya que se modifican para conseguir las condiciones de operación deseadas y es importante controlar los valores que adoptan para asegurar el comportamiento adecuado de la planta.

- **Recuperación**

La *Recuperación* (%), está definida (ec.2) como el cociente del flujo de permeado entre el de alimentación.

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{Q_{\text{permeado}}}{Q_{\text{alimentación}}} \cdot 100 \quad (\text{ec.2})$$

Generalmente los flujos de permeado se suelen expresar en [m^3/h] o [L/h].

- **Flujo transmembrana (Flux)**

El *Flux* es el flujo de permeado a través de la membrana por unidad de área activa de filtración ($A_{\text{filtración}}$). Se suele expresar en [$\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$] y se define según la (ec.3).

$$\text{Flux} = \frac{Q_{\text{permeado}}}{A_{\text{filtración}}} = \frac{Q_{\text{permeado}}}{n \cdot l_{\text{eff}} \cdot \pi \cdot d_{\text{int}}} \quad (\text{ec.3})$$

donde:

n : cantidad de fibras en un módulo

l_{eff} : longitud efectiva de las fibras [m]
 d_{int} : diámetro interior de las fibras [m]

• Velocidad de flujo tangencial

La *Velocidad de flujo tangencial* ($V_{crossflow}$) es el flujo tangencial a través de la membrana desde el extremo de alimentación, hasta la salida de concentrado. Se expresa en [m/s] y se define según la (ec.4) [25].

$$V_{crossflow} = \frac{\frac{Q_{alimentación} + Q_{concentrado}}{2}}{A_{memb} \cdot 1000 \cdot 60 \cdot 60} \approx \frac{Q_{alimentación}}{900,000 \cdot n \cdot \pi \cdot d_{int}^2} \quad (ec.4)$$

donde:

A_{memb} : área transversal del conjunto de fibras que componen la membrana [m²]

En la Figura 2.10 se muestra un diagrama de flujos de la membrana donde se representa la concentración en la superficie de esta, la de la alimentación a la nanofiltración (*concentración de agua bruta*) y la del permeado.

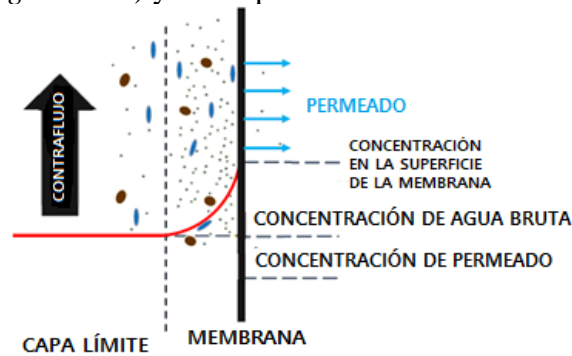


FIGURA 2.10. DIAGRAMA DE FLUJOS EN LA MEMBRANA.

• Presión transmembrana

Es la presión (hidráulica) media aplicada sobre la membrana, o *presión transmembrana* (TMP) se define según la (ec.5).

$$TMP = \frac{P_{alimentación} + P_{concentrado}}{2} - P_{permeado} \quad (ec.5)$$

donde:

$P_{alimentación}$: presión de alimentación a la membrana [bar]
 $P_{concentrado}$: presión de la salida de concentrado (o rechazos) [bar]
 $P_{permeado}$: presión de la salida de permeado [bar]

- **Caída de presión**

Un parámetro importante es la caída de presión que se produce entre los extremos de la membrana (Figura 2.11), es decir, la diferencia entre la presión de alimentación (presión de entrada a la membrana) y la presión del concentrado o rechazo (presión en el lado opuesto a la entrada de la membrana, por donde se recoge el rechazo de la misma).

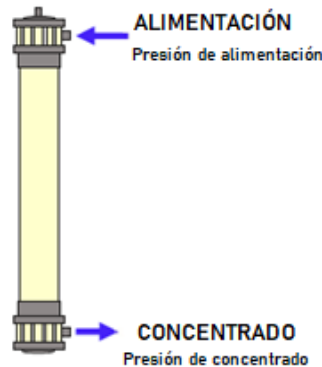


FIGURA 2.11. ENTRADA Y SALIDA DE LA MEMBRANA. DETALLE DE LAS PRESIONES DE OPERACIÓN

La expresión se describe en la (ec.6).

$$\Delta P = P_{\text{alimentación}} - P_{\text{concentrado}} \quad (\text{ec.6})$$

- **Tiempo de ciclo**

Determina la duración del proceso de filtración antes de realizar una parada y aplicar los procedimientos de limpieza correspondientes a la membrana (lavado químico, enjuague con agua de permeado, etc.). Es un parámetro muy importante debido a que está directamente relacionado con la eficiencia del proceso, de manera que, cuanto mayor es el tiempo de ciclo (tiempo de filtración), mayor es éste al estar el sistema continuamente operando y generando agua permeada. No obstante, un valor muy alto de tiempo de ciclo puede dar lugar a problemas de ensuciamiento en la membrana (por ejemplo, la incrustación de sales), lo cual en caso de prolongarse puede convertirse en irreversible. Si se produce algún tipo de ensuciamiento de la membrana se puede observar mediante el valor de presión transmembrana (TMP (ec.5)). Mientras dicha variable tenga un valor estable y aproximadamente constante, se puede considerar que la planta está funcionando correctamente [25].

2.4.2. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN EN EL COMPORTAMIENTO DE LA PLANTA

En el presente apartado se va a describir la influencia del porcentaje de recuperación, el tiempo de ciclo, el flujo transmembrana (*flux*) y la velocidad de flujo tangencial en el comportamiento de la planta de nanofiltración y en los resultados obtenidos en los test realizados.

2.4.2.1. PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN

El porcentaje de recuperación tiene una influencia directa sobre la cantidad de agua recuperada, y a la vez también un efecto indirecto sobre la calidad de la misma.

Una vez fijado el valor de porcentaje de recuperación correspondiente, la válvula de asiento inclinado de accionamiento neumático, con la que se regula el caudal de rechazo, se ajusta para conseguir dicho porcentaje.

La influencia de este parámetro sobre la cantidad de agua recuperada se muestra claramente al establecer el balance de materia entre la corriente de alimentación el permeado y el rechazo. Cuanto mayor sea el valor de porcentaje de recuperación, mayor será la proporción de flujo de permeado respecto de agua alimentada como queda reflejado en la (ec.7).

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{Q_{\text{permeado}}}{Q_{\text{alimentación}}} \cdot 100 = \frac{Q_{\text{permeado}}}{Q_{\text{permeado}} + Q_{\text{rechazo}}} \cdot 100 \quad (\text{ec.7})$$

Por otra parte, el efecto que tiene el porcentaje de recuperación respecto de la calidad del agua es inverso, de tal manera que cuanto mayor es la recuperación, peor es la calidad del permeado (mayor conductividad y concentración de sales).

En las (ec.8), (ec.9) y (ec.10) se deduce la expresión de la concentración de sales en el permeado $[C]_p$ respecto del caudal de esta misma corriente Q_p .

$$\left. \begin{array}{l} Q_{in} = Q_p + Q_r \quad (\text{ec. 8}) \\ [C]_{in} \cdot Q_{in} = [C]_p \cdot Q_p + [C]_r \cdot Q_r \quad (\text{ec. 9}) \end{array} \right\} \longrightarrow [C]_p = \frac{[C]_{in} \cdot Q_{in} - [C]_r \cdot Q_r}{Q_p} \quad (\text{ec. 10})$$

donde:

Q_{in} :	Caudal de alimentación	$[C]_{in}$:	Concentración de entrada
Q_p :	Caudal de permeado	$[C]_p$:	Concentración de permeado
Q_r :	Caudal de rechazo	$[C]_r$:	Concentración de rechazo

De esta manera al disminuir el caudal de permeado, aumenta la concentración del mismo ($Q_p \downarrow \rightarrow [C]_p \uparrow$).

2.4.2.2. TIEMPO DE CICLO

Como ya se ha explicado, éste es un parámetro vinculado a la eficiencia del proceso, sin tener influencia en la calidad del agua recuperada. Debido a ello, su valor debe ser determinado. Se define como el periodo o intervalo de tiempo en que la planta se encuentra filtrando de forma continua. Al aumentar el valor de este parámetro, la eficiencia del proceso aumenta.

Valores muy altos de tiempo de ciclo hacen que el proceso sea más eficiente, pero pueden dar lugar a problemas de ensuciamiento en la membrana. En cambio, valores muy bajos

de tiempo de ciclo hacen que la planta se encuentre continuamente interrumpiendo la fase de filtración para realizar lavados innecesarios. De esta manera, se puede minimizar el ensuciamiento, aunque por contra habrá una muy baja cantidad de agua filtrada y un mayor gasto en productos para realizar los lavados. Es por estas razones que se deberá llegar a un compromiso, en el que se consiga operar la mayor cantidad de tiempo posible sin que la membrana sufra daños.

La manera de comprobar que la membrana es capaz de operar durante un determinado tiempo de ciclo de forma apropiada y sin sufrir consecuencias negativas, es observar las presiones en los extremos de esta y la presión transmembrana (TMP). De este modo, si dichos parámetros adoptan valores aproximadamente constantes en el tiempo y a lo largo de los diferentes ciclos, se puede afirmar que el sistema es capaz de operar durante esos periodos temporales. A continuación, se presenta, en la Figura 2.12, una gráfica de los valores adoptados por la caída de presión (dP), la velocidad de flujo tangencial (V_{cf}), el *flux* y la presión transmembrana (TMP). Las gráficas de valores adoptados por dichas variables en cada uno de los test están recogidas en el Anexo B.

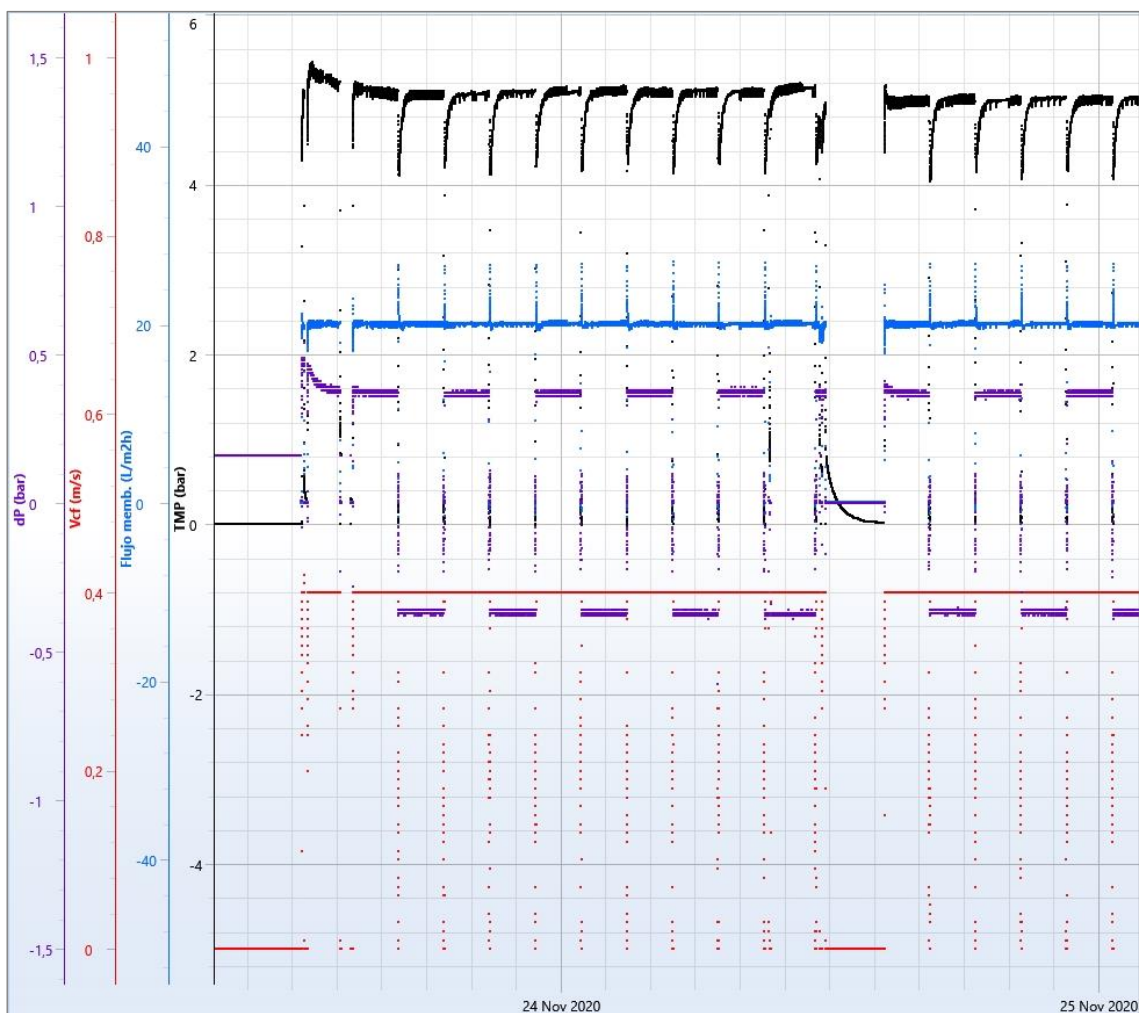


FIGURA 2.12. GRÁFICA DE RESULTADOS DEL TEST 6 [CAÍDA DE PRESIÓN (MORADO), VELOCIDAD DE FLUJO TANGENCIAL (ROJO), FLUX (AZUL) Y TMP (NEGRO) RESPECTO DEL TIEMPO].

Cabe resaltar que en la Figura 2.12, si se presta atención a los valores de la presión transmembrana (TMP -de color negro-), se pueden distinguir los diversos ciclos, de manera que, para cada uno de ellos, esta variable aumenta (régimen transitorio) hasta alcanzar un valor estable (estado estacionario). Al finalizar el ciclo, se observa un corte en la gráfica iniciando de nuevo el siguiente periodo de filtración en un valor inferior creciente. El hecho de que dichos valores se mantengan prácticamente invariantes en el estado estacionario implica que el sistema es capaz de trabajar sin problema con el tiempo de ciclo (120 minutos en este caso) que se le ha asignado. En lo referente a los tiempos de lavado, cabe decir que son cortos (20-60 segundos) en comparación con los de filtración. Los valores de las variables asociados a estos periodos, se sitúan entre los diferentes ciclos.

2.4.2.3. FLUJO TRANSMEMBRANA (FLUX)

El flujo transmembrana o *flux* se define como el flujo de permeado que atraviesa la membrana por unidad de área de esta. Generalmente, se expresa en [L/m²·h].

Una vez fijado el valor de *flux*, el sistema de bombeo se regula de manera que se consigan las presiones necesarias en la membrana para que se alcance dicho valor. De este modo, si se aumenta el valor de *flux* deseado, el sistema hará que se incremente la presión de alimentación, de modo que para una presión de permeado constante (atmosférica al salir directamente al depósito), el flujo permeado aumentará al haber una mayor diferencia de presiones entre los dos lados de la membrana.

A lo largo de los diferentes test, teniendo en cuenta las limitaciones de la planta, se ha operado entre los valores de *flux* de 15 y 22 [L/m²·h]. Por encima de ese intervalo se producían problemas de sobrepresión que detenían el funcionamiento del sistema. De esta manera, y teniendo siempre presente la influencia del *flux* en la calidad del agua recuperada, se han realizado pruebas con el objetivo de garantizar un funcionamiento estable de la planta con el que se consiga maximizar la retención de sales por la membrana.

Es preciso mencionar que un aumento del *flux* supone un incremento del caudal de permeado por unidad de área de membrana. No obstante, esto no significa necesariamente que la calidad de esta corriente vaya a ser superior. Concretamente, el *flux* está estrechamente ligado a la capacidad de retención de sales por parte de la membrana, existiendo un valor óptimo para cada valor de coeficiente de transferencia de masa. En la Figura 2.13, se muestra la relación existente entre el *flux* y la capacidad de retención de la membrana, para diferentes valores de dicho coeficiente.

Este coeficiente de transferencia de masa “*k*” [m/s], viene dado por el cociente entre el coeficiente de difusión “*D*” [m²/s] y el espesor de la capa límite “*δ*” [m], como se puede observar en la (ec.11) [25].

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (\text{ec.11})$$

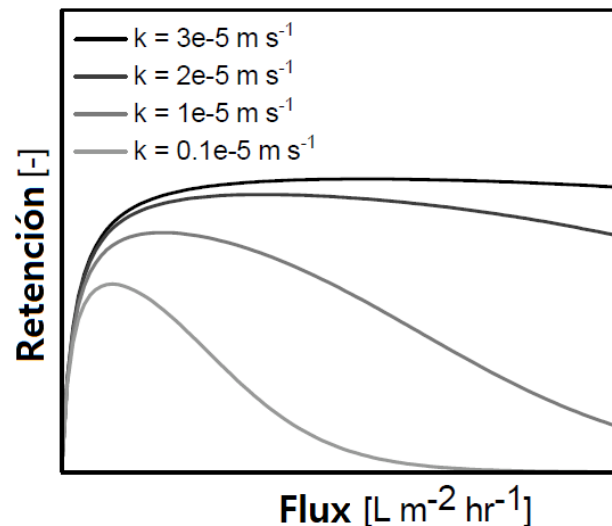


FIGURA 2.13. DIAGRAMA DE RETENCIÓN EN FUNCIÓN DEL FLUX PARA DISTINTOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA. [25]

2.4.2.4. VELOCIDAD DE FLUJO TANGENCIAL

La velocidad de flujo tangencial es la rapidez con la que fluye el agua de un extremo al otro de la membrana de manera tangencial a la superficie de filtración. Si se tiene, como se muestra en la Figura 2.14, un flujo de entrada a la planta (Q_{in}) constante y se incrementa la velocidad de flujo tangencial, teniendo en cuenta que la sección interna de los tubos membrana (S) es también constante, la única manera de aumentar la velocidad es incrementando el caudal que pasa por esta (Q). Para conseguir esto, el sistema de control de la planta, una vez incrementado el valor de consigna de velocidad de flujo tangencial, incrementa la impulsión de la bomba de recirculación, haciendo que aumente este caudal (Q_r'), y con ello el flujo total que pasa por la membrana.

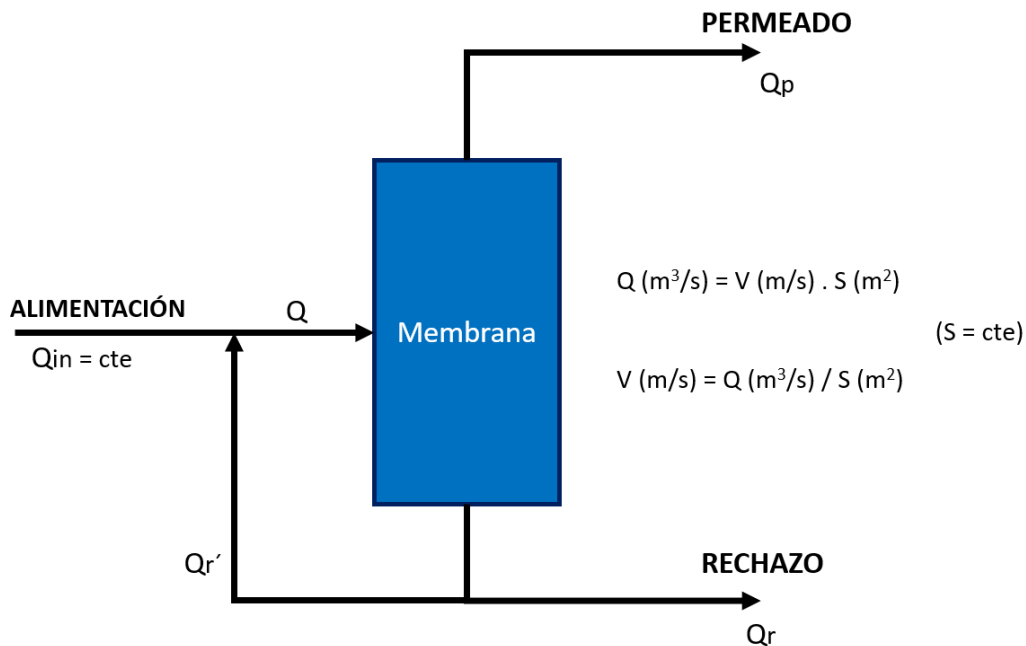


FIGURA 2.14. DIAGRAMA DE FLUJO SIMPLIFICADO Y CAUDALES EN LA MEMBRANA.

Para aumentar el caudal Q , teniendo en cuenta que Q_{in} es constante, deberá aumentar Q_r' .

El porcentaje de recuperación (ec.12) se fijará en un valor determinado, de modo que Q_p y Q_r quedarán fijados también:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{Q_p}{Q_{in}} = \frac{Q_p}{Q_p + Q_r} = \text{Constante} \quad (\text{ec.12})$$

De esta manera, al aumentar Q_r' con Q_{in} , Q_p y Q_r fijados, la corriente de entrada a la membrana de caudal Q estará más diluida. La membrana estará pues alimentada por un agua de mayor calidad al aumentar la velocidad de flujo tangencial, produciendo una mejora de la calidad del permeado al disminuir su conductividad y concentración en sales, respecto de la que habría con una velocidad menor.

La velocidad de flujo tangencial es un parámetro que influye en la calidad del agua recuperada, de manera que un aumento en esta variable supone una disminución en la conductividad y las concentraciones de sales en el permeado.

2.5. RESULTADOS DE ANALÍTICAS

Con el objetivo de seguir el efecto de separación de la nanofiltración, para cada uno de los test en la planta se llevaron a cabo análisis químicos como los que se muestran en la Tabla 2.3, que se muestran a modo de ejemplo, procedentes del Test 7. Se han escogido estos análisis ya que son aquellos en los que se muestra una mayor cantidad de parámetros al haber realizado el análisis fisicoquímico, microbiológico y también calcularse los índices de *Langelier* y de *Ryznar* [26, 27]. El resto de los resultados de las analíticas, se encuentran tabulados en el Anexo C.

En cada uno de los test realizados, se tomaron muestras para análisis fisicoquímico de las corrientes de alimentación a la nanofiltración, permeado y rechazo. Además, se recogieron también, de forma regular, muestras para análisis microbiológico de la corriente de permeado.

Por otro lado, de forma puntual, se tomaron muestras para análisis fisicoquímico de agua de entrada a la ósmosis (test 3.2, 6 y 12 -Tablas 3.1 y 3.2-) y también, en el test 11 (Tabla 3.2), para análisis microbiológico de agua de entrada a la nanofiltración.

Los parámetros que se presentan en las analíticas, por orden, son los siguientes: pH, conductividad a 20°C [$\mu\text{S}/\text{cm}$], TDS (sólidos totales en suspensión, [mg/L]), bicarbonatos (HCO_3^- , [mg/L]), carbonatos (CO_3^{2-} , [mg/L]), dureza total ($^{\circ}\text{HF}$), cloruros (Cl^- , [mg/L]), sulfatos (SO_4^{2-} , [mg/L]), nitratos (NO_3^- , [mg/L]), nitritos (NO_2^- , [mg/L]), fluoruros (F^- , [mg/L]), fosfatos (PO_4^{3-} , [mg/L]), Calcio (Ca^{2+} , [mg/L]), Magnesio (Mg^{2+} , [mg/L]), Sodio (Na^{2+} , [mg/L]), Potasio (K^+ , [mg/L]), índice de *Langelier* (adimensional), índice de *Ryznar* y recuento de colonias a 22 °C ([UFC/mL]).

TABLA 2.3. RESULTADOS DE ANALÍTICAS.

ENSAYO	DIMENSIÓN	RESULTADO	INCERTIDUMBRE	MÉTODO
pH	Unidades pH	7,7	[7,5 - 7,9]	PNT-MA-11 Electrometría
Conductividad 20°C	µS/cm	2920	[2570 - 3270]	PNT-MA-11 Conductimetría
(+) TDS	mg/L	1869	-	Cálculo
(+) Bicarbonatos	mg/L	813	-	Setandard Methods 2320-B Valoración Volumétrica
(+) Carbonatos	°HF	0	-	Setandard Methods 2320-B Valoración Volumétrica
Dureza Total	mg/L	97,4	[73,0 - 121,8]	PNT-MA-88 Cálculo
Cloruros	mg/L	590	[502 - 678]	PNT-MA-68 Cromatografía iónica
Sulfatos	mg/L	155	[132 - 178]	PNT-MA-68 Cromatografía iónica
Nitratos	mg/L	78	[66,3 - 89,7]	PNT-MA-68 Cromatografía iónica
Nitritos	mg/L	<0,05	-	PNT-MA-68 Cromatografía iónica
Fluoruro	mg/L	0,482	[0,410 - 0,554]	PNT-MA-68 Cromatografía iónica
(+) Fosfatos	mg/L	<0,2	-	PNT-MA-68 Cromatografía iónica
Calcio	mg/L	338	[270 - 406]	PNT-MA-88 ICP-OES
Magnesio	mg/L	31,5	[25,2 - 37,8]	PNT-MA-88 ICP-OES
Sodio	mg/L	414	[331 - 497]	PNT-MA-88 ICP-OES
Potasio	mg/L	15,6	[12,5 - 18,7]	PNT-MA-88 ICP-OES
(+) Índice de Langelier	(adimensional)	1,74	-	Cálculo
(+) Índice de Ryznar	(adimensional)	4,22	-	Cálculo
Recuento Colonias 22°C	UFC/mL	250	-	UNE EN ISO 6222:1999 Recuento en placa

De los parámetros mencionados, todos ellos, a excepción del recuento de colonias a 22 °C, pertenecen al análisis fisicoquímico. En cambio, este parámetro que se ha indicado corresponde al análisis microbiológico.

En lo que respecta al índice de *Langelier*, su cálculo tiene relevancia a fin de poder estudiar el carácter incrustante o corrosivo del agua. Por otro lado, el índice de *Ryznar* permite proporcionar una mejor indicación de la tendencia a la formación de incrustaciones de carbonato de calcio.

Cabe resaltar que, para cada uno de los resultados, excepto para los que se han calculado o se han obtenido mediante valoración, se muestran los intervalos asociados a la incertidumbre de medida.

2.6. PROCEDIMIENTO DE REALIZACIÓN DE UN TEST

En el presente apartado se va a describir el procedimiento general seguido para la realización de cada uno de los test con la planta de nanofiltración.

Cada test tuvo un periodo de duración de una semana laboral (lunes-viernes). Durante esos días se realizaba lo siguiente:

- El lunes, a primera hora, se tenía una reunión con el fabricante de la membrana *NX Filtration*, en la que se ponían en común los resultados del test realizado la semana anterior, y se establecían las condiciones de operación para el siguiente.
- Ese mismo día, se acudía a la planta de nanofiltración de *La Zaragoza*, donde una vez modificados los parámetros en el ordenador que la controla, se realizaba una puesta en marcha del sistema. Este procedimiento consistía únicamente en introducir los parámetros al ordenador, y tras guardarlos, darle al botón de “*Start*” verificando que no se produjera ninguna incidencia en el arranque. Tras verificar que la planta operaba correctamente durante un ciclo completo y que, en el régimen transitorio, tanto del primero como del segundo (primeros 2-3 minutos), no se producía ningún problema, se dejaba funcionando el resto de la semana. Cabe decir que, durante esta fase, de forma previa al encendido, se realizaban las diferentes labores de mantenimiento pertinentes, como el llenado de los tanques de reactivos químicos y la calibración de sensores entre otros.
- Durante el resto de la semana, se verificaba el correcto funcionamiento del sistema desde el control remoto que posee el mismo, hasta el jueves que se volvía a acudir de forma presencial. En esta ocasión, se procedía a la recogida de las diferentes muestras de agua, para posteriormente llevarlas al laboratorio a analizar.
- Finalmente, los viernes se hacía una parada de la planta y se recogían los datos y gráficas correspondientes al funcionamiento semanal de la misma.

2.7. CONDICIONES EXPERIMENTALES

En lo referente a las condiciones experimentales de la planta que son de interés en el ámbito del presente Trabajo Fin de Máster, es interesante su clasificación en dos tipos. Por una parte, se tienen las condiciones y parámetros de operación de la planta, los cuales se modifican para cada test, y por otra los parámetros de lavado y de dosificación de antiincrustante, que se han mantenido en unos valores fijos.

2.7.1. PARÁMETROS DE OPERACIÓN

- Recuperación (%)

Durante los diferentes test, se ha trabajado con diferentes porcentajes de recuperación comprendidos entre un 30 y un 75%. No se ha operado por valores inferiores al 30% ya que se considera que la cantidad recuperada de agua sería demasiado baja. Por otro lado, tampoco se ha trabajado con recuperaciones mayores al 75% ya que la

calidad del permeado empeora impidiendo que el agua recuperada pueda ser utilizada de nuevo. De este modo, se han modificado los valores de porcentaje de recuperación a fin de evaluar diversas situaciones en función del agua de alimentación (a la nanofiltración) que se tenía en cada momento:

- Recuperar una cantidad significativa de agua (~50%) con una buena calidad ($< 2000 \text{ } [\mu\text{S/cm}]$).
- Máxima capacidad de recuperación de la planta con una calidad aceptable (~ $2000 \text{ } [\mu\text{S/cm}]$).
- Conseguir una calidad adecuada ($2000\text{-}2300 \text{ } [\mu\text{S/cm}]$) del agua recuperada cuando se tiene una alimentación con una conductividad de peor calidad ($>3600 \text{ } [\mu\text{S/cm}]$).

- Tiempo de filtración (min)

En lo que al tiempo de ciclo se refiere, se comenzó trabajando con valores relativamente bajos (3-30 min), durante la puesta en marcha y los primeros test, de modo que se asegurara el funcionamiento y la integridad de la membrana. Observando que la estabilidad de las gráficas de presiones y de los diferentes resultados obtenidos, se fue aumentando hasta llegar a las 2 horas. Este valor supone un compromiso con el que se consigue una buena eficacia de operación de la planta junto con una frecuencia de lavados que permite asegurar que la membrana no sufra consecuencias adversas en cuanto a deterioro.

- Flujo transmembrana ($[\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})]$)

A lo largo de los diferentes test, teniendo en cuenta las limitaciones de la planta, se ha operado entre los valores de 15 y 22 $[\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}]$ de *flux*. Por encima de ese intervalo se tenían problemas de presión que detenían el funcionamiento del sistema. De esta manera, y teniendo siempre presente la influencia del *flux* en la calidad del agua recuperada, se ha ido operando en distintas condiciones dentro de dicho rango, con el objetivo de garantizar un funcionamiento estable de la planta con el que se consiga maximizar la retención de sales en la membrana.

- Velocidad de flujo tangencial ($[\text{m/s}]$)

El rango de valores de velocidad de flujo tangencial con los que se ha experimentado se encuentra acotado por los excesos de presión en los extremos de la membrana y también por la capacidad de impulsión de las bombas. De esta manera, cuando la velocidad de flujo tangencial es mayor de 0,7 m/s, principalmente en los periodos de arranque de la planta, el sistema tiende a dar problemas en las bombas o también de exceso de presión en los extremos de la membrana. Esto es debido a que la instalación se encuentra trabajando con caudales de recirculación y de entrada a la membrana demasiado altos, de manera que en ocasiones las bombas aun operando al 100% no consiguen impulsar dichos caudales, o a pesar de conseguirlo, suceden problemas de exceso de presión. Por otro lado, aunque se establezca un valor de consigna inferior, el sistema no permite operar por debajo de los 0,3 m/s, de tal manera que, fijando un valor, por ejemplo de 0,1 m/s, la planta trabaja a 0,3 m/s. Es por esto que, a lo largo de los diferentes test, se ha estado siempre entre dichos valores (0,3-0,7 m/s),

modificándolos en función de la calidad de agua recuperada, y teniendo en cuenta también que, valores de velocidad de flujo tangencial más altos, suponen también un mayor coste energético de bombeo.

2.7.2. PARÁMETROS FIJOS

En primer lugar, se va a describir el parámetro fijado asociado a la dosificación de antiincrustante, y posteriormente, los parámetros de frecuencia y duración de los diferentes lavados realizados a la membrana. Cabe resaltar que, en los parámetros asociados a la limpieza de la membrana, se han establecido los valores recomendados por el fabricante para garantizar un funcionamiento adecuado de la planta.

- Dosificación de antiincrustante

Se realiza, como se puede observar en la Figura 2.2, de forma previa a la entrada del agua a la membrana. El parámetro de cantidad dosificada de antiincrustante se fija en 4 ppm (referidos al flujo de agua de alimentación a la nanofiltración), lo cual se realiza así por diversas razones.

Se sabe que la ósmosis trabaja con 5 ppm de dosificación de antiincrustante, de manera que se espera que por los flujos con los que opera, en el rechazo exista una concentración de alrededor de 15 ppm. Añadiéndole además los 4 ppm de la dosificación en la planta de nanofiltración, queda un agua con aproximadamente 20 ppm, lo cual se considera suficiente para que no precipiten sales en la membrana. Además, se sabe por información del fabricante que por encima de 30 ppm se puede producir precipitados de las sales que componen el antiincrustante (fosfatos y fosfonatos).

- Lavado a co-corriente

La frecuencia de realización del lavado a co-corriente está fijada a una vez cada ciclo. Consiste en el paso de agua de alimentación (a la nanofiltración) en el mismo sentido en el que se ha realizado el proceso de filtración con un tiempo determinado de 30 segundos.

- Contralavado + Lavado a co-corriente

La frecuencia de realización de este proceso de lavado se ha establecido a una vez cada dos ciclos. El procedimiento consiste en 30 segundos de lavado a contracorriente (contralavado) con agua de permeado (del depósito de permeado de nanofiltración), y 20 segundos de lavado a co-corriente con agua de alimentación.

- Contralavado (aire) + Contralavado (agua de permeado) + Lavado a co-corriente (agua de alimentación a la nanofiltración)

La frecuencia de realización de este procedimiento de lavado se ha establecido a una vez cada cuatro ciclos. La secuencia consiste en 20 segundos de contralavado con aire, 20 segundos de contralavado con agua de permeado y 20 segundos de lavado a co-corriente con agua de alimentación.

- **Lavado químico**

Esta secuencia de lavados está establecida que se realice una vez cada 40 ciclos, aunque puede realizarse siempre que sea necesario (posible incrustación de sales reflejada en los valores atípicos de las diferentes presiones). Consiste en 1 minuto de dosificación de cada químico (hipoclorito sódico, ácido cítrico y sosa caústica), 10 minutos de choque (cierre de las válvulas de entrada y salida a la membrana haciendo que los químicos permanezcan en su interior), 60 segundos de contralavado con agua de permeado y 60 segundos de lavado a co-corriente con agua de alimentación.

Para finalizar con el presente apartado, es de interés destacar que la instalación se encuentra conexcionada y los parámetros están configurados de tal manera que la alimentación a la membrana se realiza cada ciclo por un extremo distinto de la misma. Esto es así para garantizar una homogeneidad a lo largo de toda la longitud de la misma tras largos periodos de operación.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE FUNCIONAMIENTO DE LA PLANTA

En el presente apartado, se muestran los resultados obtenidos en los distintos test realizados (condiciones utilizadas, calidad del agua recuperada y porcentaje de mejora respecto de la alimentación). Posteriormente se realizará un análisis de influencia de los diferentes parámetros estudiados y del comportamiento de la planta en cada uno de esos test.

3.1. ASPECTOS GENERALES

Para comenzar con el análisis de los resultados, es de gran importancia mencionar el fenómeno principal del que depende el proceso de nanofiltración que se describe en el presente trabajo. Este es, el tipo de alimentación de agua que recibe la planta, en lo referente a calidad, presión de la corriente y flujo directo desde las plantas de ósmosis o a través del depósito de agua de alimentación a la nanofiltración (ver Figura 2.2).

3.1.1. EFECTO DE LA CALIDAD DE LA ALIMENTACIÓN A LA PLANTA DE NANOFILTRACIÓN

La calidad de la alimentación al proceso de nanofiltración está afectada por la eficacia de la ósmosis inversa de la que proviene (ver Figura 2.1). En la planta de ósmosis inversa (OI), la corriente de permeado, con conductividad y concentración en sales baja, es la corriente de agua que se incorpora al proceso productivo de *La Zaragozana*.

Cuanto más eficientes son las membranas de OI (mejor separación), mayor es la conductividad y la concentración en sales de la corriente de rechazo, al retirarse una buena parte del disolvente (agua). Esta corriente (rechazo) es la que alimenta a la planta de nanofiltración. La capacidad del proceso de OI viene principalmente determinada por el

porcentaje de recuperación con el que trabaja el sistema, por el estado de las membranas de ósmosis en relación con el ensuciamiento y la erosión que sufren y por la edad de las mismas.

Como se ha indicado, *La Zaragozana* posee cinco unidades de ósmosis inversas diferentes. La planta de nanofiltración ha estado operando durante la fase de pruebas con dos de ellas (OI.1 y OI.2).

Las Tablas 3.1 y 3.2 muestran los resultados obtenidos en el conjunto de test realizados con la primera y segunda membrana respectivamente.

En los test 1 a 5 se trabajó con el fluido de rechazo de la unidad OI.1, obteniendo una alimentación a la planta de nanofiltración de buena calidad (≤ 3100 [$\mu\text{S}/\text{cm}$]). Por otro lado, en los test 6 a 8 y 12, se operó con la corriente de rechazo de la unidad IO.2, la cual tenía unas membranas en muy buen estado. Además, en el test 12 se trabajaba con un porcentaje de recuperación (ec.1) aumentado respecto del habitual (generalmente se opera con un 50% de recuperación y para este test se tenía un caudal de $12 \text{ m}^3/\text{h}$ de permeado y $8 \text{ m}^3/\text{h}$ de rechazo, lo que implica un 60% de recuperación). En el resto de los test (9 a 11) se trabajó con la unidad OI.1, pero en este caso, con las membranas cambiadas (nuevas).

En cuanto a la presión de la corriente de la alimentación, cabe indicar que el conexionado hidráulico hace que el agua procedente de la OI.1 tenga suficiente presión como para alimentar al proceso de nanofiltración de forma directa; en cambio, con la OI.2, al no operar a una presión suficiente, exige trabajar desde el depósito de alimentación, bombeando el agua hacia la membrana de la planta. Esto se debe a que la toma de agua en la OI.1 se realiza antes de la válvula de regulación de rechazo de la ósmosis (alta presión), mientras que en el caso de la OI.2, la toma de agua se realiza después de la válvula de regulación de rechazo (baja presión).

TABLA 3.1. PARÁMETROS DE OPERACIÓN Y RESULTADOS DE AGUA RECUPERADA OBTENIDOS EN LOS TEST REALIZADOS CON LA PRIMERA MEMBRANA.

TEST	PARÁMETROS DE OPERACIÓN				RESULTADOS DE AGUA RECUPERADA			
	% Recuperación	Tiempo de ciclo (min)	Flux (L/m ² h)	Velocidad de contraflujo (m/s)	Conductividad (μS/cm)	Conc. de Sulfatos (mg/L)	Conc. de Cloruros (mg/L)	Conc. de Calcio (mg/L)
1	55%	30	20	0,3	1689 (45,2%)	42,2 (93,8%)	358,0 (21,8%)	96,0 (78,5%)
2	55%	60	20	0,5	1724 (24,1%)	45,7 (84,5%)	348,0 (8,2%)	136,0 (46,9%)
3.1	60%	60	20	0,5	1751 (38,8%)	38,1 (93,6%)	360,0 (15,3%)	122,0 (71,4%)
3.2	60%	60	20	0,5	1919 (34,9%)	61,0 (90,5%)	397,0 (9,4%)	150,0 (67,7%)
4	55%	60	20	0,5	1809 (34,7%)	38,5 (93,3%)	382,0 (10,7%)	143,0 (66,2%)
5	55%	120	20	0,4	1851 (31,2%)	42,7 (92,5%)	384,0 (7,5%)	169,0 (59,8%)
6	75%	120	20	0,4	2760 (27,4%)	103,0 (87,4%)	575,0 (4,3%)	291,0 (54,1%)

* Los valores entre paréntesis son la mejora o disminución porcentual en términos de conductividad, concentración de sulfatos, cloruros y calcio respecto de los valores del agua bruta de alimentación.

TABLA 3.2. PARÁMETROS DE OPERACIÓN Y RESULTADOS DE AGUA RECUPERADA OBTENIDOS EN LOS TEST REALIZADOS CON LA SEGUNDA MEMBRANA.

TEST	PARÁMETROS DE OPERACIÓN				RESULTADOS DE AGUA RECUPERADA			
	% Recuperación	Tiempo de ciclo (min)	Flux (L/m ² h)	Velocidad de contraflujo (m/s)	Conductividad (μS/cm)	Conc. de Sulfatos (mg/L)	Conc. de Cloruros (mg/L)	Conc. de Calcio (mg/L)
7	75%	120	20	0,4	2920 (24,2%)	155,0 (81,2%)	590,0 (1,8%)	338,0 (44,9%)
8	30%	60	15	0,3	2510 (34,1%)	76,0 (91,2%)	533,0 (8,7%)	246,0 (63,1%)
9	30%	60	15	0,7	2260 (35,6%)	52,8 (92,6%)	471,0 (12,5%)	182,0 (66,1%)
10	50%	60	15	0,7	2440 (34,1%)	74,0 (90,8%)	530,0 (9,7%)	217,0 (62,2%)
11	30%	120	22	0,7	2270 (36,1%)	55,8 (93,1%)	499,0 (10,1%)	203 (64,8%)
12	55%	120	20	0,7	3110 (24,1%)	131,0 (86,7%)	648,0 (0,5%)	367,0 (44,6%)

* Los valores entre paréntesis son la mejora o disminución porcentual en términos de conductividad, concentración de sulfatos, cloruros y calcio respecto de los valores del agua bruta de alimentación.

En este sentido se puede afirmar que los resultados referentes a calidad del agua no varían en función de si la alimentación se realiza de forma directa o a través del depósito. En cambio, sí lo hacen en cuanto a la dispersión obtenida de los resultados representados en las gráficas de datos (Anexo B), pasando ésta a ser menor cuando se trabaja desde el depósito, que cuando se trabaja con alimentación directa. Esto es debido a que, a la hora de controlar el flujo de alimentación a partir del depósito, se hace uso del variador de frecuencia de la bomba, el cual tiene un comportamiento mucho más estable, en lo que a dispersión de datos se refiere, que el giro de apertura/cierre de la válvula de regulación (válvula de asiento inclinado de accionamiento neumático) que controla la entrada mediante alimentación directa.

3.1.2. EFECTO DEL ENVEJECIMIENTO DE LA MEMBRANA

Una de las pruebas que se realizaron fue un cambio de membrana, con el objetivo de observar el nivel de deterioro sufrido por esta durante un determinado periodo de operación. Si se realiza una comparativa general entre los resultados presentados en las Tablas 3.1 (datos de experimentos realizados con la membrana 1) y 3.2 (datos de experimentos realizados con la membrana 2), principalmente entre los test 6 y 7 que tienen las mismas condiciones, se puede apreciar que el cambio de membrana no supuso una diferencia significativa en el funcionamiento de la planta. Se concluye que la membrana sustituida se encontraba todavía en condiciones de seguir operando de forma adecuada.

La hipótesis que se acaba de mencionar sobre el estado de la membrana se confirmó tras enviar la membrana sustituida al fabricante *NX Filtration*. Una vez allí, se le realizaron las pruebas de permeabilidad y porcentaje de rechazo de MgSO_4 . Los resultados obtenidos de dichos ensayos se recogen en la Tabla 3.3.

TABLA 3.3. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS REALIZADAS A LA MEMBRANA SUSTITUIDA.

	Fecha de realización de la prueba	
	Abril 2020 (Membrana nueva)	6 de enero 2021 (Tras 4 meses de operación)
Permeabilidad	7,52	5,70
Rechazo de MgSO_4 (%)	97,08	95,83
Horas de operación	0	500

Los resultados reflejan que:

- Tras cuatro meses de operación (500 h), el porcentaje de MgSO_4 rechazado no se ha visto afectado de forma significativa. Además, sigue dentro de las especificaciones del fabricante *NX Filtration* (mínima retención de MgSO_4 : 91%).
- La caída en la permeabilidad es debida al tiempo que ha estado la membrana sin ser lavada durante el periodo final de operación, en el que además, mediante la modificación de los parámetros, se le sometió a unas condiciones de operación límite (valores superiores al 75% de recuperación y de 0,7 m/s de velocidad de flujo tangencial y de 22 $[\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})]$ de *flux* a lo largo de tiempos de ciclo aumentados a 180

minutos). Asimismo, el tiempo entre el cambio de membrana y la realización de las pruebas también ha afectado negativamente a este parámetro.

Todo ello lleva a la conclusión de que la membrana sustituida se encontraba, tras su sustitución, en condiciones de seguir operando después de realizarle el lavado correspondiente.

Para concluir con los rasgos generales del proceso de nanofiltración, cabe destacar que, en las analíticas de agua realizadas, cuyos resultados completos se encuentran recogidos en el Anexo C, se detectaron colonias de microorganismos.

Con la intención de identificar su procedencia, en el test 11 se tomaron muestras para la realización de un análisis microbiológico en la corriente de entrada a la planta de nanofiltración. Se obtuvo como resultado un recuento de colonias a 22 °C de 1700 [UFC/mL], es decir, la presencia de microorganismos en la entrada del sistema. De este modo, puede concluirse que estos proceden de un origen externo a la planta de nanofiltración, entrando a esta a través de su corriente de alimentación procedente del rechazo de la ósmosis inversa.

Por otro lado, se estudió también el tipo de microorganismos existentes mediante una identificación proteómica de los mismos en el test 9. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.4.

TABLA 3.4. RESULTADOS DE LA IDENTIFICACIÓN DEL TIPO DE MICROORGANISMOS.

ENSAYO	RESULTADO
IDENTIFICACIÓN PROTEÓMICA DE MICROORGANISMOS	<p>Se ha intentado la identificación de 4 colonias crecidas sobre agar nutritivo, encontrándose las siguientes especies:</p> <ul style="list-style-type: none"> - <i>Pseudomonas libanensis</i> - <i>Pseudomonas orientalis</i> - Sin identificación posible - Sin identificación posible

Finalmente, a fin de estudiar un posible método de eliminación de las colonias presentes, se propuso la realización de lavados periódicos de la membrana con hipoclorito sódico (50 ppm de concentración con un tiempo de exposición del lavado de 10 minutos). Para comprobar su eficacia, se realizó dicho procedimiento de forma previa a la toma de muestras en el test 7. Los resultados del análisis microbiológico del permeado reflejan que no existían unidades formadoras de colonias (UFC) tras el lavado (<1 [UFC/mL]). Se plantea la realización de lavados periódicos para resolver el problema con los microorganismos.

3.2. DEFINICIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO Y APLICABILIDAD

3.2.1. SELECTIVIDAD DE LA MEMBRANA

Prestando atención a los resultados de agua de permeado que se han presentado en las Tablas 3.1 y 3.2, puede observarse que este tipo de membranas trabajan a porcentajes de

mejora de conductividad y de disminución de concentraciones de sales dentro de los siguientes intervalos:

- 24-46% de mejora en conductividad.
- 81-94% de retención de sulfatos.
- 1-22% de retención de cloruros.
- 44-79% de retención de calcio.

A fin de poder establecer una comparación entre los diferentes test realizados, se presentan las Figuras 3.1 (alimentación), 3.2 (permeado) y 3.3 (% de mejora y retención).

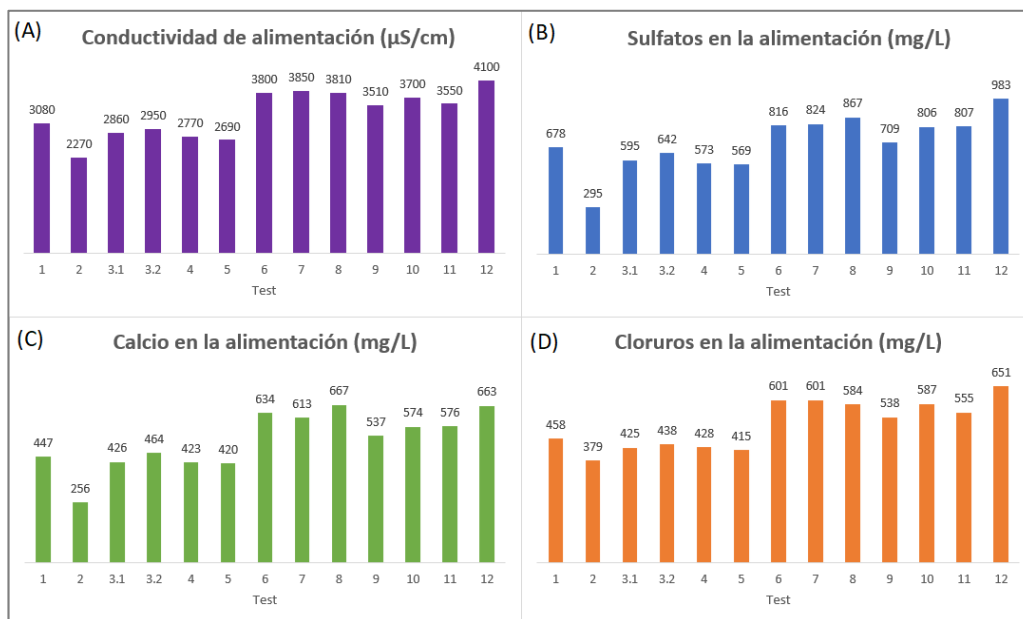


FIGURA 3.1. GRÁFICAS DE RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD (A), CONCENTRACIÓN DE SULFATOS (B) CONCENTRACIÓN DE CALCIO (C) Y CONCENTRACIÓN DE CLORUROS (D) DE LA ALIMENTACIÓN.

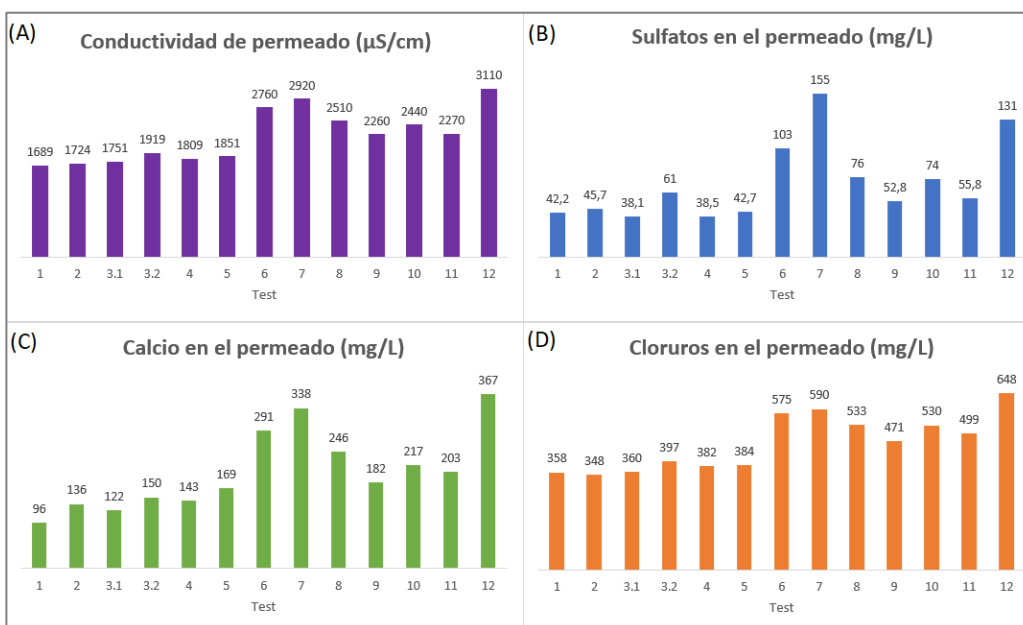


FIGURA 3.2. GRÁFICAS DE RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD (A), CONCENTRACIÓN DE SULFATOS (B) CONCENTRACIÓN DE CALCIO (C) Y CONCENTRACIÓN DE CLORUROS (D) DEL PERMEADO.

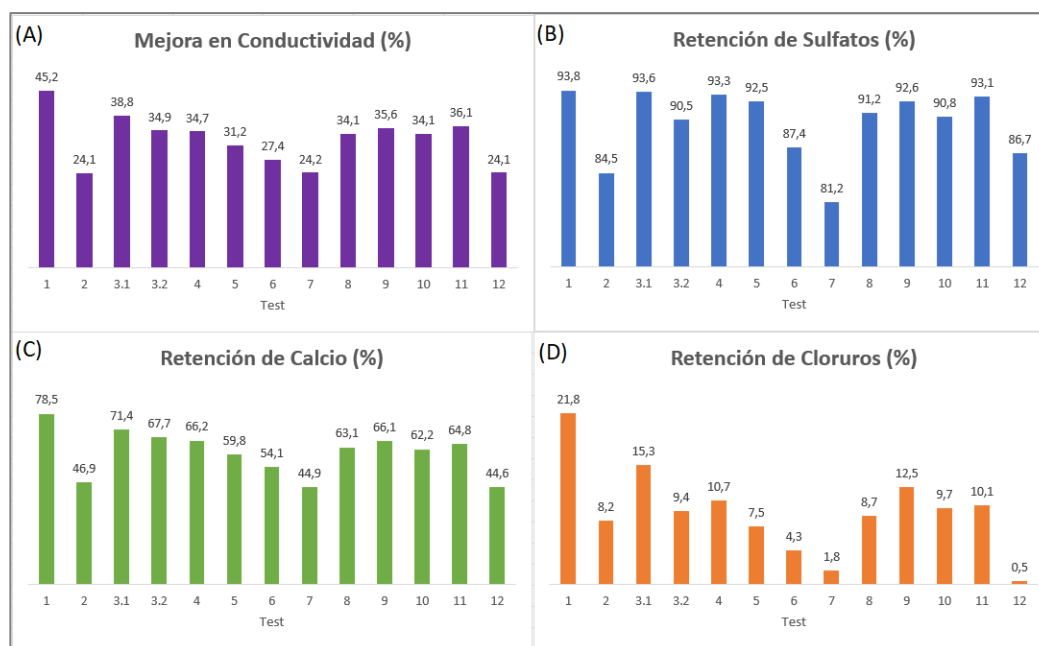


FIGURA 3.3. GRÁFICAS DE PORCENTAJES DE MEJORA EN CONDUCTIVIDAD (A), RETENCIÓN DE SULFATOS (B) RETENCIÓN DE CALCIO (C) Y RETENCIÓN DE CLORUROS (D).

Prestando atención a las Figuras 3.1, 3.2 y 3.3, se pueden destacar las tendencias o características generales que se describen a continuación.

En primer lugar, cabe resaltar que si se observa la Figura 3.3, existe un contraste entre la retención de sulfatos (Figura 3.3 A) y calcio (Figura 3.3 C) con la existente para los cloruros (Figura 3.3 D), siendo mayores los porcentajes para los dos primeros. Esto es debido al carácter de la membrana de nanofiltración, la cual, tal y como indica el fabricante, tiene una mayor capacidad para la retención de iones divalentes que para monovalentes. El proceso llevado a cabo con estas membranas, será más efectivo en la mejora de la conductividad, cuanto mayor concentración de iones divalentes tenga el agua de entrada respecto de la de iones monovalentes; lo cual puede observarse si se comparan los resultados obtenidos para el test 1 y el 2:

- Si se comparan los resultados de agua de alimentación (Figura 3.1), puede observarse una mayor conductividad en el test 1 que en el 2 (Figura 3.1 A). Esto se debe a que hay más cantidad de sales disueltas (Figura 3.1 B, C y D): sulfatos (129,8% mayor), cloruros (20,8% mayor) y calcio (74,6% mayor), por lo que se puede concluir que el agua de entrada en este test, tiene una peor calidad que la del test 2.
- Por otro lado, si se contrastan las analíticas de permeado (Figura 3.2), puede observarse que el agua recuperada en el test 1 tiene una conductividad muy similar a la del test 2 (Figura 3.2 A), con unas menores concentraciones de sulfatos (Figura 3.2 B) y calcio (Figura 3.2 C). En cuanto a la concentración en cloruros, es ligeramente mayor para el test 1 (Figura 3.2 D). A la vista de los resultados obtenidos, puede decirse que la calidad del agua recuperada en el test 1 es similar a la del test 2 pese a partir de unas condiciones más desfavorables.

Otro contraste significativo que puede observarse es el existente entre las conductividades y concentraciones de la alimentación (Figura 3.1) de los test 1 a 5, con los de los test 6 a

12. Se puede observar un incremento desde los cinco primeros test a los siete últimos, tanto en conductividad como de concentraciones. Esto viene dado principalmente por el estado de las membranas de la ósmosis inversa en cada caso. En los 5 primeros test corresponden a una alimentación procedente de la unidad OI.1, y los 7 últimos de la OI.2 (ver Apartado 2.3 de la Memoria).

La tendencia observada en la alimentación que se acaba de indicar se reproduce en la calidad del agua de permeado obtenida (Figura 3.2), aunque ligeramente amortiguada en los test 8 a 11 por las condiciones de operación establecidas. Esto permite dar una idea de la importancia, principalmente del porcentaje de recuperación y de la velocidad de flujo tangencial establecidos en la calidad de permeado. De esta manera, en los test 6, 7 y 12, para las que se ha fijado una recuperación del 50% o superior (similar a la de los test 1 a 5), al producirse un empeoramiento en la calidad de la alimentación, se produce el mismo comportamiento, y aproximadamente en la misma proporción, en el agua de permeado. En cambio, en los test 8 a 11, en los que se ha disminuido la recuperación a un 30% (excepto en el 10 que se fija en el 50% pero se aumenta a 0,7 m/s la velocidad) y/o aumentado la velocidad de flujo tangencial, este empeoramiento de la calidad de permeado, respecto de los test 1 a 5 se ve minimizada. Esto permite confirmar la explicación teórica (ver apartado 2.4.2) de que al disminuir el porcentaje de recuperación y/o aumentar la velocidad de flujo tangencial, la capacidad de la planta en lo que a disminución de conductividad y retención de sales se refiere, es significativamente mejor.

Respecto al flujo transmembrana (*flux*), para estudiar su influencia tiene sentido comparar los resultados de los test 9 y 11, los cuales tienen las mismas condiciones, pero con un *flux* de 15 y de 22 [L/(m²·h)] respectivamente (teniendo en cuenta que una variación en el tiempo de ciclo no tiene influencia en la calidad del agua recuperada como se ha explicado en el apartado 2.4.2). Al realizar esta comparativa, puede verse en la Figura 3.1 que el test 11 tiene una alimentación con mayor conductividad y cantidad en sulfatos, calcio y cloruros, aunque el incremento en sulfatos (13,8%) y en calcio (7,3%) respecto del test 9, es mayor que el de cloruros (3,2%). De este modo, aun sin aumentar el *flux*, la planta debería ser más eficaz en la recuperación de agua para el experimento 11 que en el experimento 9. Al acudir a la Figura 3.3 para comparar los porcentajes de mejora en conductividad (Figura 3.3 A) y de retención de sales (Figura 3.3 B, C y D), puede apreciarse que la mejora en conductividad y en la retención de sulfatos son muy ligeramente superiores (0,5% en ambos casos) para el experimento 11, siendo para el caso de la retención de calcio y de cloruros algo inferior (1,3 y 2,4% respectivamente). De este modo, visto que las diferencias entre los resultados de eficacia de operación de la planta de ambos experimentos son prácticamente despreciables, puede concluirse que un incremento en el *flux* de 15 a 22 [L/(m²·h)] no tiene influencias relevantes. No obstante, a pesar de no influir de forma significativa en los resultados, sí implica un aumento en el régimen de bombeo de recirculación, produciendo un mayor consumo energético.

3.2.2. CONDICIONES DE OPERACIÓN Y APLICABILIDAD

Para definir las condiciones de operación de la planta de nanofiltración, resulta necesario mencionar que, al depender en gran medida el comportamiento de esta de la calidad del agua de alimentación a la nanofiltración (procedente de la ósmosis inversa - ver Figura

2.1-) que le llega, deben plantearse unas condiciones diferentes en función de la calidad de dicha corriente.

De forma previa a comentar las condiciones establecidas, cabe mencionar el interés de trabajar en todo momento con una alimentación directa del rechazo de la ósmosis inversa a la planta de nanofiltración. La razón para hacerlo es aprovechar la presión que lleva esta corriente para hacerla pasar por el módulo de la membrana, produciendo un ahorro energético al evitar el proceso bombeo desde un tanque de alimentación.

Para evaluar la posible aplicabilidad del agua recuperada (permeado de la nanofiltración), se han realizado análisis de la entrada a la ósmosis inversa, proveniente de la ultrafiltración, en vistas a poder recircular el agua recuperada en el permeado al depósito de agua ultrafiltrada. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.5.

TABLA 3.5. RESULTADOS DE AGUA DE ENTRADA A LA ÓSMOSIS.

TEST	RESULTADOS DE AGUA DE ENTRADA A ÓSMOSIS					
	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Conc. de Sulfatos (mg/L)	Conc. de Cloruros (mg/L)	Conc. de Calcio (mg/L)	Índice de Langelier (adimensional)	Índice de Ryznar (adimensional)
3.2	1867	372	271	250	-	-
6	1802	351	265	263	-	-
12	1970	429	282	296	0,92	5,35

Así pues, se van a proponer unos valores concretos para los parámetros de operación (porcentaje de recuperación, tiempo de ciclo, flujo transmembrana y velocidad de flujo tangencial), con los que deberá operar la planta de nanofiltración cuando el agua de alimentación a la misma se encuentre en el rango de conductividad correspondiente a cada Caso (ver Tabla 3.6). Se ha escogido la conductividad (C) como parámetro adecuado para el seguimiento.

TABLA 3.6. CONDICIONES DE OPERACIÓN EN FUNCIÓN DEL AGUA DE ENTRADA.

CONDICIONES DE OPERACIÓN					
Caso	Rango de operación (C en $\mu\text{S/cm}$)	Recuperación (%)	Tiempo de ciclo (min)	Flux ($\text{L/m}^2\text{h}$)	Velocidad de contraflujo (m/s)
1	$C \leq 3000$	60%	120	20	0,5
2	$3000 < C < 3800$	40%	120	20	0,7

En primer lugar, en los dos casos se ha escogido un tiempo de ciclo de 120 minutos, con el cual se ha trabajado sin problemas en todas las condiciones en que se han hecho pruebas. Se considera que es lo suficientemente alto para que el proceso sea eficaz, y además permite hacer lavados con una frecuencia que evite que la membrana sufra un deterioro significativo.

En el Caso 1, se plantean las condiciones para operar con una alimentación (a la nanofiltración) de conductividad 3000 [$\mu\text{S/cm}$] o inferior. Con esta se conseguiría obtener un permeado con una calidad suficientemente buena como para recircular directamente al depósito de agua ultrafiltrada. Es importante resaltar que se podría conseguir una mejor calidad del permeado en caso de incrementarse la velocidad de flujo tangencial hasta los 0,7 m/s, ya que como se ha estudiado de forma teórica en el apartado 2.4.2 y en los resultados en el 3.2.1, un aumento de la velocidad de flujo tangencial supone una mejora en la eficacia de trabajo de la planta. No obstante, se ha seleccionado el valor de 0,5 m/s ya que además de permitir la consecución de la calidad necesaria para recircular, permite

realizar un ahorro energético en el bombeo. En cuanto al *flux*, se ha establecido el valor de 20 [L/(m²·h)], de modo que exista un pequeño margen hasta los 23 [L/(m²·h)], en los cuales aparecen constantemente problemas de presiones en la membrana en el régimen transitorio. Además, una disminución del *flux* implica también un ahorro energético, ya que para conseguir ese valor se requiere una menor presión de alimentación a la membrana y por ello un menor gasto de energía en el bombeo.

En el Caso 2, las condiciones definidas son válidas para una alimentación con una conductividad mayor de 3000 µS/cm, e inferior a 3800 [µS/cm]. Al ser peor la calidad de agua bruta, se debe someter la planta a unas condiciones que permitan aumentar la eficacia del proceso. De este modo, se incrementa la velocidad de flujo tangencial a 0,7 m/s y, además, se disminuye la recuperación a un 40%. Para el *flux*, se ha establecido el valor de 20 [L/(m²·h)], ya que un incremento a 22 [L/(m²·h)] (valor máximo permitido por la instalación antes de dar problemas de presión), no implicaría una mejora significativa en la calidad, y además se tendría un mayor consumo energético (ver apartado 3.2.1).

Con todo ello, para una alimentación de 3500-3700 µS/cm, se conseguiría un agua de unos 2200 µS/cm, lo cual está algo por encima de la conductividad del agua ultrafiltrada (Tabla 3.5). No obstante, se conseguiría una cantidad significativamente menor de sulfatos y de calcio. Es por esto que con estos datos no puede decirse con certeza si la ósmosis se comportará o no de forma correcta con un agua de estas características. Para valorar los problemas potenciales que podría generar este tipo de agua recuperada a nivel de incrustación, se llevó a cabo mediante analíticas de laboratorio el cálculo del Índice de *Langelier* y de *Ryznar* del agua de permeado obtenida en diferentes test. Estos resultados se presentan en la Tabla 3.7.

TABLA 3.7. ÍNDICES DE LANGEЛИER Y DE RYZNAR OBTENIDOS EN DIFERENTES TEST.

AGUA DE PERMEADO		
Test	Índice de Langelier (adim.)	Índice de Ryznar (adim.)
7	1,740	4,220
9	1,010	5,370
10	1,380	4,840
11	0,998	5,300
12	1,510	4,380

Para una alimentación y condiciones de operación como las del Caso 2, se está en una situación muy similar a la obtenida en los test 9 a 11. Es por esto que se puede esperar un Índice de *Langelier* (*IdL*) alrededor de 1,1 (promedio de los 3 valores). Si se compara el valor de 1,1, con el de agua de pozo de 0,92 (Tabla 3.6), puede concluirse que se tiene un agua de un carácter incrustante muy similar para ambos casos. Teniendo en cuenta además, que el agua de entrada a la ósmosis, sería una mezcla del agua de pozo con esta agua recuperada, lo que haría a la mezcla tener un carácter todavía más parecido al agua de alimentación a ósmosis actual, se considera que la corriente de permeado de la planta de nanofiltración recuperada en estas condiciones, podría recircularse al depósito de ultrafiltración (ver Figura 2.1).

Cabe resaltar que para los resultados de Índice de *Ryznar* obtenidos, se corrobora el análisis realizado para los *IdL*, obteniéndose tanto para el permeado, como para el agua

de pozo, un carácter ligeramente incrustante (rango de valores 5 a 6 en el Índice de *Ryznar*) en lo que a incrustación de sales de carbonato de calcio se refiere.

En vista a los resultados obtenidos de Índices de *Langelier* del permeado representados en la Tabla 3.7, junto con los de agua de alimentación que, como puede observarse en el Anexo C, se tienen valores de *IdL* de 1,9-2, se puede concluir que la dosificación de antiincrustante fijada en 4 ppm (ver 2.7.2) es correcta. Esto es así ya que, a la entrada, con dichos valores de *IdL*, se tiene un agua de carácter incrustante y, a pesar de ello, se consigue un permeado con un *IdL* reducido sin tener problema alguno de incrustación en la membrana de nanofiltración.

Para concluir con el presente apartado, cabe destacar que el uso de estas membranas para un agua bruta con una conductividad superior a 3800 [$\mu\text{S}/\text{cm}$], y no causada únicamente por la presencia de iones divalentes, carece de sentido para esta aplicación. Esto es debido a que como se puede ver en los resultados del test 12 (Tabla 3.2), no se consigue alcanzar una calidad suficiente para ninguna aplicación de interés en el proceso productivo de *La Zaragozana*. Además, si se trata de disminuir el porcentaje de recuperación, se continúa sin conseguir este objetivo, teniendo además que sacrificar de forma significativa la cantidad de agua recuperada. Es por esto que se plantea, como trabajo futuro, el estudio de este mismo proceso con la utilización de membranas de nanofiltración de enrollamiento en espiral y/o de un fabricante distinto.

4. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

En el presente Trabajo Fin de Máster, se ha estudiado la nanofiltración como alternativa para la recuperación de agua de rechazo (procedente del proceso de ósmosis inversa) en las instalaciones de la empresa *La Zaragozana*, dedicada a la industria cervecera. Además del ahorro en el consumo de agua, se pretende obtener un ahorro energético mediante el aprovechamiento de la presión que tiene la citada corriente, evitando bombeos posteriores. Las conclusiones más importantes de este trabajo se muestran a continuación.

El proceso de nanofiltración se ha demostrado efectivo para la recuperación de agua en determinadas condiciones de operación, relacionadas principalmente con la calidad de agua de entrada al sistema. Para agua de alimentación con una conductividad inferior a 3800 [$\mu\text{S}/\text{cm}$], permitió recuperar entre un 40 y un 60% del total del agua de rechazo del proceso de ósmosis inversa alimentada a la membrana de nanofiltración, con una calidad suficiente para poder recircularse al depósito de agua ultrafiltrada, previo a la ósmosis inversa. Además, al provenir del rechazo de la ósmosis con una presión de 5-6 [bar], pudo procederse a una alimentación directa sin necesidad de bombeos intermedios, consiguiendo un ahorro de energía.

En las pruebas realizadas, se observó una gran dependencia de este proceso de nanofiltración, de la calidad del agua que recibía desde el rechazo de la ósmosis inversa. En los diferentes test realizados, se ha conseguido una disminución de la conductividad de entre el 24 y el 46% y unas retenciones de iones sulfato, calcio y cloruro de entre el 81 al 94%, del 44 al 79% y del 1 al 22% respectivamente. En este sentido, cabe mencionar

que la membrana de nanofiltración exhibió un comportamiento mucho más efectivo, respecto a disminución de conductividad y retención de sales se refiere, cuando el agua de alimentación contó con concentraciones significativas de iones divalentes que en el caso de concentraciones de monovalentes. Este hecho es característico de la propia técnica de nanofiltración. Además, es reseñable mencionar que cuando se trabajó con alimentaciones cuya conductividad superó los 4000 [$\mu\text{S}/\text{cm}$], se pudo apreciar una disminución importante del rendimiento de la planta, obteniendo porcentajes de mejora de conductividad y retención de sales significativamente inferiores.

Con objetivo de estudiar la erosión sufrida por la membrana durante el proceso de nanofiltración, se llevó a cabo un análisis de la membrana utilizada tras 4 meses de operación (500 h). A la membrana sustituida se la sometió a pruebas de permeabilidad y retención de MgSO_4 para establecer una comparación con los resultados que la misma había dado antes de utilizarse. Finalmente, se pudo concluir que, durante dicho periodo, la membrana analizada no sufrió ningún tipo de erosión o ensuciamiento significativo, al encontrarse los resultados de las pruebas dentro de las especificaciones del fabricante y siendo suficientemente similares a los realizados a una membrana nueva.

En diferentes análisis realizados al agua de permeado, se han detectado problemas asociados al desarrollo microbiológico. Tras las pruebas realizadas, se concluyó que la procedencia de dichos microorganismos era externa a la planta de nanofiltración sobre la que se ha desarrollado el presente trabajo. Como solución a este problema se ha comprobado la efectividad de la realización de lavados de choque con hipoclorito sódico (50 ppm de concentración con un tiempo de exposición al lavado de 10 minutos).

Es importante destacar que, para alimentaciones de conductividad inferior a 3800 [$\mu\text{S}/\text{cm}$], la planta permite recuperar agua para recircular al depósito de ultrafiltración, realizando además un ahorro energético. Para flujos de entrada de conductividad superior, la planta no ha podido recuperar agua de calidad suficiente para ser aplicable. Es por esto que se sugiere también la realización de pruebas análogas a las que se han desarrollado en el presente trabajo, pero con una membrana de arrollamiento en espiral y/o de otro fabricante, ya que se conoce que, en otras experiencias, dichas membranas han realizado un desempeño significativamente mejor que en este caso.

Para finalizar, cabe resaltar que, los experimentos desarrollados se han llevado a cabo respetando las condiciones de operación más favorables para la membrana de acuerdo a las recomendaciones dadas por el fabricante *NX Filtration*. Es por esto que, los parámetros de operación, principalmente la velocidad de flujo tangencial y el flujo transmembrana, solo se han modificado en un rango de valores muy pequeño. Por esta razón se propone la flexibilización de dichos límites a fin de poder explorar las capacidades de la membrana.

5. BIBLIOGRAFÍA

[1] A.E.d.M. Ambiente, <https://www.eea.europa.eu/es/highlights/euroopan-ympariston-tila-2020-suuntaa> Última consulta: 25/11/2020.

- [2] España Circular 2030: Estrategia Española de Economía Circular (2020), https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/economia-circular/espanacircular2030_def1_tcm30-509532.PDF Última consulta: 01/2021.
- [3] Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo por el que se establece el marco para lograr la neutralidad climática y se modifica el Reglamento (UE) 2018/1999 (Ley del clima europea) (2020), Parlamento Europeo, Boletín de la Unión Europea, Última consulta: 01/2021.
- [4] L.F. Zarza, <https://www.iagua.es/respuestas/que-es-contaminacion-agua> Última consulta: 25/11/2020.
- [5] Iberdrola, <https://www.iberdrola.com/sostenibilidad/contaminacion-del-agua> Última consulta: 25/11/2020.
- [6] Key World energy Statistics 2020, <https://www.iea.org/subscribe-to-data-services/world-energy-balances-and-statistics>, International Energy Agency (IEA), (Última consulta: 11/02/2021).
- [7] https://elpais.com/economia/2017/11/14/actualidad/1510661591_352717.html El País, Última consulta: 26/11/2020.
- [8] D. Erick Calvillo, <https://www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/mx/Documents/consumer-business/2017/Cerveza-Artesanal-Mexico-2017.pdf>, Última consulta: 27/11/2020.
- [9] Prácticas del proceso de elaboración de la cerveza, Última consulta: 01/2021.
- [10] H.A.V. Sarah Isabel Barreto Torrella, Consumo de agua en la cervecería Tímina, Ingeniería Hidráulica y Ambiental, 39 (2018) 28-36.
- [11] <http://www.prtr-es.es/data/images/la%20industria%20cervecera-74f8271308c1b002.pdf> Última consulta: 1/12/2020.
- [12] M.J.M.L. Juan Carlos Cerón García, Manuel Olías Álvarez, Contaminación y tratamiento de aguas, Universidad de Huelva, 2005.
- [13] C.-M. Du, X. Gao, S. Ueda, S.-Y. Kitamura, Separation and recovery of phosphorus from steelmaking slag via a selective leaching–chemical precipitation process, Hydrometallurgy, 189 (2019).
- [14] Q. Chen, Y. Yao, X. Li, J. Lu, J. Zhou, Z. Huang, Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates, Journal of Water Process Engineering, 26 (2018) 289-300.
- [15] M.E.F.y.J.A.P. López, Precipitación Química, Ablandamiento del Agua, (Última consulta: 06/12/2020).
- [16] D.C. Company, Dow Water & Process Solutions, FILMTEC Reverse Osmosis Membranes, Technical Manual, Última consulta: 10/12/2020.

- [17] S. Lin, H. Zhao, L. Zhu, T. He, S. Chen, C. Gao, L. Zhang, Seawater desalination technology and engineering in China: A review, *Desalination*, 498 (2021).
- [18] X. Lai, R. Long, Z. Liu, W. Liu, Solar energy powered high-recovery reverse osmosis for synchronous seawater desalination and energy storage, *Energy Conversion and Management*, (2020).
- [19] N. Emamdoost, A. Jafarian, R. Kouhikamali, Implementing multiple-effect distillation and reverse osmosis thermal coupling to improve desalination process performance in combined water and power plants, *Energy Conversion and Management*, 221 (2020).
- [20] S.-Y. Sun, L.-J. Cai, X.-Y. Nie, X. Song, J.-G. Yu, Separation of magnesium and lithium from brine using a Desal nanofiltration membrane, *Journal of Water Process Engineering*, 7 (2015) 210-217.
- [21] K. D'Costa, Seawater sulfate removal with nanofiltration, *Filtration + Separation*, 52 (2015) 22-24.
- [22] J.S.A. Leopoldo Guerrero Gallego, Nanofiltración aplicada a la eliminación de compuestos orgánicos de aguas superficiales con destino a consumo humano, Vivendi Water Systems, Última consulta: 10/12/2020, pp. 145-158.
- [23] J.A.L.A. Damm, https://www.fundacionnaturgy.org/wp-content/uploads/2018/01/2_Juan-Antonio-L%C3%B3pez-DAMM.pdf, Última consulta: 01/12/2020.
- [24] N. Filtration, Technical Datasheet of WMC200 dNF40, 2020, pp. 4.
- [25] N. Filtration, WMC200 dNF Design and Operations Manual, (2019).
- [26] Índices de Langelier y de Ryznar, <https://condorchem.com/es/scalsim-scalparam/#:~:text=El%20%C3%ADndice%20de%20Estabilidad%20de,el%20mismo%20valor%20de%20LSI.>, Última consulta: 15/01/2021.
- [27] Índice de Langelier, <https://bilanzqualitat.es/langelier.html#:~:text=El%20%C3%8Dndice%20de%20Langelier%20p,ermite,salinidad%20total%20en%20el%20agua.>, Última consulta: 16/02/2021.