

Conclusiones del proyecto OPTIAnMBR, optimización del biorreactor anaerobio de membrana para la reutilización de agua residual urbana.

Autores: M.M. Micó¹, C. Rodríguez¹, T. de la Torre¹, J.J. Malfeito¹, A. Lara², P. Simón³, C. Lardín³.

1) Acciona Agua S.A.U., Avda. de les Garrigues 22, 2ª, El Prat del Llobregat (Barcelona)

2) CETENMA, P.I. Cabezo Beaza C/ Sofía, 6-13, Cartagena (Murcia)

3) ESAMUR, Entidad de Saneamiento y Depuración de la Región de Murcia, Plaza Juan XXIII, s/n, Murcia

mariammar.mico.reche@acciona.com

Resumen:

Acciona Agua S.A.U. en colaboración de la Entidad de Saneamiento de Aguas Residuales de la Región de Murcia, ESAMUR, y el Centro Tecnológico de Energía y Medio Ambiente, CETENMA, trabajaron conjuntamente para el desarrollo de una tecnología de tratamiento de agua residual basada en un biorreactor anaerobio de membrana para la reutilización del efluente final. Estos trabajos se enmarcaron en el proyecto OPTIAnMBR, financiado por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad, dentro de la convocatoria de RETOS COLABORACIÓN: I+D+i MINECO.

La planta piloto, que incluía una membrana cerámica de discos rotativos, para prevenir el ensuciamiento,, seantuvo en operación durante aproximadamente 2 años con una alta edad de fango y un tiempo de residencia en torno a las 30 h. La máxima eliminación de materia orgánica se registró durante los últimos meses de 2017, alcanzándose un 70%, pero manteniendo una concentración constante en el efluente de 400-500 ppm de DQO (Demanda Química de Oxígeno). Sin embargo los resultados de simulaciones matemáticas llevadas a cabo en aguas menos cargadas en sulfatos pusieron de manifiesto la viabilidad de este sistema para aguas residuales, pudiéndose alcanzar valores de DQO en el efluente menores de 125 ppm, con eliminaciones por encima del 80%.

La operación de la planta piloto, junto con una serie de experimentos y simulaciones en paralelo, ha permitido concluir que un AnMBR con membrana externa es una solución factible para el tratamiento de agua residual con vocación de reuso en cuanto a la calidad del agua obtenida y la operatividad del sistema. Sin embargo, los parámetros de consumo energético vinculados a la membrana y su operación han de continuar optimizándose para obtener un producto energéticamente competitivo. La utilización de mejoradores de flujo comerciales que consigan aumentar la filtrabilidad del fango digerido pueden contribuir precisamente en esta línea, consiguiéndose flujos más altos para presiones similares, agregando un coste operacional muy bajo al agua.

Abstract:

Acciona Agua S.A.U. in collaboration with the Entidad de Saneamiento de Aguas Residuales de la Región de Murcia, ESAMUR, and Centro Tecnológico de Energía y Medio Ambiente, CETENMA, worked together to develop a wastewater treatment technology based on an anaerobic membrane bioreactor for the reuse of the final effluent. These works were framed in the OPTIAnMBR project, funded by the Ministry of Economy, Industry and Competitiveness, within RETOS COLLABORATION: R & D + i MINECO call.

The pilot plant remained in operation for approximately 2 years, with a sludge retention time and hydraulic residence time of around 30 h. The maximum elimination of organic matter was recorded during the last months of 2017, reaching 70%, but maintaining a constant concentration in the effluent of 400-500 ppm of COD (Chemical Oxygen Demand). However, the results of GPS-X simulations carried out in influents with

lower sulfate concentration, showed the viability of this system, which is able to reach values of COD in the effluent lower than 125 ppm, with eliminations above 80%.

The operation of the pilot plant, together with a series of experiments and simulations in parallel, has allowed us to conclude that an AnMBR with external membrane is a feasible solution for the treatment of residual water for its reuse, in terms of water quality and the operation of the system. However, the parameters of energy consumption linked to the membrane and its operation must be further optimized, to obtain an energy-competitive product. The use of commercial flux enhancers that manage to increase the filterability of the digested sludge can contribute precisely in this line. They achieve higher flows for similar pressures, adding a very low operational cost to water.

1 INTRODUCCIÓN

Los procesos anaerobios de tratamiento de aguas residuales ofrecen dos ventajas claras; por un lado un bajo consumo energético potencial debido a que no necesitan aireación y además es posible obtener energía del biogás producido durante el proceso; por otro lado se les asocia una baja producción de fangos por tratarse de biomasa anaeróbica, de más lento crecimiento que la biomasa aeróbica convencional. Sin embargo, este hecho también puede considerarse una limitación, más acusado por la baja carga del influente residual y su temperatura (15-20°C). Esto hace que sea necesario operar a altos tiempos de retención de sólidos, θ , lo que también resulta difícil debido a la limitada sedimentabilidad de estas biomasa, lo que dificulta a su vez su retención en el reactor. Esto resulta crítico para el desarrollo de estas poblaciones microbianas y hace que los sistemas anaeróbicos convencionales requieran grandes volúmenes para tratar los caudales de entrada a una depuradora.

No obstante, la utilización de membranas de ultra- y microfiltración, sumergidas o externas, en forma reactor anaerobio de membrana, AnMBR en sus siglas en inglés, permite retener la biomasa en el sistema, desacoplando el tiempo de residencia hidráulico, TRH, y la edad de fango. Esto permite efectivamente trabajar con menores volúmenes de reactor, retener de manera efectiva la biomasa, y además conseguir un efluente de alta calidad gracias a su paso por la membrana [1].

Pese a que en los últimos años se han realizado grandes avances en esta tecnología, los AnMBR aún presentan barreras como son el alto ensuciamiento de membrana, lo cual limita el flujo de operación, y el consumo energético asociado a los diversos métodos de control del ensuciamiento.

1.1 Descripción del proyecto OptiAnMBR

El proyecto "Optimización del biorreactor anaerobio de membrana para el tratamiento de agua residual urbana, OptiAnMBR" se desarrolló entre septiembre de 2014 y septiembre de 2017. Liderado por ACCIONA AGUA S.A.U. y en colaboración con la Entidad de Saneamiento y Depuración de la Región de Murcia (ESAMUR) y el Centro Tecnológico de la Energía y el Medio Ambiente (CETENMA). El proyecto tiene como objetivos el estudio a escala piloto de los procesos AnMBR con el fin de superar las barreras tecnológicas actuales, relacionadas principalmente con altos consumos energéticos, asociados sobre todo al control del ensuciamiento, y analizar las ventajas operativas, económicas y de calidad del agua producida, como paso previo a la implantación a escala real. Se pretendía validar un proceso medioambientalmente más sostenible de depuración, para su posterior escalado, basado en un reactor anaerobio operado a temperatura ambiente, integrado con un sistema de membranas cerámicas.

2 OBJETIVOS

El principal objetivo del proyecto OptiAnMBR es el de obtener y probar, en condiciones reales y a escala representativa, una tecnología basada en los reactores biológicos de membrana anaeróbicos para el tratamiento de aguas residuales urbanas. Esta tecnología permitirá reutilizar el agua tratada, a la vez que minimizará la producción de fango en exceso y reducirá el consumo energético.

Este documento supone un resumen de las conclusiones más importantes obtenidas durante el desarrollo del proyecto, centradas en la determinación de la capacidad de eliminación de materia orgánica del sistema, así como de las mejores condiciones de operación del sistema de filtración que se podían alcanzar. Se estudiará también el impacto de la utilización de sustancias mejoradoras de flujo.

3 MATERIALES Y MÉTODOS

La medida de pH y conductividad se llevó a cabo mediante electrometría. Los sólidos en suspensión totales (SST) y volátiles (SSV) se llevaron a cabo mediante filtración a vacío (0,45 μm) y termogravimetría. La concentración de sulfuro disuelto se determinó mediante fotometría, mientras que la demanda química de oxígeno (DQO) y la concentración de sulfato y nitrógeno total (NT) se determinaron con el mismo método previa digestión. Se utilizó respirometría para monitorizar la DQO biodegradable en sus distintas formas. La alcalinidad y los ácidos grasos volátiles se midieron mediante volumetría.

Los experimentos en Jar Test se realizaron en un dispositivo J. P. Selecta (España). Los frascos de 2 L se llenaron con 1,8 L de digestato fresco y se agregó con la cantidad conveniente de floculante. Se sometieron a una fase de agitación rápida, 200 rpm, durante 1 minuto, seguida por una etapa de mezcla lenta de 5 minutos a 45 rpm.

Las pruebas para medir el volumen de fangos tras 30 y 60 min se realizaron en conos Imhoff de 1 L (varias marcas). Los experimentos de filtración atmosférica se realizaron filtrando 75 ml de lodo a través de filtros plisados de papel colocados en un embudo ubicado sobre un cilindro graduado. La resistencia a la filtración, REF, se ensayó mediante la filtración de un volumen dado de fango bajo una presión de vacío hasta que se forma la torta y no se puede filtrar más. Por último, las determinaciones de las sustancias poliméricas extracelulares transparentes, SPET, se llevaron a cabo por el método espectrofotométrico de acuerdo con de la Torre y colaboradores [2], a su vez adaptado de Arruda y colaboradores [3].

3.1 DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA PILOTO

El sistema AnMBR en el que se centra el proyecto tiene una configuración de membrana externa, en la que la unidad de filtración está separada del biorreactor, y las membranas trabajan bajo presión positiva para producir permeado. Esta presión proviene del bombeo de la biomasa anaerobia desde el reactor hasta la unidad de membrana. La biomasa retenida se devuelve al biorreactor gracias a la propia presión de entrada o con la ayuda de bombas auxiliares. Si bien es común que este tipo de sistemas operen tratando de mantener un caudal de permeado fijo, en el caso particular del equipo usado en este proyecto la operación se controla fijando una determinada presión transmembrana, PTM. De esta manera, el ensuciamiento de la membrana determina el caudal de permeado y con él el parámetro de TRH.

Otra particularidad que tiene el sistema de membranas utilizado en este proyecto es el hecho de que en lugar de las típicas disposiciones de placa plana, fibra hueca, etc., las membranas de microfiltración del sistema que nos ocupa, son de material cerámico y tienen forma de discos secuenciados en horizontal. Estos discos giran solidarios a un eje central movido por un motor, esta rotación provoca un flujo tangencial a la superficie del disco, de forma perpendicular al flujo del caudal que permea, que permite controlar el ensuciamiento [4].

La configuración externa de la membrana y una mayor resistencia a los químicos debido a su material hace que el sistema se pueda limpiar fácilmente y con soluciones limpiadoras agresivas. Esto puede permitir una

mayor eliminación del ensuciamiento sin agredir el biorreactor, ya que pueden aislarse si es necesario. Si fuera necesario sustituir el módulo de membranas, esta configuración también lo haría más sencillo.

4 RESULTADOS

4.1 Operación del sistema anaerobio

Desde el inicio del proceso, la planta piloto se alimentó con el agua de entrada de la depuradora de Archena tras pasar por una etapa de tamizado y desarenado. Previo al arranque del proceso se llevó a cabo la caracterización fraccionada de la biodegradabilidad de este efluente. Las medias estacionales de estos parámetros están resumidas en la Tabla 1 que presenta los sólidos suspendidos totales y volátiles, y la distribución de la demanda química de oxígeno en cada fracción en referencia a su biodegradabilidad.

Tabla 1. Parámetros de biodegradabilidad del efluente de entrada de la EDAR de Archena promediados tras varias muestras. Definición de los subíndices: **b**: biodegradable; **nb**: no biodegradable; **rb**: rápidamente biodegradable; **lb**: lentamente biodegradable

SST (mg·L ⁻¹)	SSV (mg·L ⁻¹)	DQO (mg·L ⁻¹)	DQO _b (mg·L ⁻¹)	DQO _{rb} (mg·L ⁻¹)	DQO _{lb} (mg·L ⁻¹)	DQO _{nb} (mg·L ⁻¹)
512	424	1077	468	264	204	633

Con respecto a la caracterización inorgánica, la

Tabla 2 recoge los promedios de los parámetros más importantes.

Tabla 2. Principales parámetros inorgánicos del efluente de entrada de la EDAR de Archena.

PO ₄ ³⁻ (mg·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg·L ⁻¹)	NT (mg·L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ (mg N·L ⁻¹)	Conductividad (mS·cm ⁻¹)	pH
7,0	593	79,6	53,8	2,5	7,3

De las sales mayoritarias contenidas en este efluente cabe destacar el alto contenido de sulfato que como se verá resultará determinante para el metabolismo del reactor anaerobio.

La operación de la membrana comenzó a registrarse a nivel analítico a los 90 días del arranque de la misma, tiempo en el que la biomasa proveniente de un digestor de fangos primarios y secundarios de la zona se fue aclimatando a la menor carga asociada al agua residual. En el caso particular del sistema operado en este proyecto, el nivel de ensuciamiento de la membrana determina el tiempo de residencia hidráulico del proceso, por estar fijada la presión transmembrana. La Figura 1 muestra la operación de la planta a lo largo de los más de 750 días de operación.

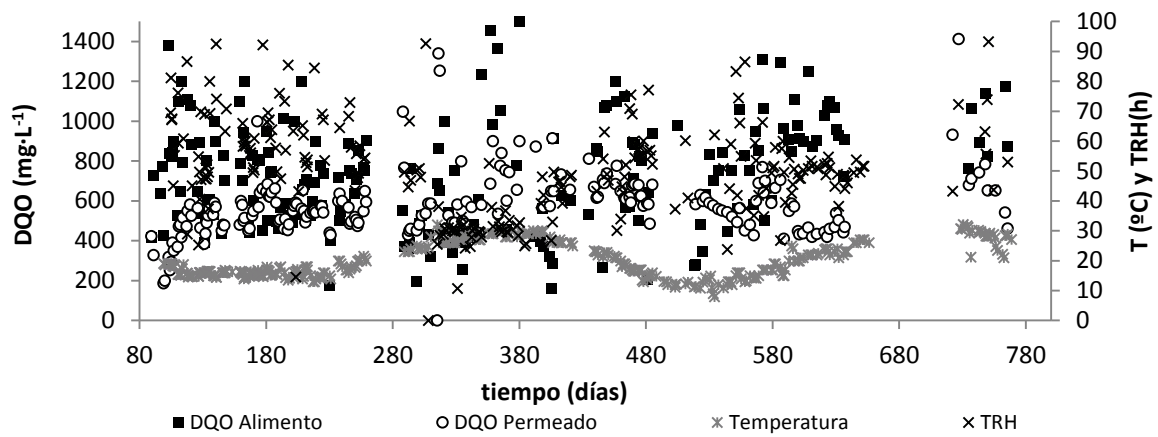


Figura 1 Evaluación de la concentración de DQO en el alimento y el permeado, junto con la temperatura y el tiempo de residencia hidráulico.

Tras los primeros 90 días de la operación, la concentración del permeado ya alcanzaba el valor de DQO que en promedio se mantuvo a lo largo de todos los meses de funcionamiento del sistema, entre los 400 y los 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, próximo a la fracción caracterizada como no biodegradable en el agua bruta. La concentración de DQO del permeado lamentablemente no mejoró en todo este periodo, sin embargo lo que sí se pudo observar es que dicha DQO remanente estaba completamente hidrolizada y disuelta, como puede observarse en la Figura 2, tal y como era de esperar debido a la retención que supone la membrana para las sustancias no disueltas.

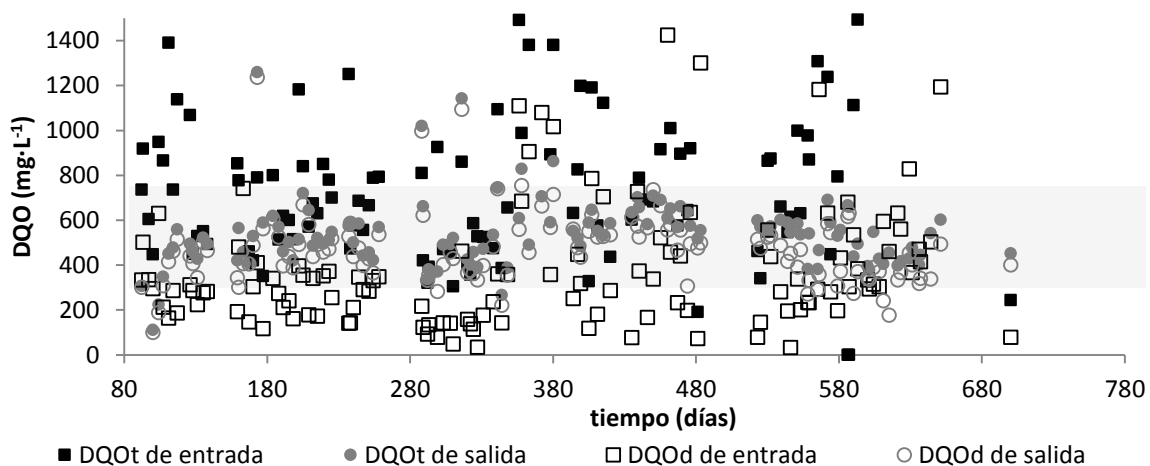


Figura 2 Evolución de la materia orgánica en el influente y el efluente del sistema. **DQOt**: DQO total, **DQOd**: DQO soluble.

Durante el periodo de operación, se observó que la eliminación de DQO venía acompañada también de la desaparición de una gran cantidad de sulfato, mientras se detectaba una alta concentración de sulfhídrico en la línea de gas del reactor anaerobio. Posiblemente, una importante fracción de la DQO eliminada fuese debida a la actividad de las bacterias sulfatorreductoras, BSR. Estas bacterias, utilizan el sulfato como aceptor de electrones [5], mientras oxidan sustratos orgánicos e hidrógeno, pudiendo interferir así en todas las etapas de la digestión anaerobia. Según la bibliografía, con influentes con ratio másico $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}=0.5$, se observó que las bacterias sulfatorreductoras eran las únicas consumidoras del butirato, sustrato de la acetogénesis, en un digestor alimentado por sacarosa y ácidos grasos volátiles [6], aunque a ratios más altos, de entre 3 y 5, ya se detectaba la competición de estas bacterias por el butirato [7].

En el caso concreto del influente utilizado en este proceso, en promedio, el ratio DQO/SO₄²⁻ estaba en 1,7 (554 mg SO₄²⁻·L⁻¹ frente a 940 mg DQO·L⁻¹), alcanzando valores inferiores en momentos puntuales. Se comparó la eliminación de materia orgánica observada con la eliminación de materia orgánica teórica asociada a la reducción del sulfato por parte de estas bacterias. Según la literatura, el ratio molar eliminado por parte de las bacterias BSR es DQO/SO₄²⁻ = 0,69-0,67 [8,9] mientras que la relación másica es de 2 kg de DQO por cada 1 kg de sulfato [10]. Así pues, mediante un cálculo de los valores promedio de materia orgánica y sulfato en la entrada y en el permeado, se pudo determinar que el porcentaje en peso del consumo de materia orgánica provocado por la actividad de estas bacterias podría estar en torno a un 35% del consumo total.

Hacia el final de la operación, coincidiendo con una mayor concentración de DQO en el influente, así como mayores temperaturas, y mayor ratio DQO/SO₄²⁻, se consiguieron los mejores resultados en cuanto a porcentaje de eliminación, alrededor de un 70%. Sin embargo aún en esa etapa, La DQO remanente seguía sin garantizar el límite máximo de DQO permitido por la legislación. No obstante, un estudio de irrigación, cuyos resultados no se muestran aquí, que analizaba distintos parámetros físico-químicos del permeado, tales como la alcalinidad, el pH, el índice SAR (relación de adsorción de sodio en sus siglas en inglés), el índice Eaton, el índice Kelly, etc., determinó que a nivel inorgánico, esta corriente sí cumplía los requisitos para ser reutilizado como agua de riego, salvo por la carga orgánica.

Si bien el proceso AnMBR es capaz de eliminar un notable porcentaje de la DQO en el influente, en el caso concreto de esta agua residual, en el que la concentración de sulfatos es notablemente alta, sería necesario instalar un sistema auxiliar de afino. Este sistema de afino podría ser un sistema aeróbico de alta carga que permita optimizar al máximo el consumo de energía asociado a la aireación para mantener el requerimiento de un consumo energético global menor que el convencional. Por otro lado, simulaciones en GPS-X, donde no se tiene en cuenta la influencia de los sulfatos en la actividad de la biomasa con con distintas cargas orgánicas y fraccionamientos (resultados no mostrados aquí), determinaron que efectivamente el sistema AnMBR es capaz de alcanzar los límites de vertido exigidos por la legislación.

A lo largo de la operación se detecta un periodo de operación de unos cien días entre el día 280 y el 380 en el que la membrana trabajó a máximo flujo de permeado por lo que el tiempo de residencia es notablemente menor que el resto del tiempo de operación, alrededor de 30 h, con una concentración de sólidos de 11 g·L⁻¹. Sin embargo la DQO en el permeado tampoco varió notablemente. Resulta complejo establecer por tanto si el tiempo de residencia hidráulico tiene un impacto en la eliminación de materia orgánica. Algunas referencias bibliográficas no encuentran relación entre el rendimiento de la eliminación de materia orgánica y valores de TRH entre 48 y 3h [11–13] para condiciones de operación similares a las ensayadas en este caso. Sin embargo, el trabajo de Dong, Parker y Dagnev [14] sí apreció que tiempos de residencia hidráulica cortos, combinados con edades celulares altas, provocaban una acumulación de sustancias que potencialmente podían ensuciar la membrana como partículas y materia coloidal, coincidiendo por lo observado por Salazar y colaboradores [15]. Esto parece indicar que por el bien del diseño del sistema AnMBR es conveniente trabajar con bajos tiempos de residencia hidráulicos, y con ello el menor volumen de reactor posible, pero que sin embargo ha de establecerse un TRH mínimo para evitar problemas asociados al ensuciamiento de la membrana. Tras comparar los TRH propuestos por las referencias mencionadas, se puede concluir que este valor está entre las 10 y las 8h, lejos de las 30h que como mínimo se pudieron alcanzar durante la operación del reactor del proyecto.

Durante los primeros 400 días de operación, se decidió no purgar el digestor con la intención de acumular la mayor concentración de biomasa posible tratando de mejorar la eliminación de DQO, ya que la membrana permitía concentraciones en su contenedor según proveedor de hasta 50 g·L⁻¹. Durante este tiempo se registró un aumento de la concentración de sólidos totales de 0,3 kg·día⁻¹, lo que supone una producción de sólidos de 0,15 kg de SST por kg de DQO de entrada, próxima a referencias bibliográficas que fijan ese ratio entre 0,1 y 0,2 [16], y que aseguran una reducción de la concentración de fangos, con respecto al valore

convencional del sistema aeróbico ($0,6-0,9 \text{ kg SST}\cdot\text{mg}^{-1}$). Sin embargo, este aumento de la concentración de sólidos, y la alta edad de fango que supuso la falta de purga, no consiguió mejorar la DQO de salida. Según Baek y colaboradores [14] la bajada de θ desde tiempos superiores a 200 días hasta 40 días no parecía afectar ni a la operación del biorreactor ni de la membrana, sin embargo en otras referencias θ inferiores a 60 sí estaban asociados a peores calidades de efluente, aunque tiempos más altos provocaban un incremento en el ensuciamiento de la membrana [11]. Esto pone de manifiesto la necesidad de estudiar en profundidad el impacto de la edad de retención celular en la operación de AnMBR para determinar el valor mínimo para asegurar el rendimiento de eliminación de la materia orgánica sin perjudicar al efecto de la membrana. De hecho las relaciones entre TRH, θ , las condiciones de operación, el ensuciamiento de la membrana y el ensuciamiento son complejas y están insuficientemente definidas en la literatura [1].

Tras esos 400 días sin purgar, y hasta el final de la operación del sistema AnMBR, la biomasa se mantuvo constante en torno a los $10.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, purgando lo necesario, y experimentando una edad celular de unos 180-200 días. Con esta edad de fango, como se mencionaba, hacia el final de la operación se obtuvieron los mejores resultados de eliminación de materia orgánica. Como se verá más adelante, esa época coincidió también con un ensuciamiento importante de la membrana, sin embargo, la relación entre este ensuciamiento y los tiempos de retención celular e hidráulica no quedaron claros en la experimentación.

En cuanto a la producción de biogás, en la mejor situación de eliminación de materia orgánica, se consiguió una producción de unos $20 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ de gas en condiciones normales. Sin embargo, la concentración de metano en este efluente se mantuvo muy baja, y el rendimiento de la materia orgánica quedó alrededor de $8.1 \text{ l CH}_4\cdot\text{kg}^{-1} \text{ DQO}$. Como se ha mencionado anteriormente, las BSR pueden ser causantes de una importante interferencia con la metanogénesis por competición por los sustratos. Según un cálculo teórico de producción de metano por kg de DQO consumido ($350 \text{ l CH}_4\cdot\text{kg}^{-1} \text{ DQO}$), y teniendo en cuenta el ratio másico 2:1 de consumo de DQO frente a sulfato por parte de las BSR, la producción potencial de metano se reduciría en 700 L de metano por kg de sulfato en el efluente (considerando la reducción de todo el sulfato a sulfuro) [17]. Además, de acuerdo con la bibliografía, las bacterias metanógenas no pueden competir termodinámicamente por el H_2 con las BSR, por lo que la vía hidrogenotrófica se ve completamente truncada por la actividad de estas bacterias [18]. Asimismo, en digestores anaerobios con ratios $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ por debajo de 2,7, las bacterias SBR predominaban consumiendo los sustratos de la metanogénesis acetoclástica [19]. Por otra parte también, en relación con el sulfato eliminado en promedio durante la operación del digestor biológico, se pudo calcular que se generaban alrededor de $182 \text{ mg S}^{-2}\cdot\text{L}^{-1}$ por la actividad de las bacterias sulfatorreductoras. Parte de este sulfuro se volatiliza en forma de gas sulfhídrico, mientras otra parte queda disuelto en el medio, en un promedio de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ según analíticas. Además de ser corrosivo, este sulfuro disuelto también es capaz de inhibir los procesos biológicos metanogénicos [20]. Por todo lo explicado, la baja producción de metano detectada podría ser debida en buena medida a la actividad de las BSR y el sulfuro generado por las mismas.

4.2 Operación de la membrana externa.

La Figura 3 muestra la evolución del flujo promedio, J (LMH), diario de la membrana a lo largo de los días de operación, así como la presión transmembrana de trabajo, PTM. Durante el verano de 2016 se obtuvieron flujos superiores a 30 LMH, como ya se adelantaba en la sección anterior. Sin embargo, tras este periodo, tuvo lugar aparentemente un ensuciamiento irreversible, ya que no se pudo recuperar ese flujo, pese a descender la concentración de sólidos, hasta el final de la operación. Hasta el momento, el ensuciamiento se venía controlando gracias al movimiento circular de los discos, 140-150 rpm, a contralavados de 10s cada 2-3 minutos y contralavados químicos puntuales combinando reactivos básicos y ácidos. De acuerdo con esto la Tabla 3 muestra el resumen de las mejores condiciones de operación del sistema de microfiltración.

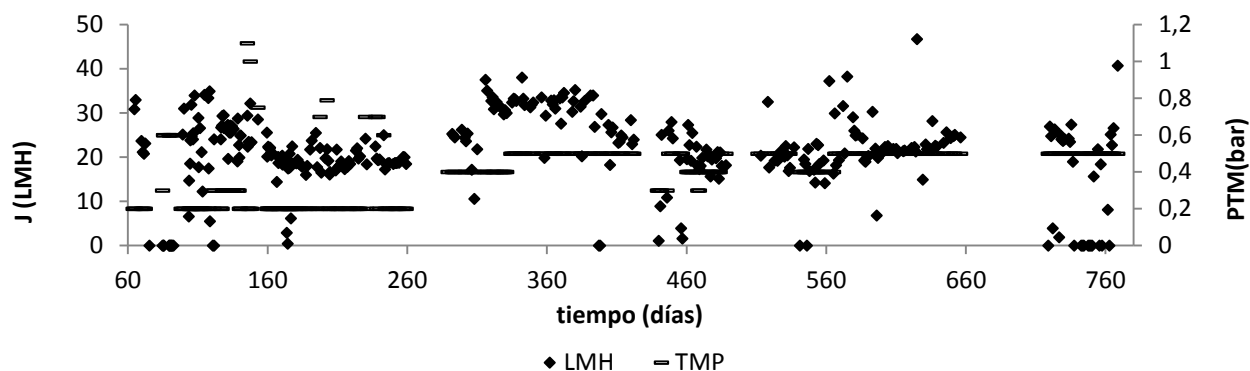


Figura 3 Operación de la membrana.

Tabla 3. Resumen de las mejores condiciones de operación en relación con el mayor flujo obtenido. (1) Caudal de entrada a la membrana; (2) Caudal recirculado al digestor; (3) Caudal de permeado bruto; (4) Porcentaje del permeado bruto que se emplea en contralavados; (5) Concentración de sólidos en el digestor; (6) Concentración de sólidos en el contenedor de la membrana.

PTM (bar)	Intervalo contralavado (s)	tiempo contralavados (s)	Giro (rpm)	$Q_{mem}^{(1)}$ (L/h)	$Q_{recirc}^{(2)}$ (L/h)	$Q_{bruto}^{(3)}$ (L/h)	Flujo (LMH)	% ⁽⁴⁾ lavados	Digestor	Membrana
									SST ⁽⁵⁾ (g/l)	SST ⁽⁶⁾ (mg/l)
0,5	150	10	150	340	175	216	32	23%	11,5	27,3

Uno de los principales objetivos del proyecto era demostrar el ahorro energético que suponía el uso de un sistema anaerobio frente al convencional tratamiento aeróbico del agua residual. Se esperaba poder conseguir un consumo escalable por debajo del valor convencional, $0,75 - 1,50 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$. Sin embargo, el consumo asociado a la operación de la membrana, especialmente asociado al giro del motor para evitar el ensuciamiento, se mantuvo en valores muy altos durante toda la operación, dando un ratio energético por encima de $2,8 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$, demasiado alto para que este tratamiento sea competitivo con las condiciones en las que se llevó a cabo esta prueba piloto.

Una posible causa del alto consumo energético puede estar relacionada con la baja filtrabilidad del fango. Ensayos de resistencia específica a la filtración, REF, pusieron de manifiesto que durante toda la operación del proyecto, la filtrabilidad se mantuvo ente 10^{14} y $10^{15} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, incluso en la época de mejor rendimiento de eliminación de materia orgánica o de filtración. Este valor es especialmente alto, sobre todo comparado con fangos aerobios en MBR convencionales cuya REF suele rondar 10^{12} .

4.3 Mejoradores de flujo

Las sustancias poliméricas extracelulares, SPE, son consideradas las principales responsables del ensuciamiento biológico sobre las membranas [21,22]. Los SPE abarcan una gran cantidad de compuestos de distinta naturaleza producidos por los microorganismos en la biomasa, pero en la práctica se monitorean como una suma de polisacáridos y proteínas contenidas en el lodo. Los mejoradores de flujo interactúan con estos compuestos y aumentan la filtrabilidad del fango. Esto podría contribuir a aumentar el flujo de permeado y contribuir a disminuir el ratio energético. Existe poca literatura basada en la aplicación de estos productos en reactores anaeróbicos con el fin de coagular o flocular el fango para mejorar las propiedades del flóculo (estructura, esponjosidad, porosidad, etc.), e incrementar el flujo de permeado conseguido.

Así, se llevó a cabo el estudio del efecto de 2 sustancias comerciales sobre distintos parámetros asociados a la filtrabilidad y sedimentabilidad, así como acerca de la capacidad de los flóculos para retener materia orgánica y SPE. Las sustancias ensayadas fueron Magnafloc® LT35 (BASF, Alemania) y MPE50 (Nalco, EE.UU.), los cuales se compararon con un floculante típico del tratamiento de agua residual, como es el FeCl_3 . Los experimentos se llevaron a cabo primero a escala laboratorio en jar-tests, para la optimización de las

concentraciones de dosificación, con la intención de ensayarlo posteriormente en una planta experimental de membrana cerámica.

Experimentos en jar-test:

En los experimentos en jar-test, se ensayaron cuatro concentraciones diferentes de las tres sustancias probadas. El rango de las dosificaciones probadas para cada aditivo se seleccionó en base a los trabajos previos de ACCIONA Agua, que probaron estos aditivos para la mejora de un reactor de membrana aerobio, y de acuerdo con la literatura en torno a esta misma aplicación [22].

Pese a que el pH y la conductividad no se vieron notablemente afectados por la adición de las sustancias comerciales probadas, la conductividad sí aumentó hasta $5,43 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, con $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cloruro férrico y a $6,04$ con $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, mientras que el pH disminuyó de $7,4$ a $6,8$ al agregar $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cloruro férrico. Este hecho podría ser un primer factor a tener contra el uso de esta sal, dado el efecto negativo que puede tener el pH bajo sobre el rendimiento de la digestión [23]. La Figura 4 grafica la repercusión de la adición de potenciadores de flujo en la sedimentación del licor mixto, en forma de los volúmenes de fango medidos tras 30 y 60 min, para igual concentración de sólidos de $11 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Se observa que cuanto mayor es el potencial de coagulación de la sustancia ensayada, más rápida es la separación de las fases, salvo para las concentraciones más altas. Por su parte el cloruro férrico mostró una menor capacidad de sedimentación del licor después de 30 minutos para las tres concentraciones más bajas, esta mejora fue ligeramente más significativa después de 60 minutos. Solo $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ lograron valores más bajos de volumen de fangos tras 30 y 60 min. En el caso de MPE50, sin embargo, la sedimentación empeoró con una mayor concentración de producto, mostrando el efecto desestabilizador de dosis demasiado altas. En el caso del producto Magnafloc®, apenas se observa mejoría alguna en el valor tras 30 min. Sí se hace notable después de 60 min, sin embargo, que para dosis superiores a $750 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ se observa de nuevo un efecto perjudicial de desestabilización ante un exceso de producto.

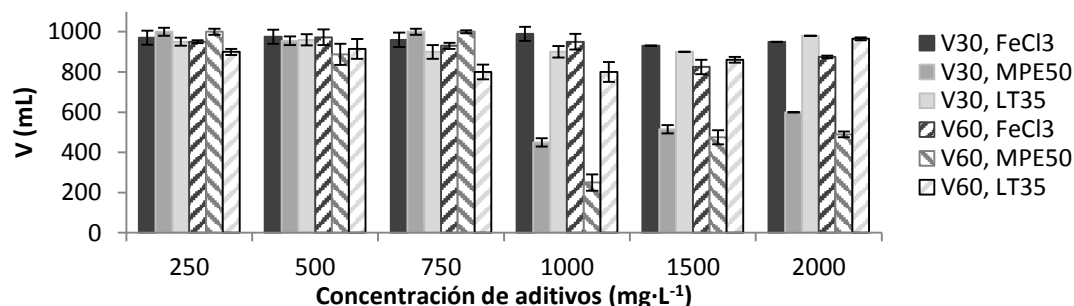


Figura 4 Efectos de los aditivos mejoradores sobre la capacidad de decantación del licor anaeróbico mixto. SST= $11 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Las pruebas de filtración atmosférica mostraron que ambos productos comerciales aumentaron notablemente la capacidad de filtración del lodo, $t_{1/2}$ (tiempo que tardan en filtrarse 35mL de una muestra de 70 mL) descendió de 80 minutos a 5 y 3 minutos solo para $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de MPE50 y LT350, respectivamente. Como puede verse en la Figura 5 este tiempo se redujo gradualmente al aumentar las dosis, pero de manera más acusada en el caso de LT35 con $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (1.17 min). Para $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ambos productos comerciales ya alcanzaron un mínimo de $t_{1/2}$ entre 0.4 y 0.6 min respectivamente.

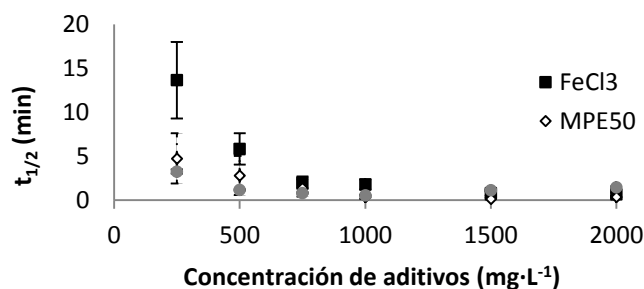


Figura 5 Efectos de los aditivos sobre el tiempo medio de filtración atmosférica, $t_{1/2}$.

También se llevaron a cabo pruebas de resistencia específica a la filtración, y sus resultados se muestran en la Figura 6. Se puede ver que la REF disminuyó con la adición de las sustancias comerciales. Cuanto mayor sea la concentración de estos productos, mayor será la reducción, hasta alcanzar concentraciones de 1000 y 1500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para las concentraciones aún más altas, la tendencia se revierte, lo que indica un efecto de desestabilización de los flóculos causado por un exceso del producto. Este comportamiento fue más claro para LT35 que para el MPE50.

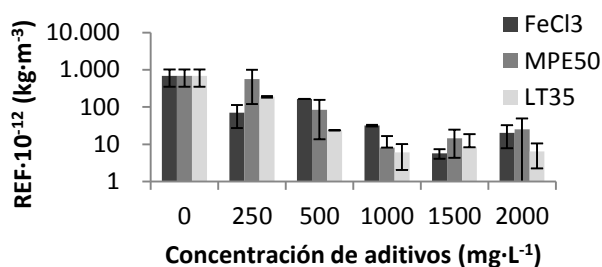


Figura 6 Resistencia específica a los resultados de la prueba de filtración para diferentes concentraciones de aditivos.

La adición de los mejoradores de flujo también supuso un descenso en la DQO del sobrenadante, que podría repercutir en la mejora de la calidad del permeado en una aplicación real. Se pudo observar que para dosificaciones entre 300 y 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ la reducción de DQO en el sobrenadante subió gradualmente hasta alcanzar el 30% tanto para LT35 como para MPE50. En el caso de FeCl_3 , la reducción fue notablemente mayor, un 80%. Dependiendo del objeto de esta dosificación, la mayor retención de DQO puede ser conveniente para asegurar un permeado de mayor calidad, sin embargo desde el punto de vista del proceso biológico en sí, la disminución de la ya de por sí baja carga orgánica disponible para la digestión anaeróbica, puede condicionar el funcionamiento de la misma.

Finalmente, con respecto a las sustancias poliméricas extracelulares (medidas como SPE transparentes, SPET), se puede observar que la Figura 7 refleja cómo el FeCl_3 retuvo cierta cantidad de estos exopolímeros en los flóculos, dicha retención aumentó con dosis crecientes. Una mayor retención da idea de una mejora de la filtrabilidad del fango. Esta tendencia de mejorar la retención con la dosis también se observó para LT35, que también mostró una ligera liberación de SPET para 250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, debido a la desestabilización de los flóculos que provocan las concentraciones más bajas. Se observaron las retenciones más altas para 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de LT35. En oposición a esto, las pruebas MPE50 mostraron una notable defloculación y por tanto una liberación de SPET al aumentar la concentración de aditivo, como se observó anteriormente [22]. Sin embargo, 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de este aditivo se invirtió la tendencia y se alcanzó la mayor eliminación de SPET.

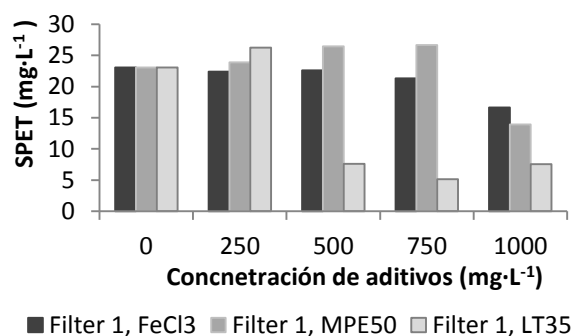


Figura 7 Efecto de los productos ensayados sobre la concentración de sustancias exopoliméricas transparentes.

La Tabla 4 resume los valores óptimos determinados para las pruebas de sedimentación con el fin de elegir un valor de compromiso de dosificación que transferir los ensayos a una membrana cerámica y comprobar el rendimiento en este dispositivo de concentraciones próximas a las determinadas como óptimas en estos ensayos previos. Según los resultados se consideraron óptimas las dosificaciones de 1000 mg·L⁻¹ de MPE50 y de 750 mg·L⁻¹ en el caso de LT35.

Tabla 4 Resumen de las concentraciones óptimas en las pruebas relacionadas con la filtración y la incrustación. En cada caso, el símbolo "+" identifica la concentración óptima del producto que da el mejor resultado de todos los productos en la prueba en cuestión, "-" señala el mejor resultado para esa sustancia en cuestión en esa prueba, y "--" indica que a pesar de un efecto positivo también observado para este aditivo, es menos notable que para los mejores resultados de los otros dos productos. "=" Indica que los mejores resultados obtenidos para la prueba fueron similares.

	FeCl ₃	MPE50	LT35
V fango tras 60 min	1500, --	1000, +	750, -
Filtración atmosférica	750, =	750, =	500, =
SRF	1500, =	1000, =	1000, =
PEST	1000, --	1000, -	750, +

Membrana cerámica:

Partiendo de la información obtenida con los experimentos en jar-test se probó el efecto de las dosis próximas a las óptimas sobre fango anaerobio filtrado mediante una membrana cerámica de Likuid FD_PPL01 conectada a una bomba que impulsaba el fango a través de la membrana en un circuito cerrado con un tanque intermedio. 1500 y 1000 mg·L⁻¹ de los aditivos comerciales se dosificaron, en experimentos por separado, en el tanque de 80 L de fango anaerobio y se estudió la bajada de caudal de permeado con el tiempo a presión constante.

La Figura 8 muestra experimentos con distintas dosis de mejoradores de flujo. El ensuciamiento fue rápido en cualquier caso, de hecho el fango sin aditivos obturaba completamente la membrana y detenía el flujo de permeado al poco tiempo. En el caso del LT35, parece como si 1000 mg·L⁻¹ no fuese suficiente, mientras que en el caso del MPE50 aparentemente, un exceso de mejorador resulta contraproducente por provocar una desestabilización del flóculo. Sin embargo, el flujo sostenido durante 50min para las dosis de 1000 mg·L⁻¹ y 1500 mg·L⁻¹ de MPE50 y LT35 supera en más de 30 LMH el flujo que se mantiene para los experimentos con el resto de dosis de mejoradores comerciales. Este hecho, extrapolado al uso de estas sustancias en el sistema piloto podría suponer doblar el flujo de permeado máximo obtenido (30-35 LMH), y con ello, reducir a la mitad el ratio energético y así contribuir a la eficiencia energética de la tecnología AnMBR. Esta mejora del ratio energético gracias a la dosificación supondría un aumento de los costes de operación de 0.002-0.005 €·m⁻³, teniendo en cuenta los costes al detalle de estos reactivos.

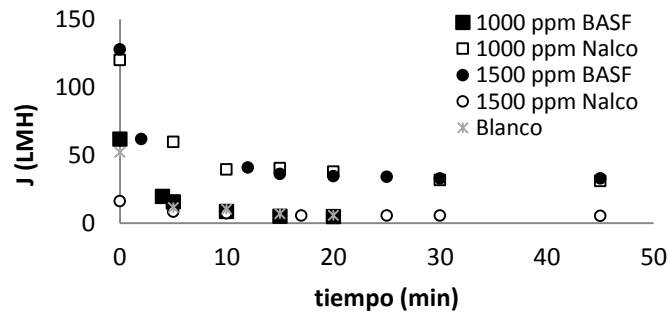


Figura 8 Flujo de permeado asociado a las distintas dosis de mejoradores de flujo. Magnafloc® LT35 (BASF, Alemania) y MPE50 (Nalco, EE.UU.), sólidos totales en el tanque 10-15 g·L⁻¹.

5 CONCLUSIONES

La operación de la planta piloto descrita permitió alcanzar un efluente con unos 400-500 mg·L⁻¹ de DQO, insuficiente para cumplir los requerimientos legales. Una de las principales causas de este bajo rendimiento y de la baja producción de biogás podría ser debida a la alta concentración de sulfato. Esta sal interfiere en el proceso de digestión anaeróbica a través de la competición con la biomasa implicada en el proceso metanogénico por parte de las bacterias sulfatorreductoras, así como de la toxicidad del sulfuro que generan.

Si bien simulaciones con GPS-X mostraron la capacidad para alcanzar los límites impuestos por la legislación en efluentes menos concentrados en sulfato. En este caso, el sistema requeriría un segundo tratamiento de afino. La membrana ha conseguido alcanzar flujos de 30 LMH, sin embargo un ensuciamiento irreversible impidió sostener el flujo.

Se observó cómo los parámetros de filtrabilidad mejoraron con la adición de los mejoradores de flujo ensayados. Se detectó una mayor tendencia a la floculación, estos productos aumentan la retención en el flóculo de biopolímeros y materia orgánica. Tanto en el caso de los parámetros de filtrabilidad, o de calidad del sobrenadante, se detectó para los aditivos comerciales una concentración óptima por encima de la cual se provocan la defloculación del fango y un empeoramiento de los parámetros evaluados. La dosificación optimizada de estos productos puede contribuir a mejorar la operación sin un coste excesivo, y reducir el consumo energético del sistema.

6 REFERENCIAS

- [1] A.L. Smith, L.B. Stadler, N.G. Love, S.J. Skerlos, L. Raskin, Perspectives on anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater: A critical review, *Bioresour. Technol.* 122 (2012) 149–159. doi:10.1016/j.biortech.2012.04.055.
- [2] T. De La Torre, B. Lesjean, A. Drews, M. Kraume, Monitoring of transparent exopolymer particles (TEP) in a membrane bioreactor (MBR) and correlation with other fouling indicators, *Water Sci. Technol.* 58 (2008) 1903–1909. doi:10.2166/wst.2008.752.
- [3] S.H. Arruda Fatibello, A.A. Henriques Vieira, O. Fatibello-Filho, A rapid spectrophotometric method for the determination of transparent exopolymer particles (TEP) in freshwater, *Talanta*. 62 (2004) 81–85. doi:10.1016/S0039-9140(03)00417-X.
- [4] P.R. Berube, E.R. Hall, P.M. Sutton, Parameters governing permeate flux in an anaerobic membrane bioreactor treating low-strength municipal wastewaters: a literature review., *Water Environ. Res.* 78 (2006) 887–896.
- [5] O.J. Hao, Sulphate-reducing bacteria, in: D. Mara, N. Horan (Eds.), *Handb. Water Wastewater Microbiol.*, Academic Press Inc, London, 2003: pp. 459–468.
- [6] A. Visser, I. Beeksmá, F. van der Zee, A.J.M. Stams, G. Lettinga, Anaerobic degradation of volatile fatty

- acids at different sulphate concentrations, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 40 (1993) 549–556. doi:10.1007/BF00175747.
- [7] A. Overmeire, P. Lens, W. Verstraete, Mass transfer limitation of sulfate in methanogenic aggregates, *Biotechnol. Bioeng.* 44 (1994) 387–391. doi:10.1002/bit.260440318.
- [8] L. de P. Barbosa, S.M. Bertolino, P.F.C. Costa, P. Pina, V.A. Leao, M.C. Teixeira, Effects of Different COD/Sulfate Ratios on the Growth of Metal Tolerant Sulfate Reducing Bacteria, *Adv. Mater. Res.* 71–73 (2009) 569–572. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.71-73.569.
- [9] H. Greben, M. Tjatji, J. Maree, H. Greben, J. Maree, Biological Sulphate Reduction COD/SO₄ ratios using propionate and acetate as the energy source for the biological sulphate removal in Acid Mine Drainage, in: A.P. Jarvis, B.A. Dudgeon, P.L. Younger (Eds.), *Mine Water 2004 – Proc. Int. Mine Water Assoc. Symp. 2*, 2004: pp. 93–99.
- [10] J.B. Giménez, A. Robles, L. Carretero, F. Durán, M. V Ruano, M.N. Gatti, J. Ribes, J. Ferrer, A. Seco, Experimental study of the anaerobic urban wastewater treatment in a submerged hollow-fibre membrane bioreactor at pilot scale, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 8799–8806. doi:https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.014.
- [11] Z. Huang, S.L. Ong, H.Y. Ng, Submerged anaerobic membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment: Effect of HRT and SRT on treatment performance and membrane fouling, *Water Res.* 45 (2011) 705–713. doi:https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.035.
- [12] A.Y. Hu, D.C. Stuckey, Treatment of Dilute Wastewaters Using a Novel Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor, *J. Environ. Eng.* 132 (2006) 190–198. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2006)132:2(190).
- [13] L. Chu, F.-L. Yang, X.-W. Zhang, Anaerobic treatment of domestic wastewater in a membrane-coupled expanded granular sludge bed (EGSB) reactor under moderate to low temperature, 2005. doi:10.1016/j.procbio.2004.03.010.
- [14] Q. Dong, W. Parker, M. Dagnew, Influence of SRT and HRT on Bioprocess Performance in Anaerobic Membrane Bioreactors Treating Municipal Wastewater, *Water Environ. Res.* 88 (2016) 158–167. doi:10.2175/106143016X14504669767175.
- [15] M.L. Salazar-Peláez, J.M. Morgan-Sagastume, A. Noyola, Influence of hydraulic retention time on fouling in a UASB coupled with an external ultrafiltration membrane treating synthetic municipal wastewater, *Desalination.* 277 (2011) 164–170. doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.021.
- [16] W. Wagner, Reactores anaerobios para el tratamiento de aguas residuales urbanas., in: XXXIV Curso Sobre Trat. Aguas Residuales y Explot. Estac. Depuradoras. Tomo II., Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas. Ministerio de Fomento., Madrid, 2016.
- [17] R. Pretel, A. Robles, M. V Ruano, A. Seco, J. Ferrer, The operating cost of an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) treating sulphate-rich urban wastewater, *Sep. Purif. Technol.* 126 (2014) 30–38. doi:https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.02.013.
- [18] S.H. Zinder, Physiological ecology of methanogens, in: J.G. Ferry (Ed.), *Methanogens Ecol. Physiol. Biochem. Genet.*, Chapman and Hall, 1993: pp. 128–206.
- [19] R.-C. Jin, G.-F. Yang, J.-J. Yu, P. Zheng, The inhibition of the Anammox process: A review, *Chem. Eng. J.* 197 (2012) 67–79. doi:10.1016/j.cej.2012.05.014.
- [20] I.W. Koster, A. Rinzema, A.L. de Vegt, G. Lettinga, Sulfide Inhibition of the Methanogenic Activity of Granular Sludge at Various pH-Levels, *Water Res.* 20 (1986) 1561–1567. https://ac-els-cdn-com.sire.ub.edu/0043135486901211/1-s2.0-0043135486901211-main.pdf?_tid=30bae510-2d98-4223-9dd9-bcc6bc762a10&acdnat=1526030613_467105a9fe725db1752061a1532cac64 (accessed May 11, 2018).
- [21] V. Iversen, R. Mehrez, R.Y. Horng, C.H. Chen, F. Meng, A. Drews, B. Lesjean, M. Ernst, M. Jekel, M. Kraume, Fouling mitigation through flocculants and adsorbents addition in membrane bioreactors: Comparing lab and pilot studies, *J. Memb. Sci.* 345 (2009) 21–30. doi:10.1016/j.memsci.2009.08.014.
- [22] H. Koseoglu, N.O. Yigit, V. Iversen, A. Drews, M. Kitis, B. Lesjean, M. Kraume, Effects of several different flux enhancing chemicals on filterability and fouling reduction of membrane bioreactor (MBR) mixed liquors, *J. Memb. Sci.* 320 (2008) 57–64. doi:10.1016/j.memsci.2008.03.053.

- [23] Y. Chen, J.J. Cheng, K.S. Creamer, Inhibition of anaerobic digestion process: A review, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 4044–4064. doi:10.1016/j.biortech.2007.01.057.