

Títol del treball: Predicting and Controlling RO Membrane Fouling treating Wastewater Effluent

Estudiant: Alexandra Martí Ballabriga

Grau en Ciències Ambientals

Correu electrònic: u1915480@campus.udg.edu

Tutor: Joaquim Comas

Cotutor*: Hèctor Monclús i Julian Mamo

Empresa/institució: LEQUiA-UdG

Vistiplau tutor (i cotutor*):

Nom del tutor: Joaquim Comas

Nom del cotutor*: Hèctor Monclús i Julian Mamo

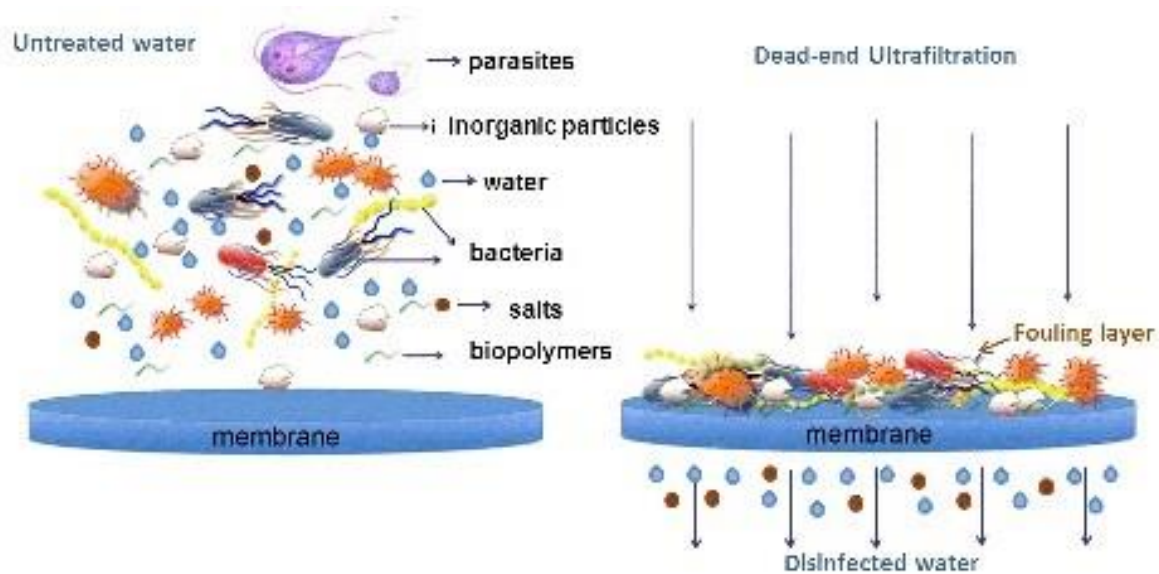
Empresa/institució: LEQUiA-UdG

Correu(s) electrònic(s): joaquim.comas@udg.edu;
hector@lequia.udg.cat; julian.mamo@lequia.udg.cat

*si hi ha un cotutor assignat

Data de dipòsit de la memòria a Secretaria de Coordinació:

Predicting and Controlling RO Membrane Fouling treating Wastewater Effluent



ABSTRACT

The combination of MBR membrane technology with reverse osmosis (RO) for wastewater treatment has been proven to provide a very high quality effluent. The MBR efficiently removes nutrients (C, N & P) from the influent wastewater together with suspended solids and colloids making it suitable to feed it to a RO membrane which removes most of the remainder of the dissolved compounds, to produce very high quality effluent which is of drinking water quality. The main advantages of the wastewater treatment systems based on MBR technology are the quality of output water and the need of little installation space, in comparison with conventional activated sludge (CAS) systems. However, fouling particularly of the RO membrane, remains a problem when using the RO membrane as a final stage in a wastewater reclamation plant. Membranes require frequent chemical cleaning processes to control the build-up of organic, inorganic and biological fouling on the membrane surface. As the membrane gets fouled, increasing amounts of energy are required to produce the same amount of product water. Therefore it is essential to understand what is causing the fouling and what control measures must be applied to achieve long-term sustainable operation.

The objective of this project is to understand how the composition of the RO influent water (MBR effluent) in terms of inorganic contaminants, temperature, pH and the system recovery affects membrane fouling. To achieve this objective, the feedwater of an MBR-RO pilot plant located at Quart was studied to obtain a characterisation of RO feedwater quality. The results of a membrane autopsy were used to see what types of membrane fouling are observed during operation. An RO membrane simulation model was then used to understand through multiple simulations how the feed water quality, temperature, pH and system recovery affect membrane fouling, the product water quality and the energy consumption. The results are then used to propose strategies to control membrane fouling and optimize process operation in terms of energy use and permeate quality.

The results from the autopsy and those from the modelling studies confirm that the main component of inorganic fouling is Calcium Carbonate (CaCO_3) particularly on the concentrate side of the membrane (the end of the membrane). On the feed side of the membrane, organic fouling was predominant. The modelling studies showed that the addition of acid to control the pH could control the CaCO_3 precipitation. Furthermore, we have shown that the optimal process recovery to run the RO membrane at the lowest energy consumption for different feedwater temperatures between 24 and 27°C is 70-75%.

The final part of the project utilized online process data to monitor membrane fouling during pilot plant operation and normalize process data in terms of permeate flux and salt rejection.

RESUM

La combinació de la tecnologia d'un bioreactor de membrana (MBR, de *Membrane BioReactor*) amb membranes d'osmosi inversa (RO) pel tractament d'aigües residuals ha demostrat proporcionar un efluent d'alta qualitat. Els sistemes de depuració basats en la tecnologia MBR eliminen eficaçment els nutrients (C, N i P) de l'aigua residual juntament amb els sòlids en suspensió i col·loïdes, mentre que una unitat de RO a continuació d'un MBR elimina la major part de la resta dels compostos dissolts, per produir efluents de molta alta qualitat, és a dir, amb característiques d'aigua potable. Els avantatges principals de la tecnologia MBR són la qualitat de sortida de l'aigua i la poca necessitat d'espai d'instal·lació, en comparació als sistemes convencionals de depuració d'aigües residuals basats en tecnològica de fangs actius (CAS, de *Conventional Activated Sludge*). Tot i així, l'embrutiment per partícules de les membranes segueix sent un problema molt important quan s'utilitza la membrana RO com una etapa final a una planta de recuperació d'aigües residuals. Les membranes requereixen processos de neteja química freqüents per controlar l'acumulació d'embrutiment orgànic, inorgànic i biològic en la superfície de la membrana. A mesura que es va embrutant, es requereixen quantitats creixents d'energia per produir la mateixa quantitat d'aigua del producte. Per tant, és essencial entendre la causa de l'embrutiment i quines mesures de control s'han d'aplicar per aconseguir un funcionament sostenible a llarg termini.

L'objectiu d'aquest projecte és entendre com la composició de l'aigua afluent de l'osmosi inversa (efluent del MBR) en termes de contaminants inorgànics, temperatura, pH i recuperació del sistema afecta l'embrutiment de la membrana de RO. Per assolir aquest objectiu, l'aigua d'alimentació d'una planta pilot MBR-RO situada a Quart ha estat estudiada per obtenir una caracterització de la qualitat de l'aigua d'alimentació provinent de la RO. Els resultats d'una autòpsia de membrana es van utilitzar per veure quin tipus d'embrutiment s'observa a la membrana durant el seu funcionament. A continuació, es va utilitzar un model de simulació de la membrana RO per entendre, mitjançant múltiples simulacions, com la recuperació de la qualitat de l'aigua d'alimentació, la temperatura, el pH i la recuperació del sistema afecten a l'embrutiment de la membrana, la qualitat de l'aigua del producte i el consum d'energia. Els resultats obtinguts s'han utilitzat per proposar estratègies de control de l'embrutiment de la membrana i optimitzar el procés en termes de consum d'energia i qualitat del permeat.

Els resultats de l'autòpsia i els dels estudis de modelització confirmen que el principal component responsable de l'embrutiment inorgànic és el carbonat de calci (CaCO_3), el qual predomina al costat del concentrat de la membrana (a l'extrem de la membrana). Al costat d'alimentació de la membrana, l'embrutiment orgànic va ser el predominant. Els estudis de modelització mostren que l'addició d'àcid per controlar el pH podria controlar la precipitació del CaCO_3 . A més, s'ha demostrat que la recuperació òptima del procés per a temperatures d'aigua d'alimentació entre 24 i 27°C és de 70-75%.

A la part final del projecte, s'ha utilitzat dades en línia del procés per monitoritzar l'embrutiment de la membrana durant l'operació de la planta pilot i normalitzar les dades del procés en termes de flux de permeat i rebuig de sals.

RESUMEN

La combinación de la tecnología de un biorreactor de membrana (MBR, de *Membrane BioReactor*) con membranas de osmosis inversa (RO) por el tratamiento de aguas residuales ha demostrado proporcionar un efluente de alta calidad. Los sistemas de depuración basados en la tecnología MBR eliminan eficazmente los nutrientes (C, N y P) del agua residual conjuntamente con los sólidos en suspensión y coloides, mientras que una unidad de RO a continuación de un MBR elimina la mayor parte del resto de los compuestos disueltos, para producir efluentes de alta calidad, es decir, con características de agua potable. Las ventajas principales de la tecnología MBR son la calidad de salida del agua y la poca necesidad de espacio en la instalación, en comparación con los sistemas convencionales de lodos activados (CAS, de *Conventional Activated Sludge*). Aun así, el ensuciamiento por partículas de las membranas sigue siendo un problema muy importante cuando se utiliza la membrana RO como una etapa final en una planta de recuperación de aguas residuales. Las membranas requieren procesos de limpieza química frecuentes para controlar la acumulación de ensuciamiento orgánico, inorgánico y biológico en la superficie de la membrana. A medida que se ensucia, se requieren crecientes cantidades de energía para producir la misma cantidad de agua del producto. Por lo tanto, es esencial entender la causa del ensuciamiento y cuáles son las medidas de control para conseguir un funcionamiento sostenible a largo plazo.

El objetivo de este proyecto es entender como la composición del agua afluente de la osmosis inversa (efluente del MBR) en términos de contaminantes inorgánicos, temperatura, pH y recuperación del sistema afecta el ensuciamiento de la membrana de RO. Para alcanzar este objetivo, el agua de alimentación de una planta piloto MBR-RO situada en Quart ha sido estudiada para obtener una caracterización de la calidad del agua de alimentación que proviene de la RO. Los resultados de una autopsia de membrana se utilizaron para ver qué tipo de ensuciamiento se observa en la membrana durante su funcionamiento. A continuación, se utilizó un modelo de simulación de la membrana RO para entender, mediante múltiples simulaciones, como la recuperación de la calidad del agua de alimentación, la temperatura, el pH y la recuperación del sistema afectan al ensuciamiento de la membrana, la calidad del agua del producto y el consumo de energía. Los resultados obtenidos se han utilizado para proponer estrategias de control del ensuciamiento de la membrana y optimizar el proceso en términos de consumo de energía y calidad del permeado.

Los resultados de la autopsia y de los estudios de modelización confirman que el principal componente responsable del ensuciamiento inorgánico es el carbonato de calcio (CaCO_3), el cual predomina al lado del concentrado de la membrana (al extremo de la membrana). Al lado de alimentación de la membrana, el ensuciamiento orgánico fue el predominante. Los estudios de modelización mostraron que la adición de ácido para controlar el pH podía controlar la precipitación de CaCO_3 . Además, se ha demostrado que la recuperación óptima del proceso para temperaturas del agua de alimentación entre 24 y 27°C es de 70-75%.

En la última parte del proyecto, se ha utilizado datos en línea del proceso para monitorizar el ensuciamiento de la membrana durante la operación de la planta piloto y normalizar los datos del proceso en términos de flujo de permeado y rechazo de sales.

Índex de Continguts

1.	Introducció	1
1.1.	Regeneració d'aigües residuals	1
1.2.	Bioreactor de Membrana	2
1.3.	Osmosi Inversa: principis i components.....	3
1.4.	Factors que afecten al rendiment de la membrana.....	4
1.4.1.	Embrutiment (Fouling)	4
1.4.2.	Recuperació (Recovery).....	5
1.4.3.	Temperatura.....	5
1.4.4.	Pressió	5
1.4.5.	pH	6
1.4.6.	Pas i rebuig de sals	6
1.4.7.	Permeabilitat.....	6
1.4.8.	Flow and flux	6
1.4.9.	Polarització per concentració.....	7
1.5.	Marc d'estudi	7
2.	Objectives.....	7
3.	Materials i mètodes	8
3.1.	Planta pilot – MBR-NF	8
3.2.	Programa de modelització i simulació ROSA modelling.....	10
3.3.	Normalització de dades o <i>Data Normalization</i>	10
3.4.	Càlculs d'embrutiment (<i>Fouling Calculations</i>)	11
3.4.1.	Embrutiment o scaling per carbonat de calci.....	11
3.4.2.	Embrutiment o scaling per sulfat de calci	11
3.4.3.	Embrutiment o scaling de fosfat de calci	12
3.4.4.	Embrutiment o scaling de sílice.....	12
3.5.	Neteja de la membrana (<i>Membrane cleaning</i>).....	12
3.6.	Control de l'embrutiment (<i>Fouling Control</i>)	14
3.7.	Anàlisis al laboratori.....	14
3.7.1.	Conductivitat	14
3.7.2.	pH	15
3.7.3.	Anions.....	15
3.7.4.	Autòpsia de membrana.....	15
3.7.5.	Silt Density Index (SDI ₁₅).....	16

4.	Resultats i discussió.....	17
4.1.	Caracterització de la qualitat de l'aigua d'alimentació de NF.....	17
4.2.	Autòpsia de la membrana	18
4.3.	Impacte de les condicions del procés en l'embrutiment de membrana, qualitat de l'aigua i energia.	19
4.3.1.	Impacte de les condicions del procés en la qualitat de l'aigua.	22
4.3.2.	Impacte de les condicions del procés en l'energia.....	22
4.3.3.	Control de l'embrutiment de la membrana RO.	23
4.4.	Estratègies per controlar l'embrutiment de la membrana.	24
4.5.	Monitorització en línia de l'embrutiment de la membrana.....	26
5.	Conclusions	28
6.	Referències.....	29

1. Introducció

1.1. Regeneració d'aigües residuals

Les aigües residuals representen una font de contaminació, però també una font d'aigua reutilitzable. El repte de la reutilització d'aigües és aconseguir eliminar els patògens i microcontaminants que podrien tenir impactes negatius en la salut dels éssers humans, en els animals i en el medi ambient (*Jacob et al., 2010*). A més, aconseguir recuperar les aigües residuals és important per complementar el subministrament d'aigua en regions àrides o densament poblades del món (*Bartels et al., 2005*). L'interès en la recuperació i reutilització d'aigües residuals és degut a l'escassetat d'aigua que es pateix cada vegada més en molts països mediterranis, sobretot en zones de costa (*García-Figuerola et al., 2008*).

La reutilització d'aigües residuals està limitada degut a la seva baixa qualitat, que pot ser millorada per una varietat de tecnologies de tractament. Un dels objectius del tractament més difícil és l'eliminació dels ions dissolts i de la matèria orgànica (*Bartels et al., 2005*).

El tractament habitual de l'aigua residual domèstica es divideix en tres etapes principals: el tractament primari, en el qual s'elimina la matèria en suspensió de mida més gran i fàcilment sedimentable, com partícules de sorra i grava; el tractament secundari, que combina processos físics, químics i biològics amb la finalitat d'eliminar els compostos dissolts (fonamentalment, contaminants orgànics, nitrògen i fòsfor) i, finalment, hi ha un tractament terciari per acabar de condicionar l'aigua en funció de l'ús que se li vulgui fer (eliminació de patògens, matèria orgànica residual, etc). En aquesta etapa, quan es desitja una aigua d'alta qualitat, es duen a terme processos de membrana com la nanofiltració o l'osmosi inversa (*Jacob et al., 2010*). Les membranes d'osmosi inversa han demostrat ser molt eficaces pel que fa a l'eliminació de matèria dissolta, però poden patir problemes de funcionament a causa de l'embrutiment, que poden fer variar la qualitat de l'aigua i produir precipitacions de minerals o embrutiment de tipus col·loïdal o biològic, així com l'adsorció de matèria orgànica. Si aquests problemes d'embrutiment no es tracten adequadament, les membranes d'osmosi inversa s'embruten ràpidament i com a conseqüència, es necessita una neteja freqüent i operar amb condicions altes de pressió, augmentant el temps d'inactivitat de la planta, a més d'obtenir una vida més curta de la membrana (*Bartels et al., 2005*).

Recentment, hi ha hagut una millora important en la utilització de membranes d'osmosi inversa gràcies a les millores en les condicions dels processos i en els seus productes. Tot i que sempre, es requereix d'un pretractament d'ultrafiltració o microfiltració per eliminar significativament l'embrutiment que es produeix sobre la superfície de les membranes d'osmosi inversa i aconseguir així una operació més estable (*Bartels et al., 2005*). L'osmosi inversa és important degut a la qualitat de l'aigua final i el possible aprofitament per la recàrrega d'aqüífers (*García-Figuerola et al., 2008*).

La combinació d'un bioreactor de membrana amb tecnologia de membranes d'osmosi inversa pot proporcionar un excel·lent grau de tractament degut a la qualitat dels efluents. Al bioreactor, s'eliminen els sòlids en suspensió, els col·loïdes i els nutrients, i a la membrana d'osmosi inversa els sòlids i compostos orgànics dissolts i els patògens (*Dialynas and Diamadopoulos, 2009*).

1.2. Bioreactor de Membrana

La tecnologia de bioreactors de membrana, abreujat com MBR per *membrane bioreactors*, es basa en la combinació del tractament de fangs actius convencional però substituint el decantador secundari per un procés de filtració a través d'una membrana de mida de porus entre 10 nm i 0.4 micres (micro/ultrafiltració), que permet la separació dels fangs o sòlids en suspensió de l'aigua tractada (Figura 1). La membrana actua com una barrera que reté les partícules, els col·loides, bacteris i virus, proporcionant una desinfecció de l'aigua tractada. A més, pot operar amb concentracions més altes de sòlids en suspensió (fins a 12 g/L en lloc de 4 g/L que s'usen en els sistemes convencionals), reduint així el volum dels reactors i la quantitat de fangs en excés produïts (Delgado et al., 2011).

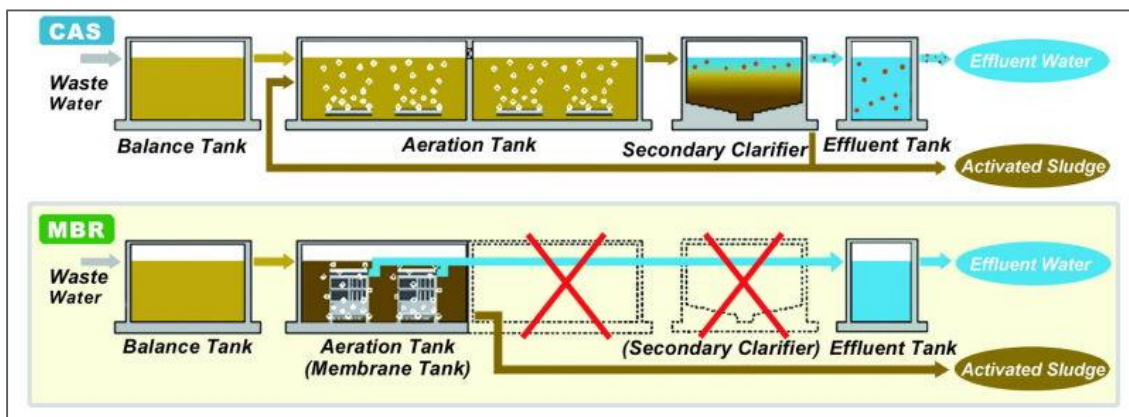


Figura 1. Esquema comparatiu de la tecnologia dels sistemes convencionals i del bioreactor de membrana. (Font: Environmental Technologies).

Avantatges:

- Gran qualitat de sortida, amb estàndards de reutilització.
- Poca necessitat d'espai.

Limitacions:

- Embrutiment de les membranes. L'embrutiment bloqueja els porus produint una acumulació de sòlids en la superfície i als porus de la membrana, que durant l'operació condueix a una pèrdua de permeabilitat de la membrana (Delgado et al., 2011).
- Costos associats. El cost principal és el cost d'energia necessària per la neteja de les membranes i pel bombament. A més, les plantes requereixen de processos de neteja física (aeració de les membranes) i química per controlar l'embrutiment orgànic, inorgànic, i biològic en la superfície de la membrana, la qual necessita elevades quantitats d'energia per produir la mateixa quantitat d'aigua tractada. Així doncs, també hi ha alts costos de capital i de despeses operatives, degut a la instal·lació de la membrana i al reemplaçament.

1.3. Osmosi Inversa: principis i components

Principis

L'osmosi inversa, RO de l'anglès *reverse osmosis*, consisteix en aplicar una pressió que excedeixi la pressió osmòtica, aconseguint l'efecte contrari a l'osmosi natural. Per tant, els fluids passen a través de la membrana cap a la solució més diluïda, mentre que els sòlids en dissolució no aconsegueixen passar-la (Figura 2).

1. Osmosi natural: l'aigua flueix d'una columna amb un baix contingut de sòlids dissolts a una columna amb un contingut alt de sòlids dissolts.
2. Equilibri: la pressió osmòtica és la pressió que s'utilitza per evitar que l'aigua flueixi a través de la membrana, amb la finalitat de crear un equilibri.
3. Osmosi inversa: mitjançant l'aplicació de pressió que excedeixi la pressió osmòtica, el flux d'aigua s'inverteix i, per tant, l'aigua flueix des de la columna amb un alt contingut de sòlids, a la columna amb baix contingut.

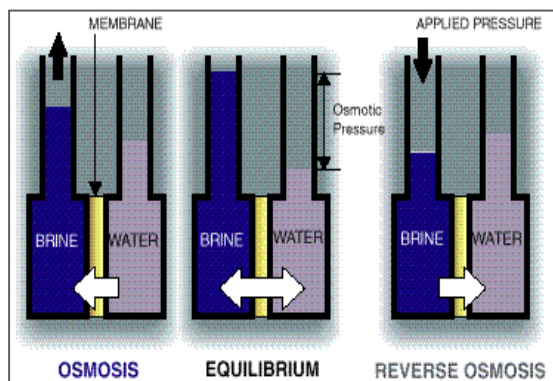


Figura 2. Principis del procés d'osmosi inversa. (Font: Lenntech).

Components

Les membranes de RO o NF s'apliquen per a la desmineralització d'aigües salobres o dessalinització de l'aigua de mar en moltes indústries. Estan compostes per un film de poliamida. El seu funcionament es basa en fer passar l'aigua d'alimentació per un tub central perforat, i en l'altre costat, s'aconsegueix com a resultat el permeat i el concentrat. El permeat és l'aigua d'alimentació que travessa la membrana, en canvi, el concentrat és l'aigua que surt i que conté molta quantitat de sals i partícules orgàniques. La membrana té varies capes com el material de recollida del filtrat, el canal separador d'alimentació i finalment, l'embolcall exterior.

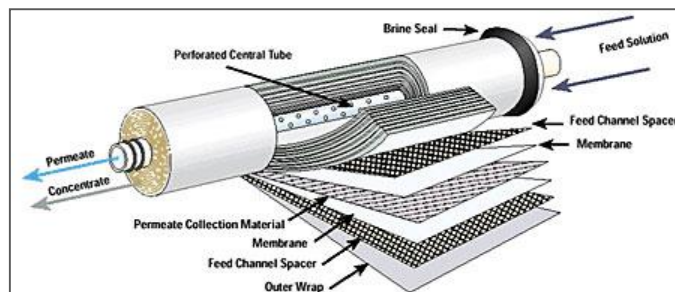


Figura 3. Components d'una membrana enrotllada en espiral. (Font: Lenntech).

Els avantatges principals d'aquestes membranes són la reducció de la salinitat, l'eliminació de contaminants químics, la recuperació de corrents d'àcids, i la reducció dels volums d'aigües

residuals mitjançant l'augment de la reutilització de l'aigua. Les típiques aplicacions d'aquestes membranes són l'osmosi inversa, dispositius d'aigua potable a la llar, tractaments químics i generació d'energia. Algunes de les restriccions d'aquesta membrana són la no eliminació de gasos i que es requereix un pretractament per evitar els contaminants que puguin danyar la membrana (*ELGA Lab Water*).

Les membranes utilitzades tenen una filtració de flux creuat (*Figura 4*), és a dir, operen amb un flux perpendicular a la superfície filtrant, i com a resultat s'aconsegueix una fase concentrada i una altra de diluïda (permeat). Aquesta filtració suposa una millora de l'eficiència de la membrana.

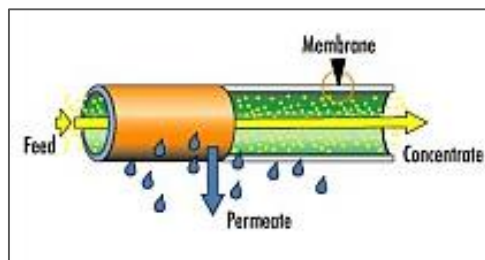


Figura 4. Esquema de la filtració amb flux creuat d'una membrana. (Font: *ELGA Lab Water*).

1.4. Factors que afecten al rendiment de la membrana

Les membranes no funcionen com si fossin un filtre que no deixa passar les partícules grans, sinó que es creen uns enllaços dèbils entre les molècules d'aigua i la superfície de la membrana, de forma que hi intervenen tant processos químics com físics. Així doncs, l'aigua cal que es difongui a través de la membrana per travessar-la. Les característiques més importants que condicionen una membrana són el flux i el rebuig de sals.

La qualitat de l'aigua que arriba a la membrana és determinant per a la vida útil de la membrana. Les membranes comencen a fallar quan les sals menys solubles comencen a precipitar a la cara on s'alimenta l'aigua. Això és degut a que, a la superfície de la membrana, la concentració de sals pot arribar a superar el límit de solubilitat de determinades sals, i llavors precipiten. Una vegada ha començat la precipitació, s'afavoreix el creixement de nous cristalls a sobre de la membrana. A part de les sals poc solubles, l'aigua també pot contenir altres compostos com metalls pesats, sorra, compostos orgànics, etc. que contribueixen a l'obstrucció de la membrana.

1.4.1. Embrutiment (*Fouling*)

L'embrutiment de les membranes és un problema habitual quan s'usen sistemes d'osmosi inversa com a etapa final en la regeneració d'aigües residuals. És un procés que provoca la pèrdua de productivitat d'una membrana degut a la deposició de substàncies en suspensió o dissoltes sobre la superfície externa, en les obertures dels porus o dins d'ells, causant la disminució del flux de permeat i la pèrdua de qualitat del producte en els sistemes d'osmosi inversa.

El terme embrutiment inclou l'ascens gradual de capes a la superfície de la membrana, inclòs el precipitat. Podem distingir diferent tipus d'embrutiments:

- Col·loïdal: l'embrutiment per partícules es pot definir com la matèria en suspensió i col·loïdal que es queda retinguda a la superfície de la membrana. Els sòlids taponen la membrana causant que l'aigua no pugui passar-hi a través. Com a conseqüència, es necessita més energia per tractar l'aigua, i per tant, suposa un augment dels costos energètics (*Lenntech*).
- Orgànic: les aigües residuals contenen altes concentracions de material orgànic dissolt, compost per àcids húmics, àcids fúlvics, polisacàrids, proteïnes, i altra matèria orgànica sintètica. Alguns d'aquests compostos es poden adherir a la superfície de la membrana d'osmosi inversa produint una disminució del flux. A més, l'acumulació de compostos orgànics a la superfície de la membrana comporta la disposició de nutrients aptes pels bacteris presents en el sistema. Per tant, incrementen l'embrutiment orgànic.
- Biològic: l'aigua residual rica en matèria orgànica i bacteris promou l'embrutiment biològic de les membranes d'osmosi inversa. Aquest embrutiment comporta una disminució de la permeabilitat de la membrana i un increment de la pressió d'operació. La manera més eficient per controlar aquest embrutiment és utilitzant un pretractament de membranes de micro o ultrafiltració (*Bartels et al., 2005*).
- Les incrustacions, *scaling* en anglès, augmenten en solucions d'aigua d'alimentació més concentrades, per tant, els últims mòduls de la planta són els més afectats, ja que estan exposats a l'aigua d'alimentació més concentrada. L'*scaling* en els sistemes d'aigües residuals és causat per sílica, carbonat de calci o fosfat de calci. El desenvolupament de la millora d'additius químics (antiincrustants) ha ajudat a minimitzar aquest tipus d'embrutiment de les membranes (*Bartels et al., 2005*).

1.4.2. Recuperació (*Recovery*)

Es defineix com a recuperació o *recovery* la relació entre el cabal de permeat i el cabal d'aigua d'alimentació.

S'expressa com a: $\text{permeate flow} / \text{feed flow} = \%$

Es pot relacionar amb el factor de concentració, que dóna una idea del grau d'augment de la concentració d'un component en una operació de membrana. Es calcula a partir de la següent expressió (CF és *concentration factor*): $CF = 1 / (1 - Y)$; on Y= percentatge de recuperació.

1.4.3. Temperatura

En tot el sistema d'osmosi inversa hi ha unes temperatures màximes i mínimes d'operació imposades per la pròpia membrana. La temperatura mínima per a totes les membranes és de 0°C i la màxima depèn de la membrana i de la pressió.

1.4.4. Pressió

L'efecte de la pressió en la productivitat total de la membrana és el resultat de la suma de la productivitat instantània i de la compactació. Normalment, la productivitat és sempre més gran operant a altes pressions que a baixes pressions, però durant el temps d'augment de la pressió d'operació es produeix una compactació de la membrana que comporta una reducció del cabal.

La pressió també influeix sobre la conductivitat de l'aigua de sortida, quan augmenta el flux a través de la membrana, la conductivitat disminueix. El rebuig de sals augmenta fins a arribar un moment en que s'estabilitza. A més en el pas de l'aigua per les membranes es produeix una caiguda de pressió o pèrdua de càrrega que redueix la pressió neta que s'aplica. Mentre que la pressió d'alimentació influeix en els dos paràmetres principals de l'osmosi inversa, productivitat i conductivitat de l'aigua de sortida, la caiguda de pressió afecta a l'estabilitat mecànica de l'equip, que si és elevada es produeixen danys a la membrana.

1.4.5. pH

El rebuig de sals de les membranes depèn en certa mesura del pH, ja que cada material té un pH al que el rebuig és màxim. No obstant, no totes les membranes reaccionen de la mateixa manera a la variació del pH de l'aigua d'alimentació. La membrana de poliamida funciona sense problemes entre valors de pH de 4 fins a 11 i durant períodes curs suporta valors de 3 o de 12. El fet que una membrana pugui funcionar dins d'un rang de valors de pH determinats, no implica que sigui igualment eficient a tots ells. Hi ha un valor òptim de pH al que la membrana té un rebuig de sals molt més gran i per tant convé treballar el més a prop possible d'aquest valor. A mesura que ens anem allunyant d'aquests valors, el rebuig de sals es deteriora i per tant, en igualtat de les altres condicions de temperatura i pressió, la qualitat de l'aigua de sortida és inferior.

1.4.6. Pas i rebuig de sals

No existeix una membrana perfecte que elimini el 100% de sals que conté l'aigua que hi passa a través, però el desenvolupament tècnic ha permès acostar-s'hi cada vegada més.

El pas de sals (SP) ve definit com la relació de la concentració de sals en el permeat (C_p), i la mitjana de concentració de sals en el cabal d'alimentació (C_{fm}). S'expressa com: $SP = C_p/C_{fm} \cdot 100$. Es pot deduir que, com més baixa sigui la pressió aplicada, més baix serà el cabal de permeat i més alta serà la C_p , i per tant augmentarà el pas de sals.

D'altra banda, el rebuig de sals ve definit de forma inversa al pas de sals, segons l'equació: $SR=100\% - SP$. També és el percentatge de sals que rebutja la membrana i es determina a partir del pas de sals mitjançant l'equació: $SR = 100 \cdot C_a - C_p/C_a$. On, C_a és la concentració de sals a l'aigua d'alimentació. Per tant, si una membrana té un pas de sals del 4% tindrà un rebuig del 96%.

1.4.7. Permeabilitat

El coeficient de permeabilitat d'una membrana es defineix com la velocitat a la qual el solut pot travessar la membrana. El valor depèn del compost i de la membrana utilitzada (*Hidalgo et al., 2012*). Per tant, permet avaluar l'estat de la membrana durant les operacions de procés.

1.4.8. Flow and flux

El flux és la quantitat de matèria que travessa la membrana per unitat d'àrea i de temps. Les seves unitats són litres per m² per hora (LMH). El *flow* es defineix com l'aigua d'alimentació que entra a la membrana o al sistema de membranes en m³/h o L/h.

1.4.9. Polarització per concentració

L'aigua passa a través de la membrana degut a la pressió exercida. A mesura que s'obté permeat, es va formant una capa de sal a la superfície de la membrana, on la concentració de sals és molt més gran que la concentració en la dissolució del cabal circulant. Aquest augment en la concentració és el que es coneix com polarització per concentració. Com més gruixuda sigui aquesta capa de sals, més sals passaran al permeat. Un augment del % de recuperació del sistema i de la temperatura, implica un augment de sals a la paret de la membrana, i per tant, també augmentarà més la concentració de sals al permeat.

Aquest fenomen té un impacte en el rendiment del procés de RO fent augmentar la pressió osmòtica a la superfície de la membrana i, per tant, comporta una reducció del flux, un increment del pas de salts i un major desenvolupament d'incrustacions.

Es defineix el Factor de Polarització per Concentració (CPF) com la relació entre la concentració de sals a la superfície de la membrana (C_s), i la concentració en el sí de la dissolució (C_b): $CPF = C_s/C_b$

Si es vol augmentar el cabal de permeat, també augmentarà el flux d'ions que arriba a la membrana, i això farà que augmenti C_s . D'altra banda, si s'augmenta el cabal d'alimentació, hi haurà una major turbulència que farà disminuir el gruix de la capa de polarització.

1.5. Marc d'estudi

Aquest treball forma part d'un projecte del grup de recerca LEQUiA de la UdG que ha estat subdividit en tres parts. En conjunt, s'estudia el funcionament d'una planta pilot de depuració d'aigües residuals amb tecnologia de bioreactor de membrana (MBR), integrat amb una membrana de nanofiltració (NF) i osmosis inversa (RO), i tractant el concentrat amb processos d'oxidació avançada (AOPs). La proposta d'aquest Treball Final de Grau és la predicció i el control de l'embrutiment de la membrana RO.

2. Objectives

The main objective of this project is to understand how the composition of the RO influent water (MBR effluent) affects membrane fouling in terms of inorganic contaminants, temperature, pH and system recovery.

To achieve this objective, the following sub-objectives were defined:

1. **To characterise of NF feedwater quality:** To characterise the quality of the NF influent/MBR effluent
2. **To study of membrane foulants through membrane autopsy:** To see in reality what type of foulants are found on the surface of the membrane and to see whether these are similar to what is predicted by the modelling software carried out as part of the next step.

3. **To evaluate the impact of process conditions on membrane fouling, water quality and energy through a model-based approach:** To use a model to understand how the feed water influent quality, temperature, pH and system recovery affect:
 - Membrane fouling - in terms of specific compounds which precipitate on the surface of the membrane,
 - Product water quality - in terms of Total Dissolved Solids (TDS),
 - and energy consumption.
4. **To propose strategies to control membrane fouling:** results from the model are utilized to propose strategies to control membrane fouling.
5. **To confront simulation-based results with online monitoring experimental data of membrane fouling:** To monitor membrane fouling during pilot plant operation and normalize process data in terms of permeate flux and salt rejection.

3. Materials i mètodes

3.1. Planta pilot – MBR-NF

A la planta pilot és on es dur a terme un procés a escala reduïda per obtenir informació sobre el disseny, construcció i/o operació d'un determinat procés físic/químic, que permeti determinar si el procés és tècnicament viable, així com establir els paràmetres de disseny i operació òptims, per poder-ho aplicar a escala industrial.

El projecte ha tingut lloc en una planta pilot formada per un bioreactor de membrana seguit d'una unitat de RO/NF i està alimentada per aigües residuals reals del col·lector d'arribada de la depuradora de Quart. La planta pilot està equipada amb un mòdul *pre-screening*, per prevenir l'entrada de partícules grans. L'aigua és bombejada amb una bomba peristàltica i, abans d'entrar al decantador primari, és filtrada per una reixa d'acer inoxidable d'1 cm de pas de llum. Dins del decantador primari, l'aigua es bombeja cap al dipòsit homogeneïtzador, passant prèviament per un filtre de bossa amb un diàmetre de porus d'1 mm. D'aquí, l'aigua és bombejada cap al reactor anaerobi. El bioreactor té un volum total de 2,26 m³, dissenyat d'acord amb la configuració UCT (*University of Cape Town*), que consisteix en un compartiment anaeròbic, un d'anòxic i un d'aeròbic, seguit d'un compartiment de membranes. Les membranes de microfiltració tenen una àrea de 8 m² amb un porus de 0,4 µm. La filtració de membrana segueix un mode de cicle convencional, que consisteix en 9 minuts de filtració i 1 minut de fase de relaxació (*filtration off*). Les membranes del MBR necessiten una aeració continuada per minimitzar l'embrutiment a la superfície.

Característiques de la configuració UCT:

Reactor anaerobi: Situat a la part esquerra del bioreactor i té una capacitat màxima de 320 L (un 14 % del volum total). Està equipat amb un agitador per mantenir en suspensió la biomassa present en el seu interior i amb una sonda de sòlids en suspensió (SOLITAX).

Reactor anòxic: Reactor amb una capacitat màxima de 320 L (un 14 % del volum total) i està equipat amb un agitador per mantenir la biomassa en suspensió.

Reactor aeròbic: Reactor amb una capacitat màxima de 520 L (un 23 % del volum total). Està equipat amb difusors d'aire i un sensor d'oxigen dissolt, i mitjançant un PID es manté la consigna d'oxigen marcada a través del sistema de control. També disposa d'una sonda de pH i de temperatura i d'un agitador per mantenir la biomassa en suspensió.

Reactor de membranes: El tanc de membranes té una capacitat màxima de 1100 L (49 % del bioreactor) i és on es troben les membranes. Està equipat amb un sonda d'oxigen dissolt i una sonda de sòlids en suspensió (SOLITAX). Dins del tanc de membranes es troba situada la unitat de filtració FILTRAX, la qual a través d'unes membranes d'una mida de porus de 0.2 µm, filtra l'aigua del tanc de membranes i bombeja l'aigua cap als analitzadors d'amoni (AMTAX), de fosfats (PHOSPHATAX) i la sonda de nitrits i nitrats (NITRATAX).

Unitat de RO/NF:

La unitat de RO consisteix en una bomba d'alta pressió, regulada per un aparell de freqüència variable (VDF), i un únic element de membrana 4" x 40". La membrana de nanofiltració utilitzada ha sigut Filmtec NF 90.

La recirculació del concentrat intern (*veure Figura 5*) es fa servir per augmentar la recuperació del sistema, sempre dins de les especificacions del proveïdor de la membrana. El VDF i la vàlvula accionada del concentrat permeten el sistema operar a un flux de permeat constant fixat a 135 L/h. La membrana es va fer funcionar a una recuperació del sistema (Q_p/Q_f) del 75% i un flux de 18 LMH. La recuperació de l'element de la membrana (Q_p/Q_s), que inclou la recirculació del concentrat, es va fixar a 12.5% dins les directrius del fabricant.

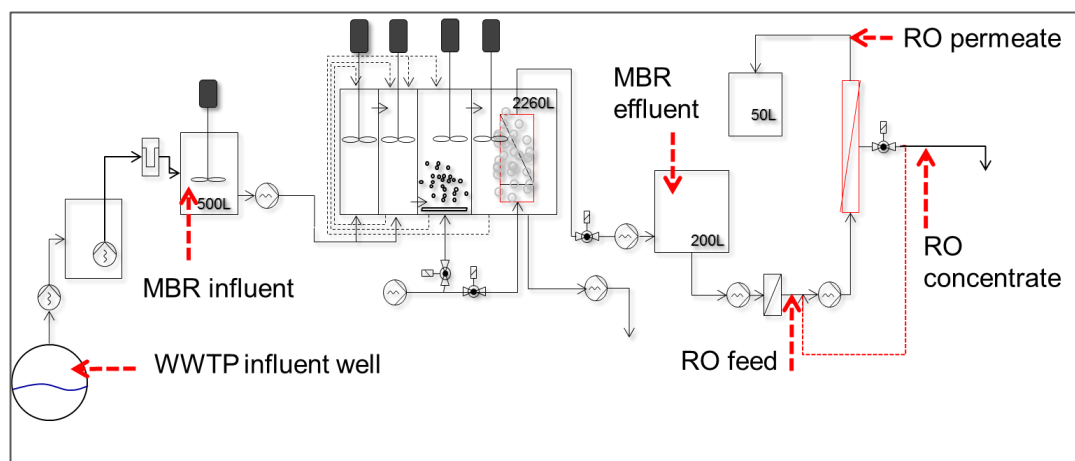


Figura 5. Esquema de la planta pilot de MBR-NF amb els diferents punts de mostreig. (Font: LEQUiA)

El sistema de control de la planta pilot consisteix en un PLC (*Programmable Logic Controller*), el qual adquireix, transforma i emmagatzema les senyals dels diferents analitzadors i sensors, i ho envia a un SCADA (*Supervisory Control and Data Acquisition*), on es visualitzen les dades i a través del qual es controlen els diferents paràmetres de la planta.

La planta pilot de l'estudi realitzat es troba situada actualment a Quart, municipi del Gironès, tot i que anteriorment estava a l'EDAR de Castell-Platja d'Aro (Baix Empordà).

3.2. Programa de modelització i simulació ROSA modelling

El programa conegut com a ROSA per *Reverse Osmosis System Analysis* s'utilitza per dissenyar unitats de RO/NF. És un programa que estima el rendiment dels elements i els sistemes de membranes.

Un bon disseny de les unitats de RO/NF és molt necessari per aconseguir el màxim rendiment dels sistemes de tractament d'aigües. Molts factors poden afectar la productivitat del sistema. EL programa ROSA està pensat per oferir les recomanacions de disseny per optimitzar aquest rendiment.

El rendiment del sistema d'osmosi inversa o nanofiltració es caracteritza per dos paràmetres: flux del permeat i rebuig de sals, els quals depenen molt de la qualitat de l'aigua d'alimentació, tenint en compte la pressió, la temperatura i la recuperació. L'objectiu de dissenyar un sistema RO/NF per a un cert flux de permeat és minimitzar els costos de pressió d'alimentació i de membrana, així com l'optimització de la qualitat i la recuperació del permeat.

Per dissenyar un sistema de RO/NF es necessita un seguit d'informació com les *dades de l'aigua d'alimentació* (tipus d'aigua, ions, TDS, paràmetres de l'aigua de l'alimentació), *informació sobre l'embrutiment* (recuperació i temperatura) i la *configuració del sistema* (nombre d'etapes o de possibles recirculacions).

3.3. Normalització de dades o *Data Normalization*

Tal com s'ha dit, el rendiment dels sistemes d'osmosi inversa i nanofiltració es veu influenciat per la composició de l'aigua d'alimentació, per la seva pressió, per la temperatura i per la recuperació.

Per diferenciar entre un fenomen normal i un canvi en el rendiment a causa dels problemes d'embrutiment, el flux del permeat mesurat i el pas de sals s'ha de normalitzar.

Normalitzar consisteix en comparar el rendiment actual amb el rendiment donat de referència tenint en compte la influència dels paràmetres d'operació. El rendiment de referència pot ser el rendiment dissenyat o el rendiment mesurat inicialment. La normalització amb el rendiment dissenyat és útil per verificar que la planta dóna el nivell garantit de rendiment. En canvi, amb el rendiment mesurat inicialment, podem veure els canvis de rendiment entre el primer dia i la data actual.

La normalització del funcionament de la planta (o *Plant performance normalization*) és molt recomanada ja que permet una fàcil identificació dels problemes potencials com l'embrutiment o precipitació, quan les dades normalitzades són preses diàriament.

Els valors calculats pel seguiment i la tendència són la normalització del flux del permeat (NPF) i el rebuig normalitzat de sals (NSR):

- NPF mesura la quantitat d'aigua que el permeat està produint. Si NPF disminueix un 10%-15% per sota del nivell de referència, això indica embrutiment de la membrana. Si NPF augmenta, significa que hi ha un dany (químic o mecànic) a la membrana.

- NSR indica el bon funcionament de la membrana en quan al rebuig de sals i, per tant, aquest concepte es pot relacionar amb la qualitat de l'aigua. Si el NSR disminueix, la quantitat de sals que passen a través de la membrana augmenta i, per tant, com a resultat s'obté un permeat de menys qualitat. Aquesta disminució del NSR implica un embrutiment o degradació de la membrana. Es considera que una membrana que opera correctament proporciona entre un 97% i un 99% de rebuig de sals, i per sota de 90% es considera una mala operativitat (*PureTec*).

3.4. Càlculs d'embrutiment (*Fouling Calculations*)

Per tal d'aconseguir una predicció de l'embrutiment inorgànic de la membrana RO, s'han dut a terme un seguit de simulacions sota diferents condicions de procés. S'ha modificat el pH, temperatura, concentració de Sòlids Dissolts Totals (TDS) i percentatge de recuperació.

3.4.1. Embrutiment o scaling per carbonat de calci

El carbonat de calci, CaCO_3 , és un mineral que pot precipitar i ser depositat des de gairebé totes les aigües d'alimentació si hi ha un error en l'addició d'antiincrustant en el sistema o en la injecció d'àcid en el control del pH del sistema, fent així augmentar el pH de l'aigua d'alimentació. Una detecció a temps de la precipitació de CaCO_3 és essencial per prevenir el dany que els cristalls poden causar a les capes de la membrana i, a més, aquestes incrustacions es poden eliminar mitjançant una reducció del pH de l'aigua d'alimentació (pH de 3 a 5 durant 1-2 hores), o bé les incrustacions més gruixudes es poden eliminar amb l'ajuda d'una solució d'àcid cítric.

Per determinar la seva presència, s'ha calculat l'índex de saturació de Langelier (*LSI*), per veure la tendència de l'aigua per precipitar o dissoldre CaCO_3 . Per valors de TDS inferiors a 10,000 ppm es calcula a partir de la següent fórmula: $LSI = pH_c - pH_s$; on $pH_s = pCa + pAlk + "C"$. (S'entén per pH_c el pH del concentrat; pH_s correspon al pH el qual el concentrat és saturat per CaCO_3 ; pCa és funció de la concentració de Ca al concentrat; $pAlk$ és funció de l'alcalinitat i "C" és funció dels sòlids dissolts totals).

Les condicions per controlar les incrustacions de CaCO_3 són:

$LSI < 0$: no s'afegeix cap antiincrustant

$LSI \leq 1$: 20 ppm d'hexametfosfat de sodi es troben en el concentrat

$LSI > 1$: s'afegeixen polimèrics orgànics (agents *antiscaling*) inhibidors d'incrustacions

3.4.2. Embrutiment o scaling per sulfat de calci

El sulfat de calci, CaSO_4 , és un mineral més dur i més difícil d'eliminar que el CaCO_3 . El sulfat pot precipitar quan hi ha un error en el sistema d'alimentació de l'antiincrustant o si hi ha un excés d'alimentació en l'ajustament del pH de l'àcid sulfúric. La detecció immediata de la precipitació del sulfat és important per prevenir el dany que poden causar els cristalls en les capes de la membrana i, per tant, és important prevenir la seva formació ja que són insolubles en gairebé totes les solucions de neteja (*Lenntech*).

Per poder avaluar el grau d'incrustació de CaSO_4 s'han calculat dos paràmetres. El producte iònic del concentrat (IP_c) i el producte de solubilitat (K_{sp}).

IP_c s'ha determinat a partir de la següent equació:
$$\text{IP}_c = \left[(\text{mCa}^{2+}) \left(\frac{1}{1-Y} \right) \right] \left[(\text{mSO}_4^{2-}) \left(\frac{1}{1-Y} \right) \right]$$

On Y correspon al % de rendiment, $(\text{mCa}^{2+})_f$ a la molaritat de Ca^{2+} a l'aigua d'alimentació (mol/L) i $(\text{mSO}_4^{2-})_f$ a la molaritat de SO_4^{2-} a l'aigua d'alimentació (mol/L).

Quan $\text{IP}_c > \text{K}_{sp}$ es produeix incrustació de CaSO_4 .

3.4.3. Embrutiment o scaling de fosfat de calci

La incrustació de fosfat de calci, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, és comuna de les aigües residuals municipals i dels subministraments d'aigües contaminades que poden tenir alts nivells de fosfat. Pot ser generalment eliminat amb netejadors de pH àcid.

Per poder determinar el grau de precipitació del $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ s'ha calculat l'índex d'estabilitat (*Stability Index, SI*), el qual ve determinat pels nivells de calci i fosfat presents, del pH i de la temperatura. I es calcula a partir de la següent fórmula: $SI = \text{pH}_a - \text{pH}_c$, on el pH_a correspon al pH actual de l'aigua; i el pH_c al pH crític calculat a partir de:

$$\text{pH}_c = \frac{11.755 - \log \text{CaH} - \log \text{PO}_4 - 2 \log t}{0.65}$$

On CaH és la duresa del calci expressada en ppm CaCO_3 ; PO_4 és la concentració de fosfat expressat en ppm de PO_4 ; t correspon a la temperatura en °C.

Si el valor resultant de $SI > 0$ es considera que hi ha potencial perquè es dugui a terme la incrustació, en canvi, quan $SI < 0$ es considera que el potencial d'incrustació és baix.

3.4.4. Embrutiment o scaling de sílice

El sílice, (SiO_2), informa de la concentració total de silici (com sílice) sense detallar els compostos en concret. Quan el sílice es troba en forma col·loïdal, es pot eliminar mitjançant RO però pot causar l'embrutiment de la membrana.

S'ha calculat la concentració de sílice per comparar-la amb la concentració de sílice corregida pel pH. Quan $[\text{SiO}_2] > [\text{SiO}_{2\text{corr}}]$ apareixen les incrustacions.

3.5. Neteja de la membrana (*Membrane cleaning*)

La superfície de la membrana d'osmosi inversa és subjecte d'embrutiment degut a precipitat mineral, de matèria biològica, partícules col·loïdals i constituents orgànics insolubles, que es dipositen gradualment a la superfície de la membrana durant l'operació, causant la pèrdua de flux, pèrdua de rebuig de sals, un increment de la pressió diferencial, major conductivitat de l'aigua del producte, una necessitat d'augmentar la pressió d'alimentació per mantenir la producció o una combinació de tots aquests efectes.

El pretractament de l'aigua d'alimentació abans del procés d'osmosi inversa és bàsic per reduir la contaminació de la superfície de la membrana el màxim possible. És necessària una instal·lació

adequada de sistema de pretractament i de selecció de les òptimes condicions d'operació com: la velocitat del flux, la pressió i la ràtio de recuperació del permeat (*Filmtec*).

La neteja pot ser eficaç gràcies a la combinació de l'estabilitat entre el pH i la resistència de la membrana a la temperatura.

Requisits de neteja

És important netejar les membranes RO en una etapa inicial d'embrutiment. Sovint és difícil netejar les membranes extremadament brutes i evitar els danys irreversibles que poden patir durant el procés de neteja. El procés de neteja de membranes és recomanat quan algun dels següents paràmetres canvien entre un 10-15% després de la normalització de dades:

- Un augment de la conductivitat del permeat o del pas de sals.
- Un augment de la pressió en l'aigua d'alimentació.
- Una disminució del flux del permeat (normalitzat).

Si qualsevol dels paràmetres de rendiment es deteriora més del 30%, pot ser impossible recuperar el rendiment de la planta amb pràctiques de neteja (*RO Chemicals*).

Accions i productes químics de neteja

Els cicles de neteja són limitats i no aconsegueixen eliminar totalment l'embrutiment, cal tenir present que la membrana s'haurà de canviar en algun moment. El tipus de neteja depèn del tipus d'embrutiment de la membrana. Alguns dels aspectes que s'han de tenir en compte són: l'agent de neteja, el pH, l'acció mecànica, el temps i la temperatura (*Institute for Sustainable Process Technology*):

- **Agents de neteja.** Els netejadors àcids i els alcalins són els productes químics estàndards de neteja. Els àcids s'utilitzen per eliminar precipitats de tipus inorgànic, mentre que els alcalins es fan servir per eliminar l'embrutiment orgànic i biològic. Degut als diferents tipus d'embrutiment, cal escollir una neteja alcalina com a primera etapa de neteja. Si el sistema RO es veu afectat per embrutiment de tipus col·loïdal, orgànic o biològic i carbonat de calci, serà necessària una neteja de dues etapes: primer neteja alcalina per eliminar efectivament l'embrutiment orgànic, col·loïdal i biològic i després una neteja àcida pel CaCO_3 . Altres agents de neteja poden ser: antiincrustants, biocides i productes químics de pretractament com coagulants i floculants.
- **El pH.** A més d'aplicar la seqüència correcta de neteja, és important seleccionar el pH adequat per a la òptima eliminació de l'embrutiment, ja que sinó el rendiment del sistema disminuirà més ràpid degut a la facilitat de l'embrutiment dipositat sobre la superfície de la membrana. Serà necessari, per tant, un temps entre neteges més curt, que suposarà una vida més curta de la membrana i major costos d'operació i manteniment. Per aquest motiu, es busca una neteja eficaç que permeti un major temps de funcionament de la membrana i els resultats dels costos operatius siguin baixos. Per exemple: el carbonat de calci s'elimina millor mitjançant una neteja amb HCl a pH 1-2, i en canvi, l'embrutiment biològic s'elimina millor amb un pH de 12 (*Filmtec*).

- **L'acció mecànica.** En general, en els sistemes de membrana consisteix en el flux creuat d'alta velocitat, en combinació amb una baixa pressió transmembrana.
Una alternativa de neteja de membranes pot ser a partir del *permeate suck-back* sol o combinat amb un *feed-side flush*. Aquest procés pot proporcionar un efecte beneficiós de neteja, ja que si es desconnecta la bomba d'alta pressió, apareix osmosi natural en direcció oposada que farà que la membrana es netegi (*DOW Filmtec*).
- **El temps i la temperatura.** Una temperatura elevada representa un avantatge pel procés de neteja, ja que les incrustacions es dissolen més fàcilment. Pel que fa a la durada del procés, quan més temps dura, més eficaç podrà ser la neteja. Però cal tenir present que, el temps de neteja redueix el temps de producció, i per tant, ha de ser limitat, a més que els productes de neteja afavoreixen al desgast de la membrana. Per exemple: pel clor existeix un nombre limitat d'hores en que una membrana pot estar exposada a una certa concentració de clor abans que es vegin afectades les seves propietats (*Institute for Sustainable Process Technology*).

3.6. Control de l'embrutiment (*Fouling Control*)

L'embrutiment de la membrana és la causa principal de la disminució del flux de permeat i de la pèrdua de qualitat del producte en els sistemes d'osmosi inversa. Per aquest motiu, és important dissenyar un control d'embrutiment per tal d'optimitzar el funcionament i les operacions de la membrana.

El control de l'embrutiment implica un pretractament de l'aigua d'alimentació per tal de minimitzar-lo, així com la neteja regular per examinar l'embrutiment que encara s'hi produeix. Les primeres unitats de la planta es veuen afectades per l'embrutiment de partícules (llims), bacteris i matèria orgànica, mentre que les últimes unitats es veuen més afectades per les incrustacions, ja que l'aigua d'alimentació està més concentrada (*Lenntech*).

Una estratègia per reduir l'embrutiment a les membranes és canviar les propietats de l'aigua d'alimentació, per exemple, a partir de la coagulació; és un mètode de pretractament per a l'eliminació de matèria orgànica natural (NOM) de les aigües superficials. Consisteix en desestabilitzar les partícules col·loïdals causades per l'addició d'un reactiu químic (coagulant) abans de la filtració, el qual neutralitzant les seves càrregues electrostàtiques fa que les partícules tendeixin a unir-se.

Amb aquest mètode s'aconsegueix una neteja hidràulica eficaç, ja que la superfície interna de la membrana està més ben protegida de les incrustacions, una millora de la qualitat del permeat degut a l'eliminació de la NOM i una disminució de la terbolesa (*Institute for Sustainable Process Technology*).

3.7. Anàlisis al laboratori

3.7.1. Conductivitat

La conductivitat és una mesura de la capacitat de l'aigua per transmetre l'electricitat degut a la presència d'ions dissolts. S'ha mesurat amb un conductímetre Crison Basic 30⁺. És un mètode per determinar el nivell d'ions en una aigua però sense especificar quins ions són. També es pot

mesurar aplicant un factor de conversió tenint en compte el total de sòlids dissolts. S'expressa en microSiemens/cm. (*Hydranautics, RO Water Chemistry*).

3.7.2. pH

El pH de l'aigua d'alimentació mesura l'acidesa o basicitat. És un mètode per expressar la concentració d'ions d'hidrogen. És important per definir els nivells d'equilibri d'alcalinitat de diòxid de carboni, bicarbonat, carbonat i ions hidròxids. El pH del concentrat és més alt que el de l'aigua d'alimentació degut a la major concentració de bicarbonats o carbonats i a la concentració d'ions de diòxid de carboni. Utilitzant àcid clorhídric o sulfúric permet ajustar el pH de l'aigua d'alimentació. La reducció del pH afectarà el potencial de precipitació del carbonat de calci, la solubilitat i l'embrutiment de sílice, alumini, matèria orgànica i olis, així com al rebuig d'ions (*Hydranautics, RO Water Chemistry*). S'ha mesurat amb un pH-metre Crison Basic 20⁺.

3.7.3. Anions

Els nitrats (NO_3^-), els nitrits (NO_2^-) i els fosfats (PO_4^{3-}), principals anions inorgànics responsables de l'eutrofització, es van determinar a partir de la cromatografia iònica (Dionex DX-120 i Dionex DX-500). El procediment seguit ha estat:

- Filtració de 6 ml de mostres d'afluent i efluents en filtres de 0.2 μm .
- Introducció de 2-3 ml de les mostres al cromatògraf iònic. Els anions es separen i es mesuren a partir d'un sistema compost per una columna de guarda, una columna analítica, un dispositiu supressor i un detector de conductivitat. (*US EPA, 1997; mètode 300.0*)

3.7.4. Autòpsia de membrana

L'objectiu principal de les autòpsies de membrana és identificar i localitzar el problema causant de l'embrutiment. En determinades condicions d'operació és habitual que la superfície de la membrana s'embruti, provocant una disminució del rebuig de sals, un canvi en les característiques de producció del permeat i un augment de la pressió diferencial. També pot donar-se el cas que augmenti el cabal del permeat i el pas de sals, degut a la oxidació o el desgast de la membrana.

Les autòpsies destructives de membranes poden donar una idea del procés d'embrutiment. Engloben un estudi exhaustiu de la superfície de la membrana i de l'espaiador, un anàlisi químic i microbiològic del dipòsit, un estudi amb un microscopi òptic, un assaig de microscòpia electrònica de rastreig (SEM) per estudiar la composició atòmica del rebuig de la superfície de la membrana, un anàlisi per espectroscòpia infraroja, i un estudi en cèl·lula de flux de membrana plana per caracteritzar el rendiment de la membrana i proposar protocols de neteja (*Aumatell et al., 2010*).

El procediment a seguir al realitzar una autòpsia destructiva de membrana és:

1. Assegurar la membrana a la taula d'autòpsies
2. Prendre mostres de l'entrada d'alimentació.
3. Inspecció visual

4. Extreure la carcassa exterior
5. Desdoblament de les capes de la membrana
6. Registre de l'espaiador d'alimentació
7. Presa de mostres per els anàlisis

3.7.5. Silt Density Index (SDI_{15})

Els sòlids en suspensió i la matèria col·loïdal de l'aigua d'alimentació són un dels principals problemes en els sistemes d'osmosi inversa. Tot i que la majoria de sistemes tenen un previ tractament, aquestes fines partícules són responsables de l'embrutiment de les membranes d'osmosi inversa (*Water Treatment Guide*). El test SDI és útil per predir i prevenir l'embrutiment de partícules a la superfície de la membrana. És un mètode acceptat per a la estimació de la velocitat a la qual els col·loïdes i les partícules produiran embrutiment en els sistemes de purificació d'aigües, especialment l'osmosi inversa o membranes de nanofiltració. Mesura el temps necessari per filtrar un nivell fixat d'aigua que passa a través d'un filtre de $0.45 \mu\text{m}$ de porus, a pressió constant de 2 bars. La diferència entre el temps inicial i el temps de la segona mesura (normalment 15 minuts), representa el valor de SDI.

Equipament: vàlvula de bola, regulador de pressió, *Millipore Filter Pad Holder* amb filtres de $0.45 \mu\text{m}$, pinces, proveta de 500 ml i cronòmetre.

Càlculs:

1. Calcular la relació $R = t_1/t_{15}$

$$R = \frac{t_1}{t_{15}} = \frac{0,817 \text{ min}}{1,03 \text{ min}} = 0,79$$

2. Estimar % pressió a partir de: $\%P_{30} = (1-R)*100$

$$P = (1 - R) * 100 = (1 - 0,79) * 100 = 21\%$$

3. Determinar SDI, a partir de la següent equació:

$$SDI = \frac{P (\%)}{\text{temps transcorregut (min)}}$$

$$SDI = \frac{21\%}{15 \text{ min}} = 1,4$$

El valor de SDI dona un seguit d'indicacions per la osmosi inversa: SDI <1: varis anys sense embrutiment de tipus col·loïdal; SDI <3: varis mesos entre la neteja; SDI 3-5: embrutiment per partícules, neteja freqüent; SDI >5: es necessita pretractament addicional. Un SDI <5 es considera acceptable pels sistemes d'osmosi inversa. Significa que a valors inferiors a 5 les membranes s'embruten a velocitats molt baixes (*Water Treatment Guide*).

4. Resultats i discussió

4.1. Caracterització de la qualitat de l'aigua d'alimentació de NF

L'aigua d'alimentació que es bomba a la membrana de NF afecta en gran mesura al tipus i a la gravetat de les incrustacions en la superfície de la membrana de NF. La qualitat d'aquesta aigua d'alimentació en termes de composició orgànica i inorgànica depèn de la qualitat de l'aigua afluent a la planta de tractament d'aigües residuals, així com el rendiment del sistema del MBR. La *Taula 1* mostra una mitjana de l'aigua d'alimentació (o qualitat de l'efluent MBR), que són les dades utilitzades en els càlculs d'embrutiment.

Taula 1. Qualitat mitjana de l'aigua d'alimentació.

DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	20,1
TOC (mg C L ⁻¹)	12,3
BOD 5 (mg O ₂ L ⁻¹)	7,9
TKN (mg N L ⁻¹)	20,3
NH ₄ ⁺ (mg N L ⁻¹)	1,53
pH	7,1
Na ⁺ (mg L ⁻¹)	115,82
K ⁺ (mg L ⁻¹)	28,74
Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	68,15
Mg ²⁺ (mg L ⁻¹)	9,55
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	188,65
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	5,0
PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	7,24
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	132,01
TDS (mg L ⁻¹)	662,58
SDI	< 2

Existeixen uns límits per als anteriors paràmetres de qualitat de l'aigua d'alimentació; es recomana respectar-los per assegurar una operació satisfactòria del sistema, sinó serà necessària una neteja més freqüent del sistema. Comparant els resultats obtinguts amb els valors de referència del *Filmtec Manual* s'observa com la DQO i el TOC sobrepassen el límit, ja que el valors màxims són de 10 mg/L i 3 mg/L respectivament. Per tant, suposa l'existència d'embrutiment orgànic sobre la membrana. El valor de SDI és molt inferior al valor màxim recomanat (veure secció 3.7.5), per tant, en aquest cas, l'embrutiment per partícules i col·loides no suposen cap problema d'embrutiment per la membrana.

La coagulació o floculació seguida d'un procés de filtració, podria ser útil per reduir el contingut de matèria orgànica dissolta en l'aigua, i així aconseguir reduir l'embrutiment orgànic de la membrana que, com es veurà en el següent apartat, ha sigut una de les principals causes d'embrutiment de la membrana segons l'autòpsia.

4.2. Autòpsia de la membrana

Membrana: DOW Filmtec NF90-4040.

Els resultats de les inspeccions visuals han estat els següents (Figura 6):

- La carcassa exterior de la membrana no presenta cap defecte apreciable.
- El costat d'alimentació de la membrana no presenta dipòstis.
- L'espaiat d'alimentació té una petita coloració, tot i que no és gaire apreciable.
- Es pot comprovar la diferència d'embrutiment de cada costat de la membrana.

A partir de les tècniques d'anàlisi elemental, s'han obtingut els següents resultats:

- Elements predominants al costat d'alimentació: C (en vermell)
- Elements predominants al costat del concentrat: Ca (en blau), P (en verd) i C (en vermell).

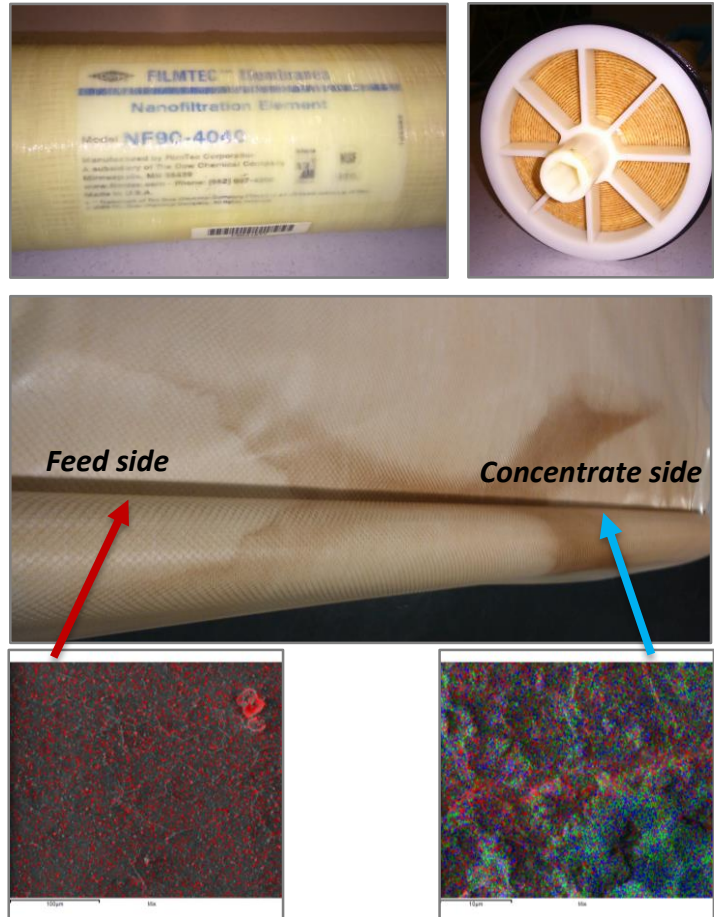


Figura 6. Resultats obtinguts de l'autòpsia de la membrana. Corresponen a la inspecció visual de la carcassa exterior i de l'interior de la membrana, respectivament. I finalment, hi ha les imatges obtingudes a partir de les anàlisis elementals de cadascun dels dos costats de la membrana. (Font: LEQUiA)

La Figura 7 confirma els resultats comentats anteriorment, on es mostra que, al costat d'alimentació els elements que més s'han trobat són: C, O, S respectivament. L'embrutiment que hi predomina és de tipus orgànic. En el concentrat, els elements predominants són O, Ca, C, P. I l'embrutiment és de tipus inorgànic causat per incrustacions de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ i CaCO_3 . Hi ha àrees amb embrutiment orgànic. L'embrutiment localitzat és principalment de tipus inorgànic.

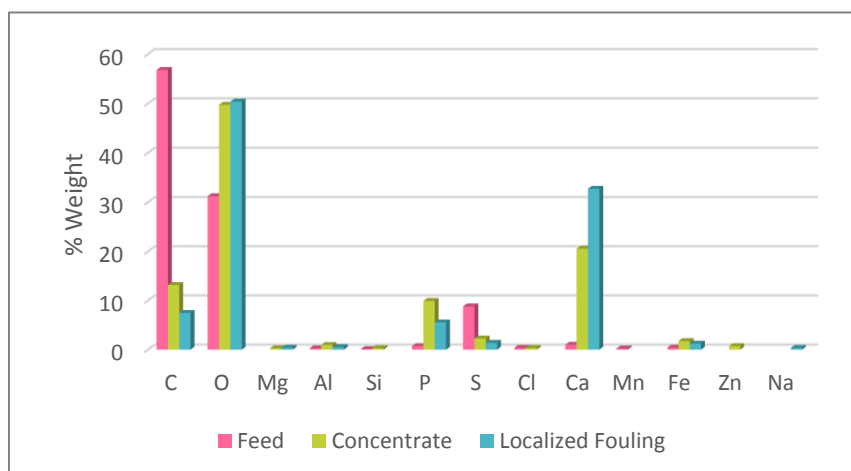


Figura 7. Gràfic on es mostren els principals compostos que produeixen l'embrutiment de la membrana. (Font: LEQUiA)

4.3. Impacte de les condicions del procés en l'embrutiment de membrana, qualitat de l'aigua i energia.

L'*scaling* en una membrana RO pot aparèixer quan les sals poc solubles es concentren en un element més enllà del seu límit de solubilitat, produint l'embrutiment de les membranes.

La precipitació de sals dissoltes pot reduir-se mantenint la seva concentració en el cabal del concentrat per sota del límit de solubilitat, a partir de la reducció de la recuperació del sistema, un augment de la temperatura i variant el pH. Per tal de determinar aquestes condicions òptimes, s'han realitzat simulacions sota diferents condicions de procés.

Embrutiment de carbonat de calci (Calcium carbonate scaling)

A la *Figura 8* que es mostra a continuació, s'observa com en condicions de pH constant amb valor 7.1, l'índex de saturació de Langelier (LSI) incrementa a mesura que augmenta la temperatura i la recuperació del sistema. Per tant, quan la temperatura és de 25°C serà necessari una addició d'inhibidors orgànics polimèrics per reduir les incrustacions a partir d'una recuperació del sistema del 80%, o una reducció del pH de l'afluent addicionant àcid com es pot veure a la *Figura 9*, on es mostra que si es redueix el pH també és redueix LSI. En canvi, a menor temperatura es podrà treballar a major recuperació.

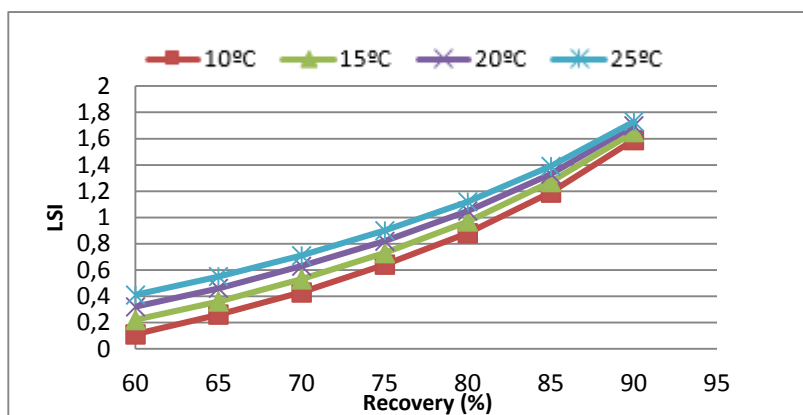


Figura 8. Gràfic que mostra com el LSI canvia amb la recuperació per diferents temperatures de l'aigua d'alimentació.

D'altra banda, quan la recuperació del sistema és manté constant ($y=75\%$), com s'observa a la *Figura 9*, el potencial de precipitació augmenta amb el pH i la temperatura, per tant, a temperatura 10°C no serà necessari addicionar-hi cap inhibidor fins que el pH sigui de 7.6, en canvi, si la temperatura és de 25°C a 7.3 ja s'hi haurà d'addicionar un àcid. Així doncs, a major pH i temperatura hi haurà més probabilitat de que aquesta sal precipiti.

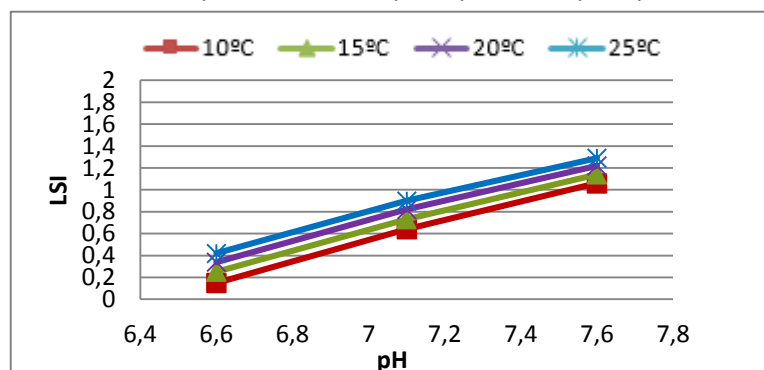


Figura 9. Gràfic que mostra com el LSI augmenta amb el pH per diferents temperatures de l'aigua d'alimentació.

Embrutiment per sulfat de calci (Calcium sulfate scaling)

En el cas del sulfat de calci, la temperatura i el pH no afecten al potencial de precipitació, per això a la *Figura 10* que es mostra a continuació no s'han tingut en compte. El que sí que afecta és la concentració de Ca, ja que quan més gran sigui aquesta concentració, hi haurà *scaling* a menor recuperació. Així doncs, a partir del gràfic s'observa que quan [Ca] és de 50 ppm no es produeix cap incrustació a cap % de recuperació, i no és fins a 125 ppm quan comença a precipitar ja que $IPc > Ksp$.

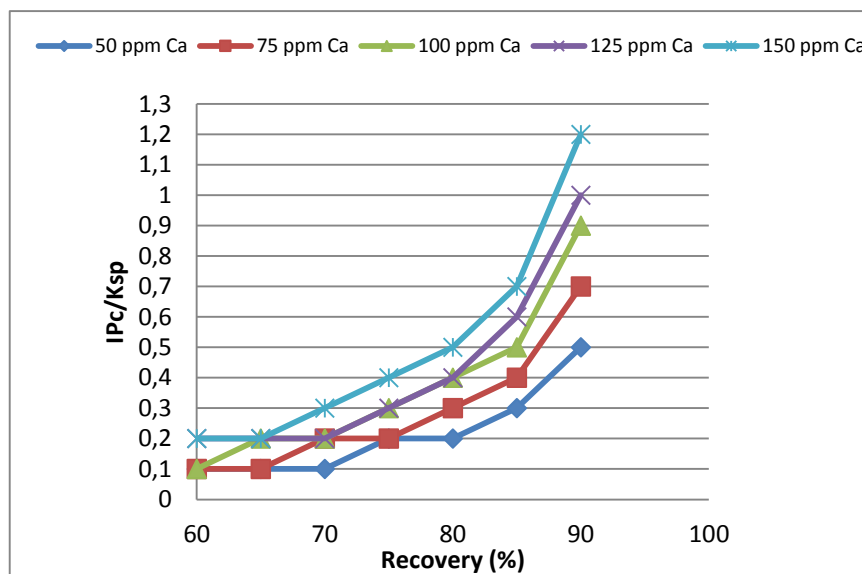


Figura 10. Gràfic que mostra com la relació entre el producte iònic del concentrat i el producte de solubilitat augmenta amb la recuperació i les diferents concentracions de Ca a l'aigua d'alimentació.

Tenint en consideració els valors de la *Taula 2*, on la mitjana és de 68.83 ppm, es dedueix que a la membrana no hi haurà incrustacions de $CaSO_4$.

Taula 2. Valors de la concentració de Ca de l'aigua d'alimentació de Quart.

	[Ca] (mg/L) Quart
Min	63,12
Max	82,86
Average	68,83

Embrutiment per sílice (Silica scaling)

En relació a les incrustacions de sílice, aquestes es produiran quan la $[SiO_2]$ sigui més gran que $[SiO_2]$ corregida a partir del pH. Hi ha més probabilitat que precipiti quan major és la concentració, però a menor temperatura. Per exemple, si $[SiO_2]$ és de 15 ppm a una temperatura de 10°C (*Figura 11a*) precipitarà quan la recuperació sigui d'un 80%, però a una temperatura de 25°C (*Figura 11b*) ho farà a una major recuperació. Per una mateixa concentració, la ràtio entre $[SiO_2]$ i $[SiO_2]$ corregida, incrementa amb la recuperació (y) degut al factor de concentració: $1/1-y$.

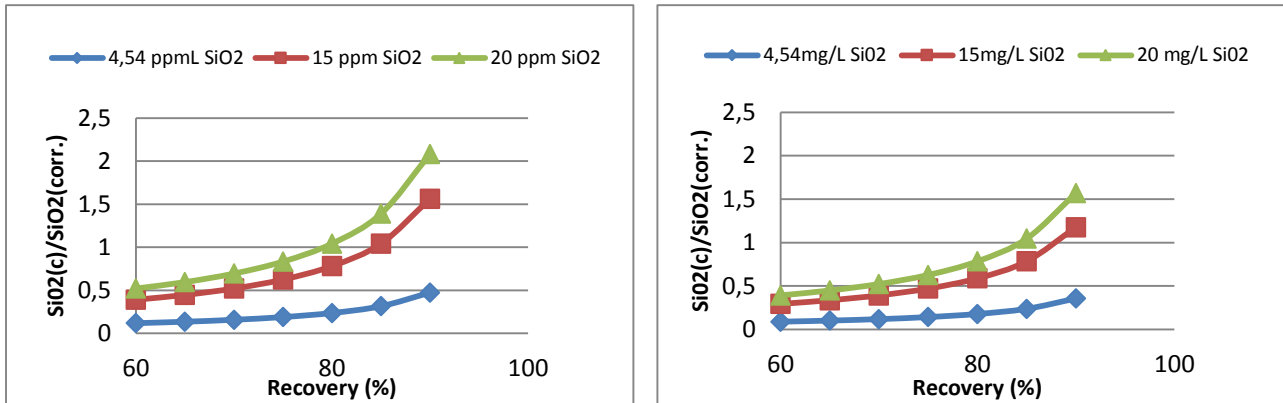


Figura 11. Gràfics que mostren la relació entre la $[SiO_2]$ amb la recuperació del sistema i diferents concentracions de sílica a l'aigua d'alimentació. **Figura 11a.** Per una temperatura constant de $10^\circ C$; **Figura 11b.** Per una temperatura constant de $25^\circ C$.

Embrutiment per fosfat de calci (Calcium phosphate scaling)

En darrer lloc, s'ha estimat el potencial d'incrustació del fosfat de calci a partir de l'índex d'estabilitat (SI) que té en compte els nivells de calci i de fosfat presents, el pH (actual de l'aigua d'alimentació i el crític calculat) i la temperatura. Quan $SI > 0$ hi haurà potencial suficient per produir incrustacions. Com s'observa a la **Figura 12** hi ha més possibilitat d'*scaling* a mesura que augmenta la temperatura, el % de recuperació, i les concentracions tant de Ca com de PO_4 .

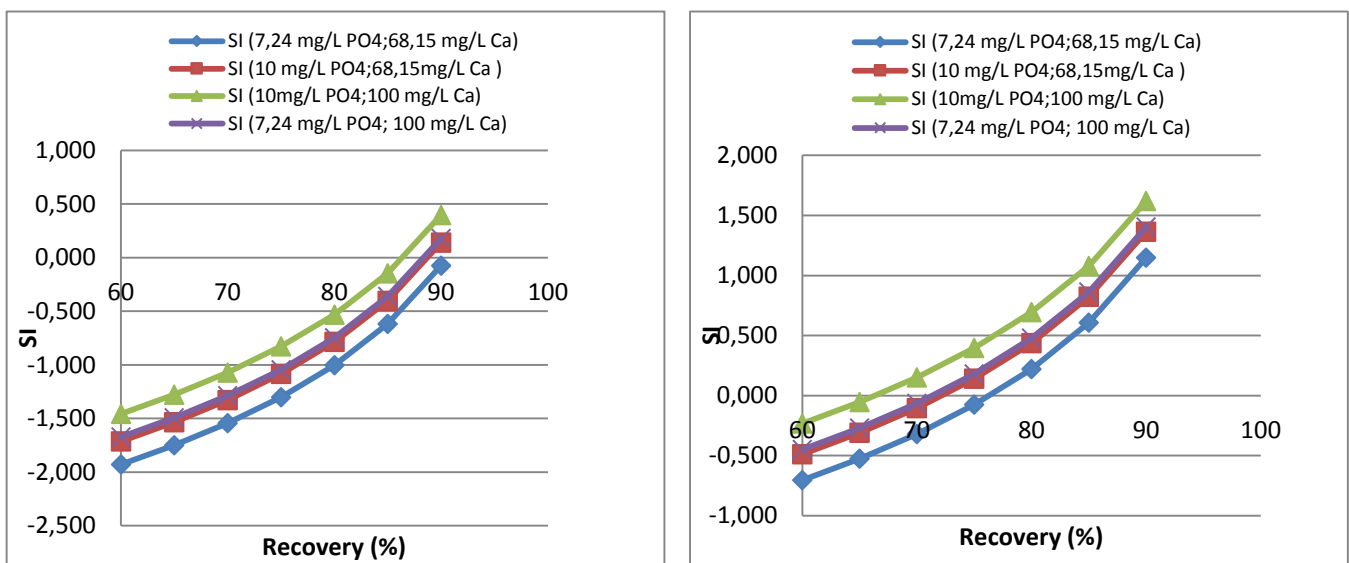


Figura 12. Gràfics que mostren la relació entre l'índex d'estabilitat amb la recuperació del sistema i diferents concentracions de fosfat de calci a l'aigua d'alimentació. **Figura 12 a.** Per una temperatura de $10^\circ C$; **Figura 12 b.** Per una temperatura de $25^\circ C$.

Considerant els valors de la **Taula 3**, a una temperatura de $10^\circ C$ el $Ca_3(PO_4)_2$ no precipitarà, però a $25^\circ C$ hi haurà incrustacions a partir d'una recuperació del 75%.

Taula 3. Valors de la concentració de Ca i de PO_4 de l'aigua d'alimentació de Quart.

	[Ca] (mg/L) Quart	[PO ₄] (mg/L) Quart
Min	63,12	3,57
Max	82,86	8,00
Average	68,83	5,83

4.3.1. Impacte de les condicions del procés en la qualitat de l'aigua.

Com s'observa a la *Figura 13*, per una mateixa recuperació, la [TDS] del permeat incrementa amb la temperatura. Una major temperatura implica més TDS en el permeat. Així, per a una determinada temperatura, els TDS del permeat incrementen amb la recuperació. Tanmateix, quan la recuperació és constant, la [TDS], la temperatura i la permeabilitat incrementen. Aquest factor pot venir explicat per la polarització per concentració (veure secció 1.4.9).

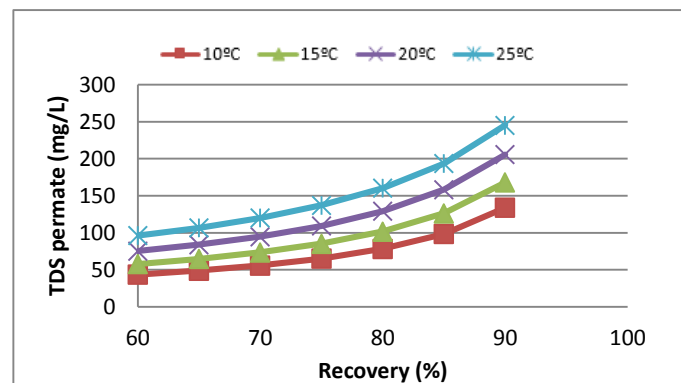


Figura 13. Gràfic que mostra la relació entre la concentració de TDS del permeat i la recuperació del sistema a diferents temperatures de l'aigua d'alimentació.

D'acord amb la *Water Health Organization (WHO)*, l'aigua amb una concentració de TDS inferior als 1000 ppm és apte per al consum humà, però és preferible estar per sota dels 500 ppm per tal de reduir les incrustacions en canonades, escalfadors d'aigua, calderes o en altres electrodomèstics. Degut als TDS de l'aigua d'alimentació de Quart, l'efluent sempre en tindrà menys de la meitat del límit de WHO de 500 ppm.

La directiva d'aigua potable de la UE no dona cap límit pels TDS, però dona valors de conductivitat (<2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$) i de components inorgànics específics com l'amoni (<0.5 mg/L), clorur (<250 mg/L), sulfat (<250 mg/L), sodi (<200 mg/L), entre d'altres. L'aigua de l'efluent és inferior aquests límits.

4.3.2. Impacte de les condicions del procés en l'energia.

A continuació a la *Figura 14*, l'energia específica té tendència a incrementar quan la recuperació és superior a 60%. La temperatura també és important perquè permet determinar quin és el millor % de recuperació del sistema, ja que si la temperatura incrementa, l'energia específica necessària és inferior que a temperatures més baixes. Per exemple, quan $y=70\%$, el resultat d'energia específica a 10°C és superior a la necessària a 25°C. En general, amb aquesta recuperació (70%), l'energia específica necessària és inferior que amb una $y=85\%$. D'altra banda, quan la recuperació és de 30% el sistema necessita més energia que amb una recuperació del 50%.

Aquests augments i disminucions d'energia específica amb la recuperació quan la temperatura canvia poden venir explicats per la pressió d'alimentació.

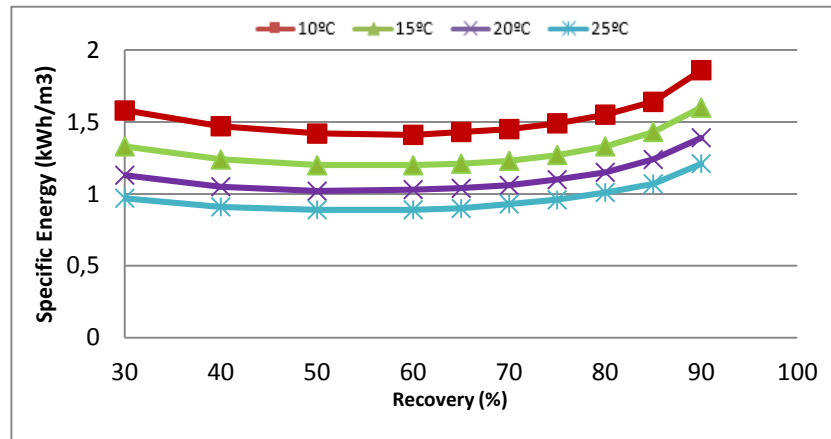


Figura 14. Gràfic que mostra la tendència de l'energia específica amb la recuperació del sistema a diferents temperatures de l'aigua d'alimentació.

Seguidament a la *Figura 15* es presenten els resultats obtinguts variant la concentració dels sòlids totals dissolts (TDS), mantenint la recuperació constant a 75% i el pH a 7.1. Un increment de la concentració de TDS implica un augment de la pressió d'alimentació, degut a que quan més sòlids dissolts hi hagi serà necessària més pressió per poder fer passar l'aigua a través de la membrana. Aquest paràmetre també depèn de la temperatura, a 10°C es necessita més pressió que a 25°C, ja que els TDS estaran més dissolts a major temperatura.

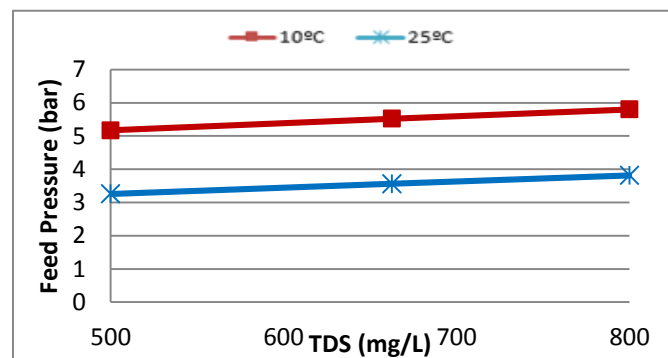


Figura 15. Gràfic que mostra la relació entre la pressió d'alimentació i les diferents concentracions de sòlids totals dissolts a diferent temperatura.

4.3.3. Control de l'embrutiment de la membrana RO.

Recuperació:

Un augment del percentatge de recuperació, mantenint la pressió de l'aigua d'alimentació constant, implica un augment de la concentració de les sals de l'aigua d'alimentació, així com l'augment de la pressió osmòtica natural fins arribar a la pressió d'alimentació aplicada. Aquest fet pot afectar el procés d'osmosi inversa.

Quan la recuperació de la membrana és propera al 14% apareixen les advertències de disseny ja que s'ha superat l'element màxim de recuperació. Si s'incrementa el cabal de recirculació s'obté un descens de la recuperació de la membrana. Així, l'energia específica augmenta perquè hi ha més cabal d'alimentació i la seva pressió augmenta.

El percentatge de recuperació màxim és possible en qualsevol sistema de RO que en general depèn de la concentració de sals presents en l'aigua d'alimentació i la seva tendència a precipitar sobre la superfície de la membrana. Les sals poc solubles més comunes que tendeixen a precipitar sobre la membrana són el carbonat calci, el sulfat de calci i el sílice.

Temperatura:

Normalment el funcionament òptim es produeix a una temperatura entre els 24°C i els 27°C, encara que aquestes temperatures poden ser perjudicials en cas de contaminació biològica. Si la temperatura es manté constant, es manté la productivitat. Quan augmenta la temperatura, també ho fa el cabal (degut a la viscositat de l'aigua amb la temperatura i per tant la seva difusió és més gran a través de la membrana). També té lloc un descens del rebuig de sals, que es deu a un efecte dilatador de l'aigua a la membrana i/o a un increment de la solubilitat de la sal a la membrana.

Sòlids Totals Dissolts (TDS):

A la *Taula 4* hi ha resumit la probabilitat d'embrutiment quan es varia la concentració de TDS en funció de la recuperació del sistema i la temperatura. S'observa com a alts % de recuperació i a altes temperatures hi haurà més incrustacions.

Taula 4. Per les simulacions de TDS 500; 662; 800 ppm (pH constant de 7.1)

	Temperature (°C)	
	10	25
60	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential
65	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential
70	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential
75	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential CaCO ₃ scaling (TDS=800ppm)
80	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential
85	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential	High Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential (TDS ≥ 500ppm)
90	CaSO ₄ fouling (TDS ≥ 500ppm)	CaSO ₄ fouling High Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential (TDS ≥ 500ppm)

4.4. Estratègies per controlar l'embrutiment de la membrana.

A partir del model s'han obtingut els resultats de la *Taula 5* en relació al pH i al % de recuperació. Per aquest cas, les simulacions s'han fet sota diferents condicions de pH (6.6, 7.1 i 7.6), de recuperació (de 60% fins al 90%) i de temperatura (de 10°C a 25°C).

Taula 5. Resultats obtinguts de les simulacions de pH de 6.6; 7.1; 7.6 (TDS constant de 662 ppm).

Recovery (%)	pH		
	6,6	7,1	7,6
60	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential
65	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential
70	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential
75	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential
80	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential
85	High Ca₃(PO₄)₂ scaling potential (T=25°C)	High Ca₃(PO₄)₂ scaling potential (T=25°C)	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential
90	High Ca₃(PO₄)₂ scaling potential (T≥20°C)	High Ca₃(PO₄)₂ scaling potential (T≥20°C)	Low Ca ₃ (PO ₄) ₂ scaling potential

Sota aquestes condicions, apareixeran incrustacions de CaCO₃ a la membrana quan el pH de l'aigua d'alimentació sigui superior al 7.1, i a mesura que augmentem la recuperació trobarem incrustacions a menor temperatura. No hi haurà embrutiment per CaSO₄ ni SiO₂. I l'embrutiment per Ca₃(PO₄)₂ no apareix fins a percentatges del 85% de recuperació i a 25°C de temperatura.

Els problemes relacionats amb l'*scaling* són degut a les principals sals que s'enumeren a continuació en ordre descendent: CaCO₃ > CaSO₄ > SiO₂ > Ca₃(PO₄)₂. De manera que els més freqüents són deguts al CaCO₃, ja que tendeix a precipitar ràpidament quan supera el seu límit de solubilitat. Es pot prevenir aquesta incrustació mitjançant l'addició d'un àcid, un inhibidor, fent una neteja preventiva o disminuint el rendiment del sistema. Per prevenir els problemes del precipitat de CaSO₄ es poden fer servir les mateixes solucions que en el cas anterior, excepte l'addició d'àcid, ja que augmenta la probabilitat de que el sulfat precipiti.

Una de les solucions als problemes d'incrustació del CaCO₃ és a partir de l'addició de sals. La solubilitat del CaCO₃ depèn del pH, com es mostra a continuació: CaCO₃ + H⁺ ↔ Ca²⁺ + HCO₃⁻. Per tal d'evitar les incrustacions de CaCO₃, el pH del concentrat ha de ser menor que el pH de saturació (pH en el qual l'aigua està en equilibri amb el CaCO₃). L'àcid utilitzat per fer disminuir el pH és clorhídric degut a l'alt potencial de precipitació d'aquestes sals.

A la *Taula 6* es mostra les opcions de pretractament més efectives quan hi ha risc d'incrustacions i embrutiment a la superfície de la membrana.

Taula 6. Opcions de pretractament per les incrustacions i l'embrutiment

Tipus d'incrustacions	CaCO ₃	CaSO ₄	SiO ₂	Matèria orgànica
Pretractament	- Addició d'àcids - Antiincrustant inhibidor d'incrustacions - Suavitant amb IX	- Antiincrustant inhibidor d'incrustacions - Suavitant amb IX	- Antiincrustant inhibidor d'incrustacions - Micro/Ultrafiltració	- Coagulació-floculació - Micro/Ultrafiltració - Suavitant amb IX

4.5. Monitorització en línia de l'embrutiment de la membrana.

S'ha realitzat la normalització de dades per eliminar la influència de la temperatura i la conductivitat que causen canvis en el flux del permeat i rebuig de sals; d'aquesta manera es pot veure com la membrana és subjecte d'embrutiment.

Els valors de temperatura i conductivitat elèctrica (E_c) varien a mesura que la membrana treballa, i a més la pressió d'alimentació també varia durant aquest temps per mantenir el flux constant. Bàsicament, la *Figura 16a*, mostra que la temperatura i l' E_c , mesurada com a Sòlids Totals Dissolts (TDS), canvien constantment. Aquests paràmetres fan variar la permeabilitat. La planta pilot opera a un cabal constant de permeat (135 L/h) perquè a causa de les variacions de temperatura i conductivitat elèctrica, la pressió d'alimentació (*Figura 16b*) també canvia contínuament per tal de mantenir aquest cabal de permeat constant (o un flux constant de permeat).

A partir dels resultats, és difícil apreciar si la pressió d'alimentació incrementa a causa dels canvis de temperatura i d' E_c , o a causa de l'embrutiment de la membrana. Com que els experiments s'han realitzat durant un període de temps curt, s'assumeix que els canvis de pressió en l'aigua d'alimentació són conseqüència de la temperatura i la conductivitat elèctrica.

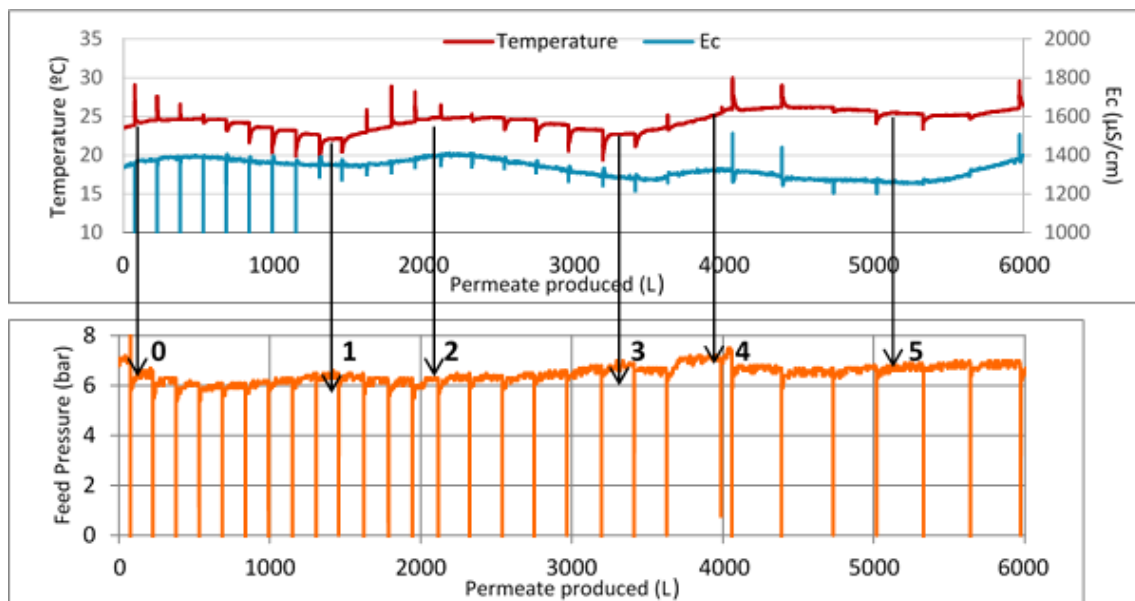


Figura 16a. Variacions de temperatura i conductivitat al llarg de l'operació de la membrana. **Figura 16b.** Comportament de la pressió d'alimentació al llarg de l'operació de la membrana.

En el punt 1 representat a la *Figura 16*, s'observa un petit increment de la pressió d'alimentació degut al descens de la temperatura. Punt 2, la temperatura d'alimentació incrementa fent la membrana més permeable, però alhora hi ha un petit pic en la conductivitat elèctrica (TDS) i la pressió d'alimentació és manté bastant estable. Al punt 3, hi ha un pic en la pressió d'alimentació degut probablement a una lleugera disminució de la temperatura. Punt 4: augment de la pressió d'alimentació a causa de l'augment de la E_c d'alimentació. Punt 5: lent augment de la pressió d'alimentació, degut al lent increment de la salinitat (TDS). I finalment, el punt 0 on abans d'aquest període de prova hi havia un període elevat d'embrutiment.

D'altra banda, a la *Figura 17* s'observa l'estabilitat del flux del permeat normalitzat degut a la pressió d'alimentació. Però també s'observen algunes disminucions degut a la disminució de la permeabilitat de la membrana i per tant, apareix més embrutiment a la superfície de la membrana.

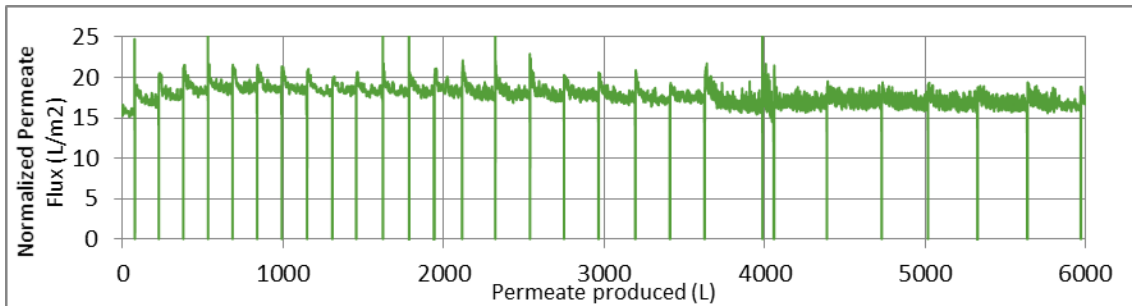


Figura 17. Gràfic que mostra la tendència del flux del permeat un cop normalitzat a mesura que va passant aigua a través de la membrana.

La *Figura 18* mostra els resultats obtinguts a partir de la normalització de dades del pas de sals. Si ho comparem amb la temperatura, s'observa la mateixa tendència, el % de pas de sals incrementa quan augmenta la temperatura de l'aigua d'alimentació.

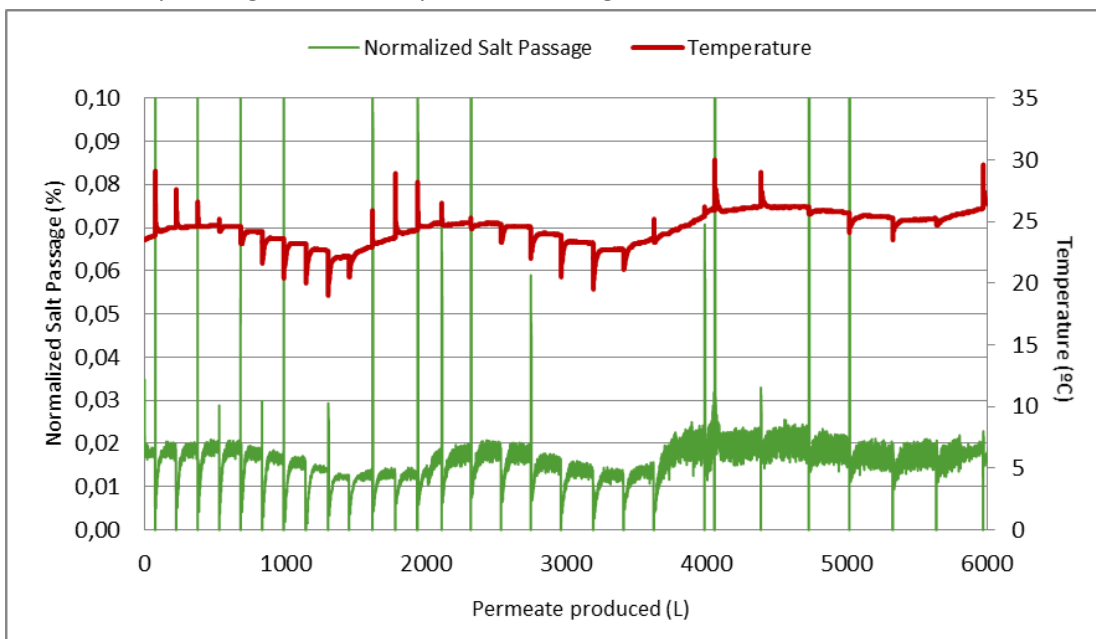


Figura 18. Gràfic que mostra el pas de sals (%) a través de la membrana i la seva relació amb la temperatura .

5. Conclusions

This project provides an understanding of how the composition of the RO influent water (MBR effluent) affects membrane fouling in terms of inorganic contaminants, temperature and pH and the NF system recovery. The following are the main conclusions from the work:

1. The characterisation of the NF feedwater quality in terms of main inorganic compounds, organic compounds and particulate and colloidal matter in terms of SDI, demonstrated that organic fouling is clearly a problem on the membrane's surface, but this was not the subject of this work and it should be further investigated.
2. Main foulants shown by the membrane autopsy are C, O, Ca, P and S. These are the same that were identified by means of the ROSA modelling. Furthermore, we see that the main specific compounds which are a problem are CaCO_3 and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
3. The fouling of membrane surface can be detected from a decrease in performance, in the permeate flow and/or an increase of the salts passage. In addition, a side effect can also be an increase of pressure drop between feed and concentrate. The flow of permeate will decrease if the temperature of the feedwater also decreases, but this is normal and does not indicate that there is fouling on the membrane. The main conclusions from the modelling are that the membrane gets fouled when the pH is 6.6, the temperature 25°C and the recovery is 85%. 60% is the recovery with lowest specific energy. And finally, permeate TDS increases when the recovery increases.
4. The most frequent scaling is due to CaCO_3 , because it tends to precipitate quickly when exceeding its limit of solubility. The acid should be applied when there is only a fouling of CaCO_3 , because acids typically react with silica, organic compounds (as humic acids) and with biofilms that are presents on the surface of the membrane and which can cause a decrease of the membrane performance. Limiting recovery at certain temperature and feed conductivity can also control fouling.
5. Pilot plant is operated at constant permeate flow; because of the changing temperature and electrical conductivity, the feed pressure changes continuously to maintain the constant permeate flow. It's hard to see whether the feed pressure is increasing because of the changes in temperature and electrical conductivity or because of the membrane getting fouled. Normalization helps to see the effects of fouling without the effects of changing temperature and feedwater salinity, but it is clear that the normalized salt passage is very dependent on feedwater temperature.

6. Referències

Articles

- Aumatell, J., Adroer, N., Vidal, D., Bertran, E., & Adiquímica, S. A. (2010). Procedimientos de limpieza de membranas de OI con ensuciamiento por biopelícula , materia orgánica y material de origen coloidal, 53–57.
- Bartels, C. R., Wilf, M., Andes, K., & Long, J. (2005). Design considerations for wastewater treatment by reverse osmosis. *Water Science and Technology : A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 51(6-7), 473–482.
- Delgado, S., Villarroel, R., González, E., & Morales, M. (2010). Aerobic Membrane Bioreactor for Wastewater Treatment – Performance Under Substrate-Limited Conditions, 265-288.
- Dialynas, E., & Diamadopoulos, E. (2009). Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater. *Desalination*, 238(1-3), 302–311.
- García-Figueruelo, C., Montag, B., Bes-Piá, a., Mendoza-Roca, J. a., Soriano-Costa, E., & Lora-García, J. (2008). Study of the behaviour of a reverse osmosis membrane for wastewater reclamation - influence of wastewater concentration. *Desalination*, 222(1-3), 243–248.
- Hidalgo, A. M., Murcia, M. D., & Serrano, M. (2013). Caracterización de la membrana NF-97 mediante disoluciones salinas. Aplicación del modelo de Spiegler-Kedem-Kachalsky, 48–53.
- Jacob, M., Guigui, C., Cabassud, C., Darras, H., Lavison, G., & Moulin, L. (2010). Performances of RO and NF processes for wastewater reuse: Tertiary treatment after a conventional activated sludge or a membrane bioreactor. *Desalination*, 250(2), 833–839.

Pàgines web

- Concentration Polarization. Reverse Osmosis Systems. Retrieved January 28, 2015, from <http://reverseosmosischemicals.com/reverse-osmosis-guides/reverse-osmosis-glossary-terms/concentration-polarization-reverse-osmosis-systems>
- Council, T. H. E., The, O. F., & Union, E. (1998). COUNCIL DIRECTIVE 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Retrieved July 6, 2015, from <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EN:PDF>
- DOW company Excerpt, T. M. *Water & Process Solutions FILMTEC™ Reverse Osmosis Membranes Technical Manual*. Retrieved January 28, 2015, from <http://www.dowwaterandprocess.com/en/resources/reverse-osmosis-technical-manual#/accordion/F36C1D89-9385-480A-9242-575D600E6F81>
- Factors Affecting RO Membrane Performance. Retrieved February 27, 2015, from http://watertreatmentguide.com/factors_affecting_membrane_performance.htm

Factors that influence performance Reverse Osmosis System. Retrieved January 27, 2015, from <http://www.lenntech.com/performance-influence-factors.htm>

Filmtec Membranes NF90-4040. Retrieved February 2, 2015, from <http://www.lenntech.fr/Produits/Filmtec-Membranes/149983/NF90-4040/index.html>

Membrane Fouling Solutions. Retrieved February 3, 2015, from http://www.watertreatmentguide.com/membrane_fouling_solutions.htm

Normalized Permeate Flow. Retrieved February 2, 2015, from <http://reverseosmosischemicals.com/reverse-osmosis-guides/reverse-osmosis-glossary-terms/normalized-permeate-flow-nfp-reverse-osmosis-systems>

Prevention and control of membrane fouling : practical implications and examining recent innovations. Retrieved May 7, 2015, from <http://www.ispt.eu/media/CS-01-02-Final-report-Prevention-and-reduction-of-membrane-fouling.pdf>

Reverse Osmosis. Retrieved January 27, 2015, from <http://www.lenntech.com/library/reverse-osmosis/whatisro.htm>

Reverse Osmosis Membrane Cleaning. Retrieved January 28, 2015, from <http://reverseosmosischemicals.com/reverse-osmosis-guides/reverse-osmosis-ro-membrane-cleaning>

Reverse Osmosis Normalization. Retrieved February 7, 2015, from <http://puretecwater.com/reverse-osmosis-normalization.html>

Reverse Osmosis. Retrieved January 27, 2015, from <http://www.elgalabwater.com/reverse-osmosis-en>

Silt Density Index (SDI) Measurement & Testing. Retrieved May 7, 2015, from http://www.watertreatmentguide.com/silt_density_index.htm

Total dissolved solids in Drinking-water Background document for development of. (1996). Retrieved July 6, 2015, from http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/tds.pdf