

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍA FARMACÉUTICA GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

## Trabajo Fin de Grado

Evaluación de la nanofiltración para eliminación de sales presentes en aguas blancas y análisis por medio de simuladores comerciales.

Autor: Claudia Hernández Díaz Marzo 2018

Directores/Tutores: Luisa María Vera Peña Ignacio Ruigómez Sempere

## Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis tutores la Dra. Dña. Luisa Mª Vera Peña y al Dr. D. Ignacio Ruigómez Sempere por su dedicación, interés, ayuda y tiempo que han contribuido a que pudiese realizar este Trabajo Fin de Grado en las mejores condiciones posibles.

A todo el personal del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica por prestar su ayuda desinteresada en todo momento: en lo que se refiere a la instalación y al análisis de agua, en especial a Paco, Oliver y Rai.

A mi familia por apoyarme en esta etapa y ayudarme en todo lo que estaba de su mano para que pudiese conseguir cumplir mis objetivos satisfactoriamente.

A todos los que me han aportado enseñanza tanto académica, como personal,

Muchas gracias.

## Índice

1.	Resumen.	. 1
1.1.	Resumen.	. 1
1.2.	Abstract	. 2
2.	Introducción.	. 3
2.1.	El agua blanca y sus características.	. 3
2.2.	Consumo de agua en España. Consumo en Canarias.	. 7
	Problemática de la concentración de sales en las aguas blancas del norte erife	
2.	3.1. Galería Hoya del Cedro	10
2.4.	Eliminación de sales de agua blanca: separación por membranas	12
2.	4.1. Nanofiltración	15
3.	Objetivo del proyecto.	17
4.	Materiales y métodos.	18
4.1.	Descripción de la instalación experimental	
4.	1.1. La celda.	18
4.	1.2. Montaje y funcionamiento.	20
	4.1.2.1. Equipos adicionales	20
	4.1.2.2. Funcionamiento.	23
4.	1.3. Características de la membrana.	25
4.	1.4. Limpieza de la instalación	25
4.2.	Parámetros y métodos analíticos.	26
4.	2.1. Conductividad	26
4.	2.2. pH y alcalinidad.	26
4	2.3 Cationes y aniones	27

4.3.	Metod	dología	28
4.	3.1.	Caracterización de la membrana.	28
4.	3.2.	Estudio de corta duración.	30
4.	3.3.	Estudio de larga duración.	32
4.	3.4.	Estudio de simulación.	33
5.	Resul	tados y discusión.	35
5.1.	Estud	io de corta duración	35
5.2.	Estud	io de larga duración.	41
5.3.	Estud	io de simulación	47
6.	Concl	usiones	53
6.1.	Concl	usiones	53
6.	1.1.	Primer estudio (laboratorio y corta duración).	53
6.	1.2.	Segundo estudio (laboratorio y larga duración).	53
6.	1.3.	Tercer estudio (simulación por ordenador).	54
6.2.	Concl	usions.	55
6.	2.1.	First study (laboratory and short-term).	55
6.	2.2.	Second study (laboratory and long-term).	55
6.	2.3.	Third study (computer simulation)	56
7.	Biblio	ografía	57
8.	Anexo	os	60
		o 1. Caracterización físico-química de las corrientes en las etapas II a tos de corta duración.	
		o 2. Caracterización físico-química de las corrientes en los experimentos ción.	
8.3.	Anexo	o 3. Informe general de la simulación por medio del programa WinFlows.	65

#### 1. Resumen.

#### 1.1. Resumen.

En Canarias no hay disponibilidad de fuentes hídricas superficiales naturales como ríos, lagos, embalses,...por lo que se necesita recurrir a otras vías para conseguir agua de abastecimiento. Cierto es que el aumento demográfico experimentado en los últimos 50-60 años y la agricultura de exportación de cultivos con gran demanda hídrica ha contribuido a empeorar el balance hídrico de las islas. Por ello, las islas han tenido que incorporar nuevas tecnologías y vías para producir agua, llegando a ser consideradas pioneras en la utilización de algunas de estas tecnologías para producir agua de calidad mediante el tratamiento de aguas subterráneas, depuradas y de mar.

Las aguas subterráneas es uno de los recursos hídricos más utilizados para el consumo humano en la isla de Tenerife. El inconveniente que presentan es la elevada concentración de determinadas sales en el agua que puede provocar problemas de salud en la población, como el caso del flúor, entre otros componentes. En el norte de Tenerife el contenido de flúor en sus aguas subterráneas es muy elevado, superando los límites legales para agua de consumo humano, por lo que su reducción es una cuestión prioritaria de cara a su adecuación y posible uso como potable.

El presente proyecto ha estado enfocado al estudio de la nanofiltración como tecnología de tratamiento del agua subterránea procedente de la galería Hoya del Cedro, ubicada en el norte de Tenerife. La membrana empleada en el estudio ha sido la NF GE-DK. Se ha llevado a cabo ensayos a escala laboratorio con una unidad SEPA CF II, en diferentes condiciones de trabajo, analizando tanto la productividad de la membrana como su rechazo para diversas sales. Además el estudio experimental se ha complementado con la ayuda de un simulador comercial (WinFlows).

Resumen.

#### 1.2. Abstract.

In the Canary Islands there is no availability of superficial natural water resources such as rivers, lakes, reservoirs,... therefore, it is necessary to get water supply from other alternative resources. This scenario has worsened in the last fifty years due to the population growth and the development of extensive agricultural crops very water demander. For this reason, the islands have been pioneers in the application of new and innovative technological solutions focused to obtain water from underground, reclaimed wastewater and seawater.

Groundwater is one of the most used resources for human consumption in Tenerife Island. The main problem to use this resource is the high salinity exhibited by water from some wells and galleries that can cause health problems in the population, for example the associated to fluoride, among other substances. In the north of Tenerife, the fluoride content in groundwater can be very high, exceeding the legal limits to be considered as drinking water. Therefore, desalination groundwater treatment is a priority for guarantying the healthiness of it.

The aim of the current project has been to study the behavior of nanofiltration in the treatment of groundwater from the Hoya del Cedro gallery, located in the north of Tenerife. The studied membrane was NF GE-DK at lab scale in a SEPA CF II unit. This groundwater has been tested at different operational conditions while productivity and salts rejection were evaluated. In addition, the experimental study has been complemented by simulation carried out on WinFlows software.

#### 2. Introducción.

#### 2.1. El agua blanca y sus características.

El agua es un recurso imprescindible para una calidad de vida óptima que presenta una demanda creciente (Jadhav et al, 2015). Conocer cómo es la dinámica en torno a la producción, distribución y consumo de tan preciado recurso ayuda a la definición de políticas que permitan mejorar su uso y preservación (Peña et al, 2009).

La necesidad de dicha fuente para beber, las funciones bioquímicas del cuerpo, la higiene personal, el uso doméstico, entre otros aspectos, ha provocado una serie de problemas para suministrar agua, tanto en países desarrollados como aquellos que están en vías de desarrollo (Kwai et al, 2016). Es decir, el abastecimiento de agua está siendo un problema debido a la creciente demanda así como, a la disminución de recursos convencionales (Elazhar et al, 2015).

La escasez de agua es una gran preocupación que existe en todos los continentes. En muchas comunidades no hay una buena disponibilidad en los sistemas de su distribución, como lo confirman los informes de UNICEF y OMS. Estos documentos indican que 748 millones de personas en el mundo no tienen un recurso de agua adecuado y más de 2.5 billones de personas tienen acceso a un escaso suministro de agua (Jadhav et al, 2015; Shen et al, 2014).

En el caso de los países desarrollados, la problemática asociada al uso de aguas naturales está por lo general, más asociada a una sobreexplotación del recurso subterráneo y la consecuente pérdida de calidad y cantidad del mismo y a los posibles episodios de contaminación antropogénica tanto de los acuíferos subterráneos, como de fuentes superficiales (López de Alda y Barceló, 2008).

Cuando se habla de aguas naturales, que son las principales fuentes de agua potable, se está haciendo referencia también a las aguas superficiales (como ríos y lagos), agua de lluvia y aguas subterráneas o también conocidas como aguas blancas (Shen et al, 2014).

Es habitual referirse al **agua blanca** como a aquella que se encuentra bajo la superficie terrestre por lo que el contacto con las actividades humanas ha sido el mínimo.

En el caso de las aguas subterráneas, éstas abastecen a más del 50% de la población mundial. El inconveniente de éstas es la localización en la que se encuentran pues pueden contener principalmente, contaminantes inorgánicos que afecten su consumo o a la salud de la población dependiendo de las concentración de dichos contaminantes. A menudo los contaminantes inorgánicos más habituales son el fluoruro, el uranio, el arsénico y el boro, entre muchos otros, aunque a escala global los más importantes son el arsénico y el fluoruro según la OMS (Jadhav et al, 2015; Shen et al,2014) (ver Figuras 1 y 2).

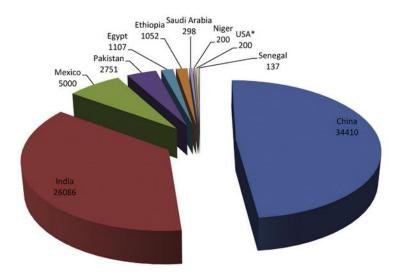


Figura 1. Población estimada expuesta a la contaminación de F en países seleccionados (x10<sup>3</sup>) (Jadhav et al, 2015).

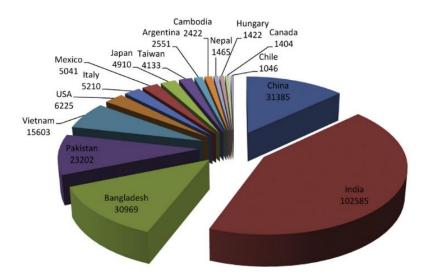


Figura 2. Población estimada expuesta a la contaminación de As en países seleccionados (x10<sup>3</sup>) (Jadhav et al, 2015).

El tratamiento del agua subterránea está resultando, para el ingeniero especializado en dicho proceso, un desafío cada vez más complejo, a la par que interesante. Esto se debe a la cantidad de componentes que se están considerando para el control de la calidad y a la diversidad de sus características físicas y químicas (Arora et al, 2011).

Debido a la posible contaminación de las aguas subterráneas, y con el fin de poder ser destinadas para el consumo humano se necesita que estén correctamente tratadas y que su ingesta no cause problemas de salud. Toda agua para ser considerada potable en España debe cumplir con el RD 140/2003.

En el Anexo I de este Real Decreto se encuentran recogidos los criterios a seguir y los límites de calidad a exigir a un agua para ser considerada potable. Entre ellos están los parámetros microbiológicos y químicos como se muestra en la Figura 3.

	1. 2. 3.									
B.1 Parámetros químicos										
	Parámetro		métrico		Parámetro	Valor paramétrico				
4.	Antimonio	5,0	μg/l	19.	Níquel	20	μg/l			
	Hasta el 31/12/2003	10,0	μg/l		Hasta el 31/12/2003	50	μg/l			
5.	Arsénico	10	μg/l	20. 21.	Nitrato Nitritos:	50	mg/l			
	Hasta el 31/12/2003	50	μg/l		Red de distribución	0,5	mg/l			
6.	Benceno	1,0	μg/l		En la salida de la ETAP/depósito	0,1	mg/l			
	Hasta el 31/12/2003	-	μg/l	22.	Total de plaguicidas	0,50	μg/l			
7. 8.	Benzo(α)pireno Boro	0,010 1.0	μg/l mg/l	23.	Plaguicida individual	0,10	μg/l			
9.	Bromato:	1,0	mg/ i		Excepto para los casos de:					
	A partir de 01/01/2009 De 01/01/2004 a	10	μg/l		Aldrín	0,03	μg/l			
	31/12/2008 Hasta el 31/12/2003	25 —	μg/l μg/l		Dieldrín Heptacloro Heptacloro epóxido	0,03 0,03 0,03	μg/l μg/l μg/l			
10. 11.	Cadmio	5,0 50	μg/l μg/l	24.	Plomo:					
12. 13.	Cobre	2,0 50	mg/l μg/l		A partir de 01/01/2014 De 01/01/2004 a	10	μg/l			
14.	1,2-Dicloroetano	3,0	μg/l		31/12/2013 Hasta el 31/12/2003	25 50	μg/l			
	Hasta el 31/12/2003	-	μg/l		nasta el 31/12/2003		μg/l			
15. 16.	Fluoruro	1,5	mg/l	25. 26.	Selenio Trihalometa nos (THMs):	10	μg/l			
	cos Aromáticos (HPA)	0,10	μg/l		Suma de:					
	Suma de:				A partir de 01/01/2009 De 01/01/2004 a	100	μg/l			
	Benzo(b)fluoranteno Benzo(ghi)perileno Benzo(k)fluoranteno		μg/l μg/l μg/l		31/12/2008 Hasta el 31/12/2003	150 —	μg/l μg/l			
	Indeno(1,2,3-cd)pireno		μg/l		Bromodiclorometano Bromoformo		μg/l μg/l			
17. 18.	Mercurio Microcistina	1	μg/l μg/l		Cloroformo		μg/l μg/l			
	Hasta el 31/12/2003	-	μg/l	27.	Tricloroeteno + Tetraclo- roeteno	10	μg/l			
					Hasta el 31/12/2003 Tetracloroeteno Tricloroeteno	_	μg/l μg/l μg/l			

A. Parámetros microbiológicos

Figura 3. Parámetros microbiológicos y químicos por que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano (RD 140/2003).

#### 2.2. Consumo de agua en España. Consumo en Canarias.

Según el informe publicado por el Instituto Nacional de Estadística (INE) en 2016, el consumo medio de agua de los hogares españoles fue de 132 litros por habitante y día en 2014, un 1,5% más que en 2013. Además, el coste unitario del agua subió un 3,3% y alcanzó los 1,89 euros por metro cúbico.

El 67,7% del volumen captado por las empresas y los entes públicos suministradores de agua procedió de aguas superficiales, mientras que el 27,9% tuvo su origen en aguas subterráneas. El 4,4% restante, provino de otro tipo de aguas (aguas de mar o salobres desaladas).

Al mismo tiempo, el agua fue distribuida a diversos destinatarios como por ejemplo los hogares, los diferentes sectores económicos y el consumo municipal. Los datos estadísticos correspondientes a esta distribución de usos del recurso se muestran en la Figura 4.

Unidad:	miles	de m	3
Ulliuau.	IIIIIes	ue III	

		% sobre	Sectores	% sobre	Consumos	% sobre el
	Hogares	el total	económicos	el total	municipales	total
Andalucía	386.102	17,3	115.286	16,8	55.725	19,1
Aragón	62.877	2,8	25.278	3,7	8.897	3,1
Asturias, Principado de	51.503	2,3	19.466	2,8	7.821	2,7
Balears, Illes	50.653	2,3	30.296	4,4	4.607	1,6
Canarias	110.975	5,0	23.477	3,4	10.093	3,5
Cantabria	32.441	1,4	14.409	2,1	1.237	0,4
Castilla y León	150.370	6,7	56.359	8,2	21.550	7,4
Castilla-La Mancha	94.482	4,2	35.120	5,1	17.699	6,1
Cataluña	318.709	14,2	107.734	15,7	30.940	10,6
Comunitat Valenciana	292.516	13,1	44.282	6,5	45.197	15,5
Extremadura	49.882	2,2	6.524	1,0	11.484	3,9
Galicia	128.722	5,8	41.160	6,0	16.523	5,7
Madrid, Comunidad de	304.840	13,6	73.898	10,8	28.213	9,7
Murcia, Región de	67.354	3,0	24.253	3,5	9.309	3,2
Navarra, Comunidad Foral de	25.757	1,2	14.085	2,1	8.525	2,9
País Vasco	91.899	4,1	45.211	6,6	9.492	3,3
Rioja, La	12.180	0,5	7.312	1,1	2.559	0,9
Ceuta y Melilla	6.484	0,3	691	0,1	1.576	0,5
Total nacional	2.237.746	100	684.841	100	291.447	100

Figura 4. Volúmenes de agua registrados y distribuidos por tipo de usuario y comunidad autónoma en 2014 (INE, 2016).

En las Islas Canarias, siguiendo con la encuesta del INE en 2016, el consumo medio de agua de los hogares en 2014 correspondió a 144 litros por habitante y día. La distribución de este recurso en los diferentes sectores se puede observar en la figura 4.

Aunque hasta la primera mitad del siglo XX el hombre dependía del ciclo del agua para el propio consumo, las Islas Canarias se consideran pioneras en la instalación de las nuevas técnicas para la obtención del recurso (Gobierno de Canarias, 2017).

El agua en el archipiélago se puede obtener de varias maneras, por ejemplo del agua superficial, de las aguas subterráneas, del agua del mar mediante desaladoras y de las aguas residuales depuradas. Las dos últimas fuentes presentan un gran inconveniente, pues el agua depurada no se puede reutilizar en uso potable mientras que, aunque el agua desalada si se puede emplear para consumo humano, ésta necesita de post-tratamientos que implican un aumento del costo global. Es por ello, que el abastecimiento principal y habitual en las islas para el consumo humano está constituido por aguas superficiales procedentes de algunas presas presentes en determinadas islas y, sobre todo, a las aguas blancas o subterráneas que se explotan mediantes galerías y pozos.

# 2.3. Problemática de la concentración de sales en las aguas blancas del norte de Tenerife.

Las aguas subterráneas en Tenerife son un recurso muy utilizado por la dificultad para acceder a otras fuentes hídricas no disponibles en la isla (ríos, lagos, embalses,...). Además, están fuertemente influenciadas tanto por la elevada densidad de población como por los distintos usos a los que se destina (Gobierno de Canarias, 2017).

En el caso de la isla de Tenerife, se dispone de aproximadamente, 400 pozos y 1000 galerías con un caudal en hm<sup>3</sup>/año de 64 y 120, respectivamente. El volumen de agua extraída y la calidad de ésta varían según las cotas donde están localizadas (Gobierno de Canarias, 2017).

Esta agua puede acarrear una serie de problemas debido a la concentración de determinadas sales ocasionando, en algunas circunstancias, daños a la salud humana. Uno de los componentes que afecta en un grado importante al agua de esta isla es el flúor, cuya composición es muy variable debido a las singularidades del terreno y al origen volcánico que presenta. En algunas zonas de Tenerife, especialmente en el norte, el nivel de fluoruro encontrado en las aguas subterráneas es elevado, sobrepasando los límites legales para poder ser aptas a la hora de su consumo (Delgado et al, 2011).

Este hecho provoca que si se utiliza directamente el agua sin pasar por un tratamiento previo, puede tener efectos sobre la salud de la población. Cuando las concentraciones de fluoruro superan el límite de calidad (>1,5 mg/L, RD 140/2003), como es el caso, el consumo reiterado es perjudicial pues puede aparecer como primeras consecuencias la fluorosis dental o esquelética (Jadhav et al, 2015; Shen et al, 2014).

Otros problemas de salud secundarios que podrían generarse tras la ingesta del agua con altos niveles de fluoruro son los efectos inmunológicos, en la reproducción, renales o de tiroides, entre muchos otros (Harrison, 2005).

Sin embargo, es recomendable que en el agua estén presentes pequeñas concentraciones de fluoruro sin superar el límite establecido (0,5-1,5 ppm). En dosis reducidas puede ser beneficioso para la salud, pues influye positivamente en el desarrollo de los huesos y de

los dientes, previniendo la caries dental entre los niños (Jadhav et al, 2015; Shen et al, 2014).

#### 2.3.1. Galería Hoya del Cedro.

Las zonas más afectadas por los problemas de salinidad y exceso de flúor en aguas subterráneas de Tenerife se ubican en el norte de la isla: La Guancha, San Juan de la Rambla e Icod de los Vinos, debido al ambiente volcánico y a la sobreexplotación de los acuíferos (Delgado et al, 2011).

Una de las galerías convencionales que se ve afectada por este problema es "Hoya del Cedro". El agua que se extrae de dicha instalación está muy bicarbonatada. Además, presenta altos niveles de concentración en algunos componentes inorgánicos como el fluoruro, en torno a 11 ppm, por lo que su reducción hasta los límites legales para consumo (RD 140/2003) es de gran interés.

La galería está situada a una cota de 1.365 m.s.m en Icod de Los Vinos. Su caudal es 330 m<sup>3</sup>/hora y abastece a los municipios de Icod, Garachico, El Tanque y Guía de Isora. En las Figuras 5 y 6 se presenta su localización exacta y el acceso a ella.

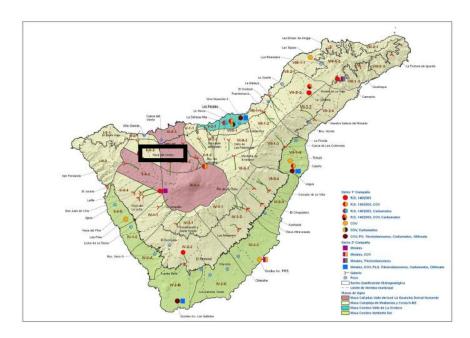


Figura 5. Sectores hidrogeológicos y masas de aguas subterráneas. Red de control químico (Consejo Insular de Aguas de Tenerife, 2017).



Figura 6. Acceso al interior de la galería Hoya del Cedro (Consejo Insular de Aguas de Tenerife, 2017).

La mejora de la calidad de estas aguas para facilitar su aprovechamiento en el consumo humano, entre otros aspectos, contribuiría a satisfacer la demanda e impulsaría notablemente el desarrollo económico de la isla de Tenerife.

## 2.4. Eliminación de sales de agua blanca: separación por membranas.

El uso de las membranas como tecnología para tratamiento de soluciones acuosas ha sido objeto de gran interés durante las últimas décadas. Es por ello, que tanto las aplicaciones como el continuo desarrollo de las membranas, han ido en aumento. La membrana tiene como función actuar como barrera semipermeable entre dos fases a fin de evitar la existencia de un contacto directo entre ambas (Shen et al, 2014).

Durante el proceso, la **selectividad** de la membrana con respecto a unos componentes u otros de la disolución permite obtener dos corrientes de fluido: el permeado y el rechazo o concentrado (Figura 7).

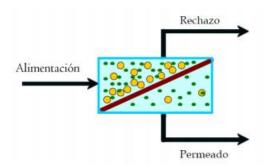


Figura 7. Representación esquemática de un proceso de separación por membranas (Romero, 2010).

Para determinar cuál será el grado de selectividad específico en cada caso se procede a conocer la relación o tasa de rechazo (r<sub>D</sub>) en la que se tendrán en cuenta las concentraciones de la alimentación y del permeado (Ecuación 1) (Bi et al, 2010):

$$r_D(\%) = (1 - \frac{C_p}{Cf}) * 100$$
 (Ec. 1)

donde  $C_p$  es la concentración en el permeado y  $C_{\rm f}$  la concentración en la alimentación.

La **conversión** de la membrana (R) se define como la cantidad de alimentación que es recuperada como permeado. Un balance de masas sencillo aplicado a la unidad de la membrana dicta que,

$$Q_f = Q_p + Q_c \tag{Ec. 2}$$

$$Q_f * C_f = Q_p * C_p + Q_c * C_c$$
 (Ec. 3)

donde Q<sub>f</sub>, Q<sub>p</sub>, y Q<sub>c</sub> corresponden a los caudales de alimentación de agua, de permeado, y de concentrado o rechazo, respectivamente, mientras que C<sub>f</sub>, C<sub>p</sub>, y C<sub>c</sub> hace referencia a la concentración en sales del agua de alimentación, del permeado, y del concentrado o rechazo, respectivamente. (Bi et al. 2010).

La ecuación que permite conocer la conversión de la membrana vendrá definida por la siguiente expresión (Bi et al, 2010):

$$R(\%) = \frac{Q_p}{Q_f} * 100$$
 (Ec. 4)

Otra característica importante es la **permeabilidad**. Se conoce como el coeficiente de transporte, es decir, la velocidad de transferencia de materia que estará influenciada por la composición de la membrana y por las especies que se transfieren a través de ésta.

Además, un aspecto relevante a tener en cuenta es el espesor de la membrana, que se corresponde con el área de transferencia donde ocurrirá el paso de los componentes más permeables dando lugar al flujo de permeado.

También es necesario conocer cuál será la fuerza impulsora que permitirá la separación mediante el uso de la membrana, pudiendo ser en algunos casos: una diferencia de presión, de concentración o de potencial eléctrico (Shen et al, 2014).

Conociendo los conceptos claves en la tecnología de membranas y suponiendo una variación lineal se puede definir la densidad de flujo o flujo de permeado, J, según la Ley de Darçy (Ecuación 5). Sin embargo, en ocasiones es preciso considerar la influencia añadida al proceso en términos de presión osmótica ( $\Delta\Pi$ ), que contribuye a

aumentar la concentración de polarización y reducir el flujo de permeado inicialmente estimado (Arora et al, 2011).

$$J = \frac{dV}{A*dt} = \frac{\Delta P}{\mu*R_t} = \frac{\Delta P}{\mu*(R_m + R_a + R_p + R_c)}$$
 (Ec. 5)

donde A es el área de la membrana,  $\Delta P$  es la presión transmembrana y  $\mu$  es la viscosidad dinámica.  $R_t$  hace referencia a la resistencia hidráulica total a la transferencia de materia y Rm a la resistencia asociada a la propia membrana. Mientras que  $R_a$ ,  $R_p$  y  $R_c$  corresponden a las diferentes contribuciones debidas a las especies colmatantes de la membrana que bien por adsorción, por bloqueo de poros y/o por formación de torta, afectan a la permeabilidad de la misma. El sumatorio de todas estas resistencias parciales ( $R_m$ ,  $R_a$ ,  $R_p$  y  $R_c$ ) constituye la resistencia total,  $R_t$  (Listiarini et al, 2010; Bi et al, 2010).

En el caso de que la fuerza impulsora de la transferencia de materia sea la diferencia de presión a ambos lados de la membrana, son varios los procesos de separación con membranas que se pueden referir según la porosidad de ésta y el valor de la presión transmembrana aplicada: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI) (Shen at al, 2014).

Las características tan particulares de estos procesos de separación hacen que tengan diferentes aplicaciones.

La membrana de MF tiene un diámetro de poro entre 0,1-10 µm, y pueden aplicarse en clarificación y estabilización de bebidas, eliminación de bacterias, entre otros.

La UF puede tener un diámetro de poro de 0,001-0,1 µm. Su uso está enfocado hacia la separación de moléculas orgánicas mayores y proteínas como en la pre-concentración de leche.

El rango del diámetro del poro para las membranas de OI varía entre 0,0001-0,001 μm aproximadamente. Se suelen utilizar para favorecer la retención de iones disueltos en disolución como por ejemplo, en la desmineralización del agua o la desalación de agua de mar.

### 2.4.1. Nanofiltración.

El desarrollo de las membranas de **nanofiltración** ha recorrido un largo camino desde su primera aparición, a finales de los años 80 (Mohammad et al, 2015). Gracias a la ciencia y los avances de la tecnología, la OI ha ido mejorando y aumentando en aplicaciones y prestaciones desde su nacimiento. Sin embargo, la necesidad de minimizar los altos costos operativos y el consumo de energía, entre otros aspectos, provocó que tras diversos estudios, se desarrollasen las primeras membranas de NF que, aunque no tenían una elevada retención de sales, aumentaba el flujo de permeado producido a menor presión, resultando en un menor costo (Elazhar et al, 2015).

La NF se define como un proceso cuyas características lo sitúan entre la UF y la OI y posee poros en su membrana con un tamaño habitual de 1 nm que corresponde a un peso molecular de corte (*Molecular Weight Cut-Off*, MWCO) o peso molecular a partir del cual la mayoría de las especies son retenidas eficazmente por la membrana (en más de un 90%), entre 300-500 Da (Mohammad et al, 2015).

La NF es considerada una tecnología de membranas potente en la separación de sales inorgánicas y pequeñas moléculas orgánicas. La característica distintiva de las membranas de NF es su alto rechazo de iones divalentes, si bien presenta un bajo rechazo de los iones monovalentes, siendo muy variable y dependiendo de las diferentes interacciones existentes entre las cargas de los iones presentes en el agua y la membrana (Mohammad et al, 2015; Shen et al, 2014).

Las NF se aplica en muchas áreas específicas como el tratamiento de aguas y de aguas residuales, en el ámbito farmacéutico y biotecnológico y en la ingeniería de alimentos, entre otros (Mohammad et al, 2015).

El tratamiento de aguas subterráneas, aguas superficiales y recuperación de aguas residuales es una de las aplicaciones en continuo avance en el campo de la NF (Ben et al, 2013). Aparte del propósito inicial de eliminar sales divalentes y pequeñas sustancias orgánicas, estudios recientes han demostrado que la NF tendrá, cada vez más, nuevas aplicaciones interesantes como la eliminación de contaminantes emergentes como los productos farmacéuticos, los productos de cuidado personal (PPCP), compuestos perfluorados y hormonas. Además la investigación relativa a la integración energética

de recursos renovables en procesos de NF se está desarrollando en los últimos años, a fin de lograr mayor sostenibilidad en el proceso y minimizar el uso de energía (Mohammad et al, 2015).

## 3. Objetivo del proyecto.

El objetivo del presente Trabajo Fin de Grado ha sido el estudio de viabilidad de la tecnología de nanofiltración para disminuir la concentración en sales presentes en el agua procedente de la galería Hoya del Cedro situada a una cota de 1.365 m.s.m. en el norte de la isla de Tenerife. El objetivo de calidad propuesto en el presente estudio ha sido la obtención de agua que cumpla los niveles de calidad exigidos a agua apta para consumo humano, según RD 140/2003.

Para ello se establecieron los siguientes objetivos específicos:

- Puesta a punto de la instalación de laboratorio de NF y caracterización de la membrana de nanofiltración.
- Evaluación en experimentos de corta duración y a escala laboratorio de la viabilidad del proceso de NF para tratar agua blanca real.
- Estudio de larga duración del proceso de NF de agua blanca real a escala laboratorio, con el fin de estudiar el ensuciamiento resultante al operar en condiciones extremas y representativas de la realidad.
- Análisis del proceso de NF por medio de simulador, en condiciones de operación similares a las ensayadas en experimentos a largo plazo.

## 4. Materiales y métodos.

#### 4.1. Descripción de la instalación experimental.

La unidad SEPA CF II, patentada por Sterlitech, es una instalación a escala de laboratorio utilizada para operaciones de filtración en flujo tangencial. Se caracteriza por trabajar con membranas de lámina plana poliméricas. Esta unidad permite evaluar el ensuciamiento de las membranas comerciales antes de ser empleadas en planta piloto y a escala industrial, ahorrando así en coste y tiempo (Figura 8).



Figura 8. Unidad SEPA CF II (Sterlitech, 2017).

#### 4.1.1. La celda.

El elemento central de la unidad SEPA CF II es la celda que permite operar a una presión y temperatura máxima de 69 bar y 150°C, respectivamente. Tiene unas dimensiones externas de 16,51 x 21,3 x 5 cm y el área efectiva de filtración es de 142 cm<sup>2</sup>.

Los principales componentes de la celda se pueden observar en la Figura 9. Esta parte del sistema está integrada por dos piezas de acero inoxidable 316, superior e inferior, que cubren el resto de componentes. Con la entrada de la alimentación por la parte

inferior de la celda, donde también se localiza la salida del concentrado, se coloca el separador (*shim*) a fin de conseguir un ajuste adecuado. A continuación, se encuentra el espaciador de la propia alimentación (*feed spacer*) para lograr una mejor distribución de dicha corriente sobre la superficie de la membrana. Una vez dispuesta la membrana sobre este último elemento, se acomoda el recolector de permeado (*permeate carrier*) y en la parte superior del cuerpo de la celda se dispone la salida de flujo del permeado.

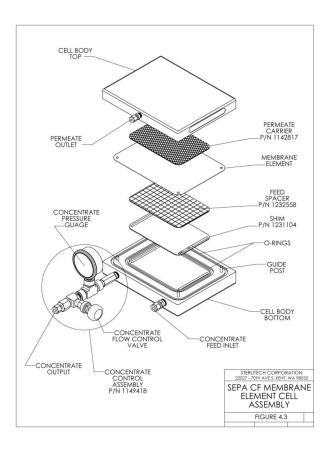


Figura 9. Componentes de la celda de la SEPA CF II (Sterlitech, 2017).

## 4.1.2. Montaje y funcionamiento.

#### 4.1.2.1. Equipos adicionales.

Para poder operar correctamente, la unidad SEPA CF II requiere de partes y equipos adicionales que complementan su funcionamiento. Se incluye el cuerpo de la celda o módulo, una bomba de mano hidráulica, una bomba de alimentación, tanques de alimentación y permeado y una válvula de control-regulación de presión.

 Módulo SEPA CF II. Como se observa en la Figura 10 es una carcasa de aluminio que sostiene el cuerpo de la celda. Es necesario que se aplique presión, controlada por el manómetro presente, para poder sellar la instalación y que quede así, bien encajada.



Figura 10. Módulo del cuerpo de la celda SEPA CF II (Sterlitech, 2017).

 Bomba manual hidráulica P19 Power Team ®. Bomba encargada de ejercer la presión necesaria para el correcto ajuste del cuerpo de la celda en el módulo y que ésta quede sellada de manera apropiada (Figura 11).



Figura 11. Bomba de mano hidráulica de la celda SEPA CF II.

• Bomba de alimentación. Es una bomba hidráulica con variador de frecuencia diseñada para aplicaciones de alta presión patentada por Hydra-Cell ®. Tiene un motor eléctrico Baldor M3554T. Con ayuda de esta bomba se impulsa el agua de alimentación desde el tanque de alimentación hasta la unidad SEPA CF II. Ver Figura 12.



Figura 12. Bomba de alimentación de la celda SEPA CF II.

• Tanques de alimentación y permeado. El recipiente donde se encuentra la alimentación a tratar mediante NF tiene un volumen de 10 L. Está conectado con la corriente de concentrado, como se observa en la Figura 13. En el caso del flujo de permeado, éste es recogido en un recipiente de 2 L dispuesto sobre una balanza para poder controlar el nivel de llenado y que se registren periódicamente, los valores de producción de permeado (Figura 14).



Figura 13. Tanque de alimentación conectado a la celda SEPA CF II.

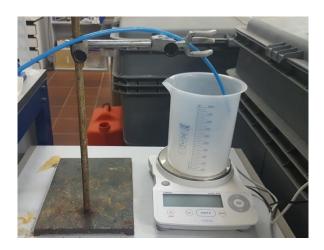


Figura 14. Tanque de permeado conectado a la celda SEPA CF II.

 Válvula de aguja de control de presión. Con la ayuda de esta válvula manual situada en la corriente de rechazo se controla-regula la presión transmembrana en la celda SEPA CF II durante los estudios (Figura 15).

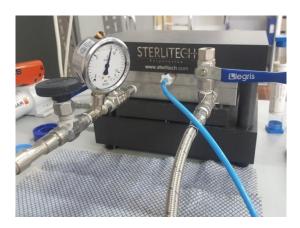


Figura 15. Válvula de control de presión para presurizar la celda.

#### 4.1.2.2. Funcionamiento.

En primer lugar, se inserta el cuerpo de la celda en el módulo para dar comienzo la puesta en marcha de la unidad SEPA CF II. Con ayuda de la bomba manual hidráulica se aplica presión en la parte inferior consiguiendo que se comprima y se selle adecuadamente.

Desde el tanque de alimentación se bombea la corriente de alimentación hasta introducirse por la parte inferior del cuerpo de la celda. Una vez dentro, el fluido atraviesa de manera progresiva los distintos elementos internos. Comienza por el separador siguiendo con el espaciador de la alimentación, que dependiendo del utilizado y de la velocidad de flujo dará lugar a un flujo laminar o turbulento. La velocidad tangencial del fluido se determina según la Ecuación 6:

$$u_t = \frac{Q_a}{w * t} \tag{Ec. 6}$$

donde  $u_t$  es la velocidad tangencial,  $Q_a$  el caudal de alimentación, w es el ancho del canal, siendo la longitud recorrida por el fluido (9,5 cm) y t la altura del espaciador (1,19 mm).

Posteriormente, la membrana instalada se impregna del fluido que está pasando a su través dirigiéndose al recolector de permeado. La corriente obtenida continúa hacia la parte superior del cuerpo de la celda para ser almacenada en el tanque de permeado. El sistema de recogida de datos está controlado mediante programación por parte de un ordenador. Gracias a una balanza conectada al procesador se registra la diferencia del peso cada 30 segundos, y a partir de este dato se calcula el flujo de permeado. Con este método los datos se obtienen de manera automática y con una mayor precisión (Ecuación 7).

$$J = \frac{\Delta m_i}{t \times A \times \rho} = \frac{m_i - m_{i-1}}{t \times A \times \rho}$$
 (Ec. 7)

donde J es el flujo de permeado en L/hm<sup>2</sup>, m<sub>i</sub> y m<sub>i-1</sub> son los pesos registrados tras 30 segundos y al inicio del periodo de medición, respectivamente. A corresponde a la

sección de la membrana (0,0142 m²), t es el tiempo en el que se me mide la diferencia de pesaje (30 segundos) y ρ a la densidad del agua (1000 g/L).

La corriente de concentrado o rechazo de la membrana fluye hacia la parte inferior de la celda para ser vertida en el tanque de alimentación inicial. En la línea de salida de rechazo se encuentra la válvula de control de presión con que se presuriza la celda SEPA CF II.

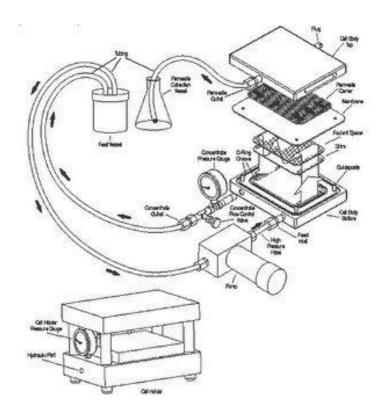


Figura 16. Esquema del funcionamiento de la unidad SEPA CF II (Sterlitech, 2017).

#### 4.1.3. Características de la membrana.

La realización de los estudios con la unidad SEPA CF II presentados en el presente Trabajo Fin de Grado se ha realizado con la membrana **NF GE-DK** fabricada por GE Osmonics. Dicha membrana está elaborada con poliamida TFC. Es una membrana que presenta un área activa de 0,014 m<sup>2</sup>. Se caracteriza por tener un rango de pH de operación situado entre 2-10. El umbral de corte (MWCO) de estas membranas corresponde a 150-300 Da y la retención de MgSO<sub>4</sub> estimada por el fabricante, es 96%.

#### 4.1.4. Limpieza de la instalación.

Para comenzar con los estudios experimentales es necesario que se haya realizado previamente, una correcta limpieza del equipamiento. Además, se debe repetir este proceso cada vez que se efectúe un nuevo ensayo en la unidad SEPA CF II. Las etapas a seguir en la limpieza química de la membrana son las siguientes:

- Se pone en marcha la instalación con agua desionizada. El agua MiliQ se hace pasar por la unidad durante 2-5 minutos.
- Se prepara una disolución de NaOH con pH 10,5 que circulará por la celda durante 30 minutos.
- Se prepara una disolución de HCl con pH 2,5 que circulará por la celda durante 30 minutos.
- Se pone en marcha la instalación con agua desionizada. El agua MiliQ se hace pasar por la unidad durante 2-5 minutos.

Posteriormente, se mide el flujo de permeado de manera manual a fin de comprobar la eficacia de la limpieza realizada y la recuperación del flujo standard de la membrana (flujo de referencia).

## 4.2. Parámetros y métodos analíticos.

#### 4.2.1. Conductividad.

Para medir la conductividad eléctrica de las muestras de alimentación, permeado y rechazo se utiliza el conductímetro COND-51 de XS Instruments. La temperatura de referencia para este análisis está establecida en 25°C (Figura 17).



Figura 17. Conductímetro COND-51 XS Instruments.

#### 4.2.2. pH y alcalinidad.

La medida del pH se realiza con el pH-metro y valorador automático 716 DMS Titrino de Metrohm. Además, con este instrumento se determina la alcalinidad de las disoluciones a analizar. El dispositivo consta de un potenciómetro, un electrodo de vidrio, un electrodo de referencia y un dispositivo que permite compensar la temperatura. La rapidez de los resultados obtenidos varían según el grado de alcalinidad que presente la muestra (Figura 18).



Figura 18. Valorador automático 716 DMS Titrino.

## 4.2.3. Cationes y aniones.

La concentración de los aniones y cationes que se encuentran en las muestras se determina mediante el cromatógrafo iónico de Metrohm Professional IC 882. Los componentes principales de este equipo son una bomba peristáltica, un detector de conductividad y las columnas intercambiables, tanto aniónica como catiónica. Con este método se consigue conocer la concentración de los aniones presentes: fluoruro, sulfato, cloruro, nitrato, bromuro, fosfato y de los cationes calcio, magnesio, potasio y sodio (Figura 19).



Figura 19. Cromatógrafo iónico de Metrohm Professional IC 882.

#### 4.3. Metodología.

El procedimiento experimental llevado a cabo en el desarrollo del presente trabajo se ha realizado en 3 etapas que han consistido en:

- Estudio de filtración de corta duración.
- Estudio de filtración de larga duración.
- Estudio de simulación.

#### 4.3.1. Caracterización de la membrana.

La realización de cualquier estudio con la unidad SEPA CF II lleva consigo una serie de procesos previos para asegurar su correcto funcionamiento. Así, aunque se aplique el protocolo de limpieza entre cada experimento, es necesario determinar el comportamiento de la membrana en la celda tras dicha limpieza, y confirmar así, que la limpieza ha sido efectiva y valorar cuantitativamente el estado de la membrana, que si es el adecuado, denominamos de referencia o standard.

Para ello, se ha utilizado agua desionizada como fluido durante la caracterización y se ha evaluado el flujo de permeado a diferentes presiones, en el intervalo de 3-9 bar. El resultado de uno de estos ensayos de estandarización se muestra en la Figura 20. Como puede observarse la relación del flujo de permeado respecto a la presión aplicada es de tipo lineal al filtrar agua desionizada.

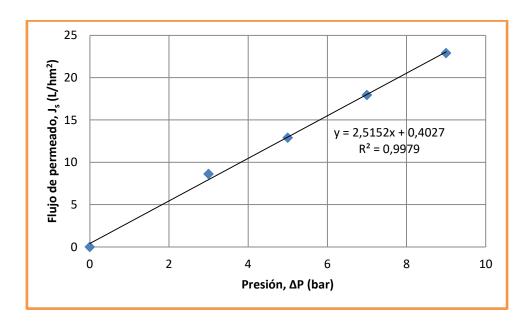


Figura 20. Evolución del flujo de permeado con respecto a la presión aplicada en la filtración de agua desionizada para caracterización de la membrana de referencia.

#### 4.3.2. Estudio de corta duración.

En los estudios de corta duración llevados a cabo en la unidad SEPA CF II se ha evaluado la influencia de las variables de operación sobre el comportamiento de la membrana. Para ello, la velocidad tangencial de la unidad se mantuvo constante a 0,3 m/s, lo que equivale a un caudal de alimentación de 2,03 L/min.

La NF de agua blanca real procedente de la galería Hoya del Cedro se ha desarrollado en etapas en serie, dado que solo se dispone de una unidad SEPA. Para ello se ha aumentado la concentración de la alimentación utilizada en cada etapa, en un 20% respecto de la anterior. Con este procedimiento se ha intentado simular experimentalmente la operación de un tubo de presión real donde se alojan varios módulos de membranas en serie. Se ha partido de un volumen de alimentación de 20L, almacenada en un tanque. Cada uno de estos experimentos ha estado conformado por 5 etapas como se muestra esquemáticamente en la Figura 21, y cada etapa ha sido desarrollada durante aproximadamente 2-3 horas.

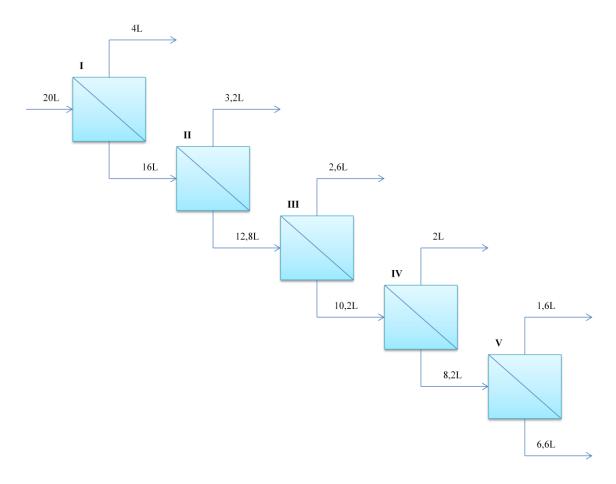


Figura 21. Representación esquemática de un estudio a escala laboratorio de corta duración conformado por 5 etapas en serie.

Los experimentos de 5 etapas se repitieron para 4 presiones de trabajo diferentes, con el fin de estudiar el comportamiento del proceso de NF según las características de operación fijadas. La presión transmembrana constante aplicada fue: 4, 6, 8 y 10 bar.

La alimentación, el permeado y el rechazo de cada estudio ha sido objeto de una meticulosa caracterización analítica.

### 4.3.3. Estudio de larga duración.

Debido a la corta duración de los experimentos desarrollados considerando una sola etapa, no se llegó a apreciar ensuciamiento en la membrana por lo que se decidió realizar varios estudios de larga duración y así estudiar cual sería el comportamiento de la unidad bajo condiciones de trabajo más realistas.

Cada experimento se ha llevado a cabo a lo largo de una semana aproximadamente, operando en circuito cerrado a una velocidad tangencial constante de 0,3 m/s.

Para los estudios se ha utilizado como alimentación agua blanca real procedente de la Galería Hoya del Cedro. En estos estudios se han aplicado diferentes presiones de trabajo, realizando los siguientes estudios:

- NF de agua blanca real sin concentrar a 8 bar.
- NF de agua real preconcentrada a 8 bar.
- NF de con agua real preconcentrada a 10 bar.

Además, al finalizar los experimentos se realizó análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (EDX) de la membrana entre los diferentes experimentos a largo plazo, tanto a la membrana nueva, como sucia y tras la limpieza química. El objetivo de estos ensayos de caracterización de la membrana o autopsias, ha sido conocer el estado de la membrana en cada experimento y, en caso de ensuciamiento de ésta, determinar la composición del precipitado y cómo influyen las condiciones de operación en el tipo de ensuciamiento obtenido.

Asimismo, en cada uno de los ensayos se han recogido las correspondientes muestras para realizar sus respectivas caracterizaciones analíticas y correlacionar esta información con el comportamiento observado en la instalación.

#### 4.3.4. Estudio de simulación.

Tomando como referencia las condiciones de trabajo ensayadas con éxito en el laboratorio se procedió a realizar una simulación con ayuda de un software comercial de la operación de NF. El objetivo es contrastar la solución aportada por el programa con el comportamiento observado en los ensayos experimentales.

Para llevar a cabo dicha simulación, se estableció como esquema de la operación de NF, una etapa con una membrana GE-DK, la misma a la empleada en la experimentación de laboratorio. Las características del agua de alimentación incorporadas en el simulador han sido las cuantificadas para el agua de la Galería Hoya del Cedro, al mismo caudal que el aplicado en el laboratorio (2,03 L/min).

El programa empleado ha sido el Winflows, ofertado gratuitamente por el fabricante de la membrana GE-DK, capaz de recoger todas las condiciones especificadas anteriormente. Las características principales de dicho software son, entre otros: la presencia de dispositivos para la recuperación energética y la posibilidad de recomendar los productos químicos necesarios, en caso de requerirse algún pretratamiento de la alimentación.

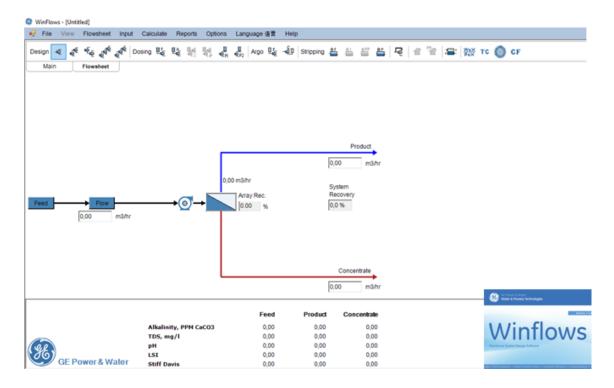


Figura 22. Captura de pantalla principal del programa de simulación comercial WinFlows.

## 5. Resultados y discusión.

### 5.1. Estudio de corta duración.

Al analizar los resultados obtenidos durante la nanofiltración a escala laboratorio del agua blanca procedente de la galería Hoya del Cedro se observa que la presión transmembrana influye en el flujo de permeado obtenido, que aumenta con la presión ejercida (Figura 23). Asimismo, el flujo de permeado registrado fluctúa a presiones elevadas debido a la existencia de mayor oscilación en la instalación que se produce de manera involuntaria por la propia limitación y equipamiento de la instalación. Sin embargo, también existen otras posibles causas para estas variaciones como el tiempo necesario para llegar a régimen estacionario y para conseguir la humectación de la membrana.

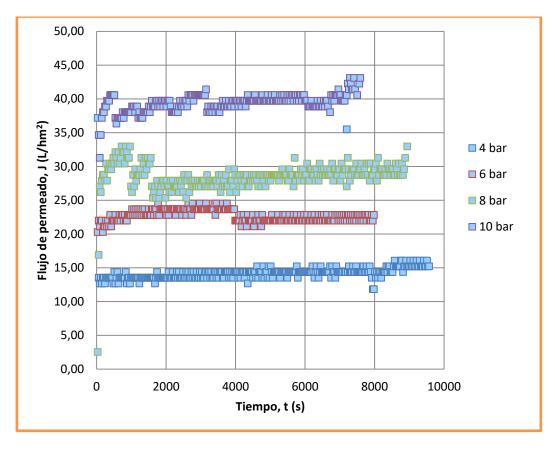


Figura 23. Flujo de permeado de la etapa I para cada presión aplicada con respecto al tiempo.

En la Figura 24 se representa el flujo de permeado estacionario  $(J_s)$  obtenido en la etapa I con respecto a la presión aplicada para cada uno de los experimentos, pudiendo comprobarse que el comportamiento de dicho parámetro es lineal y proporcional a la presión transmembrana aplicada.

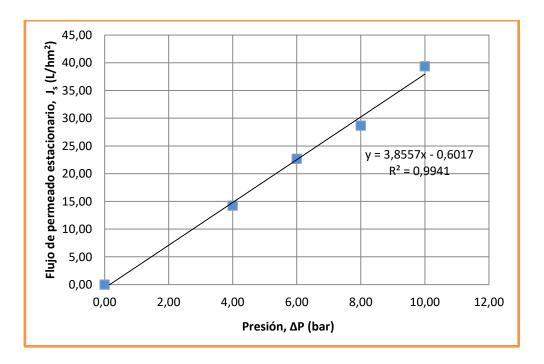


Figura 24. Flujo de permeado estacionario de la etapa I con respecto a la presión aplicada.

Tanto la primera etapa como las siguientes presentaron un comportamiento similar del flujo estacionario en relación a la presión transmembrana, acorde a la Ley de Darçy (Ecuación 8):

$$\frac{1}{\mu \times R_t} = \frac{J_s}{\Delta P}$$
 (Ec. 8)

donde  $\mu$  es la viscosidad del fluido (kg/ms),  $R_t$  es la resistencia total (m<sup>-1</sup>) y J es el flujo de permeado medio (m<sup>3</sup>/sm<sup>2</sup>) para la presión transmembrana aplicada  $\Delta P$  (Pa).

En la tabla 1 se presentan los valores obtenidos para las etapas II, III, IV y V de cada ensayo. El flujo de permeado estacionario  $(J_s)$  para cada presión ejercida permaneció prácticamente constante para cada etapa, o lo que es igual para cada presión transmembrana aplicada. Al no existir una disminución considerable de dicho flujo entre etapas, se puede asumir que la membrana no sufrió un ensuciamiento apreciable en los experimentos de corta duración y la resistencia total,  $R_t$ , resultó ser prácticamente la resistencia de la propia membrana. Además, el término de la ecuación de Darçy  $(1/\mu*R_t)$  fue similar para cada etapa.

Fase		J <sub>s</sub> (L	/ <b>hm</b> <sup>2</sup> )		R <sup>2</sup>	$1/\mu *R_t (m^2s/kg)$				
	4 bar	6 bar	8 bar	10 bar	gráfico	4 bar	6 bar	8 bar	10 bar	
II	15,87	23,87	30,13	39,30	0,9983	1,10208E-11	1,1051E-11	1,0462E-11	1,0917E-11	
III	15,78	23,52	30,79	38,54	0,9998	1,09583E-11	1,0889E-11	1,0691E-11	1,0706E-11	
IV	14,98	22,48	29,05	38,34	0,9981	1,04028E-11	1,0407E-11	1,0087E-11	1,0650E-11	
V	14,03	22,51	30,14	39,94	0,9961	9,74306E-12	1,0421E-11	1,0465E-11	1,1094E-11	

Tabla 1. Valores experimentales de  $J_s$  y  $(1/\mu * R_t)$  para las etapas II, III, IV y V respecto a la presión aplicada.

En las tablas 2 y 3 se presentan los valores de los parámetros evaluados en las diferentes corrientes (alimentación, permeado y rechazo) para los ensayos de la etapa I a las diferentes presiones transmembrana aplicadas:

			$\Delta P = 4 ba$	ır	Δ	$\Delta P = 6 \ bar$	r
Parámetro	Unidades	A	R	P	A	R	P
C.E. 25 °C	μS/cm	2370	2320	1259	2370	2380	1100
pН		7,07	8,87	8,82	7,07	7,85	8,41
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	ppm	0	97,44	41,28	0	0	13,44
HCO <sub>3</sub>	ppm	1565,99	1331,02	732,49	1565,99	1588,44	675,39
TA	°F	0	8,12	3,44	0	0	1,12
TAC	°F	128,36	125,34	66,92	128,36	130,2	57,6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ppm	87,06	85,92	1,56	87,06	93,16	1,46
CI <sup>-</sup>	ppm	26,35	25,07	20,32	26,35	25,99	19,52
NO <sub>3</sub>	ppm	2,18	2,08	1,84	2,18	2,13	1,78
Br <sup>-</sup>	ppm	0,07	0,06	0,06	0,07		0,06
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ppm	0,2	0,44		0,2	0,55	
F	ppm	10,52	10,01	4,70	10,52	11,2	3,90
Ca <sup>2+</sup>	ppm	30,60	30,64	2,73	30,60	32,51	2,04
$Mg^{2+}$	ppm	73,23	72,62	4,07	73,23	78,33	3,02
K <sup>+</sup>	ppm	75,51	72,68	48,07	75,51	75,98	41,14
Na <sup>+</sup>	ppm	469,93	450,65	308,79	469,93	470,64	265,21

A = Alimentación; R = Rechazo; P = Permeado

Tabla 2. Caracterización físico-química de las corrientes de la etapa I para las presiones de 4 y 6 bar.

		Δ	$\Delta P = 8 \ ba$	r	Δ	P = 10 ba	ır
Parámetro	Unidades	A	R	P	A	R	P
C.E. 25 °C	μS/cm	2450	2540	1023	2380	2580	953
pН		7	8,13	8,01	7,03	7,79	7,6
CO <sub>3</sub> <sup>2</sup> -	ppm	0	0	0	0	0	0
HCO <sub>3</sub>	ppm	1559,16	1683,6	638,3	1566,48	1705,56	596,34
TA	°F	0	0	0	0	0	0
TAC	°F	127,8	138	52,32	128,4	139,4	48,88
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ppm	86,62	101,48	1,37	86,87	102,69	1,34
CI.	ppm	26,17	26,44	19,75	26,33	27,25	17,20
NO <sub>3</sub>	ppm	2,17	2,08	1,79	2,24	2,2	1,61
Br <sup>-</sup>	ppm	0,07	0,07	0,05	0,07	0,07	0,04
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ppm	0,24	0,31		0,19	0,36	
F-	ppm	10,49	11,49	3,29	10,53	110,63	3,28
Ca <sup>2+</sup>	ppm	30,46	35,38	2,15	30,99	35,71	1,48
$Mg^{2+}$	ppm	72,32	84,23	3,33	73,07	85,27	2,27
K <sup>+</sup>	ppm	74,57	80,05	36,83	75,32	81,58	34,51
Na <sup>+</sup>	ppm	463,30	494,15	240,57	469,62	503,24	227,51

A = Alimentación; R = Rechazo; P = Permeado

Tabla 3. Caracterización físico-química de las corrientes de la etapa I para las presiones de 8 y 10 bar.

En esta primera etapa y con los datos analíticos de cada corriente, se puede confirmar que a mayor presión aplicada se consigue un mayor corte o rechazo de las especies presentes en la alimentación. De esta manera se justifica con el modelo solución-difusión-imperfección que para conseguir más retención de las sales presentes en la alimentación se debe trabajar bajo presiones más elevadas (García et al, 2004).

Los posteriores análisis de las muestras correspondientes a las etapas II, III, IV y V confirman la influencia que tiene la presión sobre la retención de las sales presentes en el agua. Los valores obtenidos para cada etapa y presión transmembrana se recogen en el Anexo I.

Los análisis de las muestras del permeado obtenido en cada etapa muestran concentraciones elevadas para que el agua tratada por nanofiltración sea apta para consumo (RD 140/2003). Por ello, el permeado recolectado en cada una de estas etapas se trató de nuevo en un proceso de NF. De esta manera se simuló la operación de 2 pasos en serie, habitual en plantas industriales. En este caso se realizó un único ensayo a la presión de 10 bar y el flujo de permeado estacionario, J<sub>s</sub>, alcanzado fue 39,85 L/hm². En cuanto a los parámetros analíticos, los valores obtenidos se muestran en la tabla 4.

		$\Delta P = 1$	0 bar
Parámetro	Unidades	A	P
C.E. 25 °C	μS/cm	983	319
pН		8,43	8,09
CO <sub>3</sub> <sup>2</sup> ·	ppm	13,44	0
HCO <sub>3</sub>	ppm	536,31	164,46
TA	°F	1,12	0
TAC	°F	46,2	13,48
SO <sub>4</sub> <sup>2</sup> -	ppm	0,439	0
Cl <sup>-</sup>	ppm	18,607	11,923
NO <sub>3</sub>	ppm	1,412	1,043
Br <sup>-</sup>	ppm	0,049	0,037
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ppm		
<b>F</b> -	ppm	3,225	0,704
Ca <sup>2+</sup>	ppm	0,297	0
$\mathbf{Mg}^{2+}$	ppm	4,215	0,4
$\mathbf{K}^{+}$	ppm	29,793	7,872
Na <sup>+</sup>	ppm	204,664	59,824

A = Alimentación; P = Permeado

Tabla 4. Caracterización físico-química de las muestras de alimentación y permeado final del ensayo simulado del segundo paso en serie realizado a una presión de 10 bar.

Los constituyentes del agua, fluoruro y sodio, exhibieron valores significativamente mayores a los permitidos por RD 140/2003 en el permeado del primer paso en serie, (F = 3,23 mg/L; Na<sup>+</sup> = 204,66 mg/L) empleado como alimentación del segundo paso por lo que era imprescindible conseguir reducir su concentración para poder destinarla al consumo. Este segundo paso de NF logró producir un permeado con una composición final en los límites legales permitidos, pudiendo ser considerada como potable.

## 5.2. Estudio de larga duración.

Los tres estudios desarrollados a largo plazo a escala laboratorio mostraron evoluciones y comportamientos diferentes (Figura 25). En estos ensayos aplicando las condiciones más colmatantes se consiguió un mayor corte y por tanto, mayor retención de F<sup>-</sup>. No obstante, operar en condiciones más severas, podía provocar un aumento en los problemas de operación asociados.

En un primer estudio en que se sometió a nanofiltración agua blanca real procedente de la galería Hoya del Cedro sin concentrar a una presión de 8 bar durante 5 días (SC 8 bar) se observó una evolución del flujo de permeado prácticamente constante a lo largo del ensayo, por lo que no hay indicios de ensuciamiento de la membrana (Figura 25).

Posteriormente, se procedió a nanofiltrar agua blanca real de la galería preconcentrada, con una concentración inicial de 17 ppm de F (C 10 bar). La unidad estuvo en marcha alrededor de 9 días a una presión de 10 bar. En la Figura 25 se aprecia una disminución del flujo de permeado a medida que pasan los días, lo que responde a un progresivo ensuciamiento de la membrana asociado a la preconcentración de la alimentación.

Después de los resultados obtenidos en este segundo estudio, se procedió a realizar el mismo experimento con agua real preconcentrada pero a una presión menor, 8 bar. Durante este ensayo tuvo lugar una disminución del flujo del permeado con respecto al tiempo menos acusada que a 10 bar, como se muestra en la Figura 25 (C 8 bar). Por tanto, se corresponde con la construcción de ensuciamiento en la membrana. Este ensayo tuvo una duración aproximada de dos semanas y se caracterizaron las corrientes de alimentación y permeado, así como la membrana, para conocer los constituyentes del agua que pueden estar precipitando en la membrana y provocando el ensuciamiento de ésta.

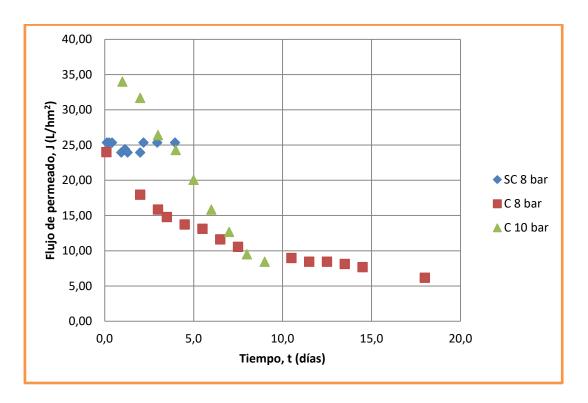


Figura 25. Evolución temporal del flujo de permeado obtenido en los tres estudios a largo plazo de laboratorio, según las condiciones de operación especificadas.

Para complementar el estudio del comportamiento de la membrana a largo plazo se realizó un análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (EDX) a fin de identificar las especies precipitadas y/o absorbidas en la superficie de la membrana.

Los análisis de SEM se realizaron tanto para la membrana nueva, como para la membrana sucia y tras la limpieza química (Figura 26, 27 y 28).

En la Figura 26 se muestran los resultados de la microscopía electrónica y el espectro de la membrana nueva. El análisis revela que la composición de la membrana en peso es de un 45,07% de oxígeno, 51,27% de azufre y un 3,65% de cloro.

Para la membrana sucia, los valores obtenidos de composición elemental tras el proceso de NF se muestran en la Figura 27. Los componentes presentes en mayor cantidad son el oxígeno, el azufre y el calcio con un 53,95%, 35,38% y 37,93% en peso, respectivamente. Sin embargo, también hay otros constituyentes minoritarios resultantes del ensuciamiento de la membrana como son: 2,28% de cloro, 0,43% de magnesio, 3,16% de sílice, 0,31% de potasio, 1,58% de cobre, 1,33% de zinc y 1,32% de bromo. Además, en esta misma figura, se puede visualizar el estado de la membrana tras el proceso de NF.

Del mismo modo, se realizaron los análisis para la membrana tras la limpieza química. El resultado se muestra en la Figura 28 donde, aparte de la microscopía electrónica, se presenta el espectro tras la limpieza química, que resultó ser: 47,09% de oxígeno, 50,45% de azufre y 2,46% de cloro, coincidiendo así prácticamente con el estado de la membrana nueva.

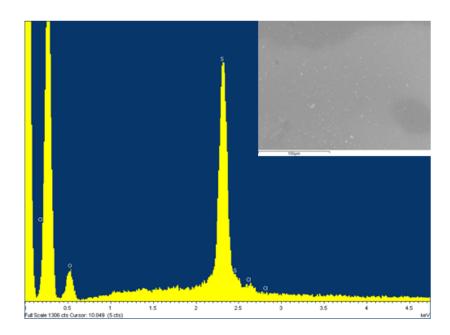


Figura 26. Microscopía electrónica de barrido y espectro de la membrana nueva (x100) (SEM).

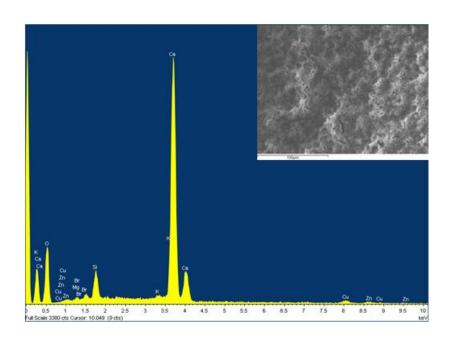


Figura 27. Microscopía electrónica de barrido y espectro de la membrana sucia (x100) (SEM).

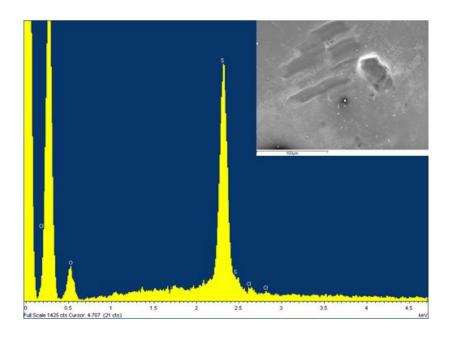


Figura 28. Microscopía electrónica de barrido y espectro de la membrana tras limpieza química (x100) (SEM).

El precipitado generado en la membrana durante los estudios a largo plazo con la alimentación preconcentrada, se sometió a análisis DRX, resultando ser básicamente, carbonato cálcico (Figura 29).

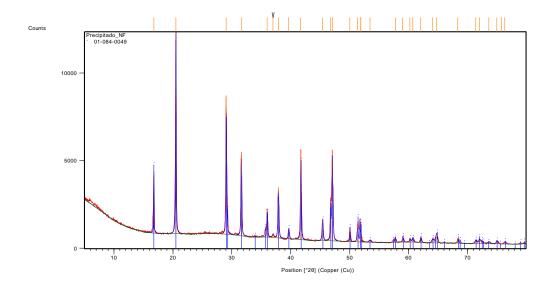


Figura 29. Espectro de difracción de rayos X del precipitado de la membrana sucia (DRX).

Este resultado se corroboró mediante las analíticas de las muestras de alimentación y permeado de cada uno de ellos.

El estudio llevado a cabo a 8 bar con agua preconcentrada permitió recoger información relativa a la composición del precipitado de la membrana a partir de las características de la alimentación y del permeado. Los valores mostrados en la tabla 5 corresponden a las características de las corrientes de la alimentación y el permeado obtenidas inicialmente y al cabo de la segunda semana de filtración. Esta información junto con la extraída de los estudios previos de DRX indican que, durante la segunda semana de experimento, la alimentación (A') parte de un contenido en calcio más bajo que al inicio del ensayo (Ca<sup>2+</sup>= 9,2 ppm). Este parámetro, como también los carbonatos y bicarbonatos, corroboran que el ensuciamiento de la membrana está relacionado con la precipitación de carbonato cálcico.

			$\Delta P = 0$	8 bar	
Parámetro	Unidades	A	P	A'	<b>P</b> '
C.E. 25 °C	μS/cm	3020	1436		
pН		8,74	8,6	8,95	8,78
CO <sub>3</sub> <sup>2</sup> -	ppm	143,04	26,88	179,52	58,08
HCO <sub>3</sub>	ppm	2017,39	867,18	1770,95	995,52
TA	°F	11,92	2,24	14,96	4,84
TAC	°F	189,2	75,56	175,08	91,28
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ppm	174,94	2,82	174,94	2,81
Cl <sup>-</sup>	ppm	31,98	28,57	31,98	28,58
NO <sub>3</sub>	ppm	2,45	2,18	2,45	2,18
Br <sup>-</sup>	ppm	0,08	0,07	0,08	0,07
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ppm	1,16		1,16	
<b>F</b> -	ppm	17,76	5,26	17,76	5,26
Ca <sup>2+</sup>	ppm	29,5	6,58	9,2	3,33
$\mathrm{Mg}^{2+}$	ppm	137,72	8,86	133,16	20,37
K <sup>+</sup>	ppm	110,37	53,09	110,04	61,07
Na <sup>+</sup>	ppm	664,91	342,45	655,25	399,57

A = Alimentación primera semana

P = Permeado primera semana

A' = Alimentación segunda semana

P' = Permeado segunda semana

Tabla 5. Valores analíticos de las muestras de alimentación (agua real preconcentrada) y permeado a una presión de 8 bar.

En el Anexo 2 se recogen los valores obtenidos para los otros dos estudios de NF: agua blanca real sin concentrar previamente a 8 bar y agua real preconcentrada a 10 bar.

### 5.3. Estudio de simulación.

Las características del agua blanca procedente de la galería Hoya del Cedro, evaluada en el laboratorio, se recogen tal y como se muestra en el programa de simulación en la figura 30, bajo las condiciones de operación establecidas en los estudios de laboratorio.

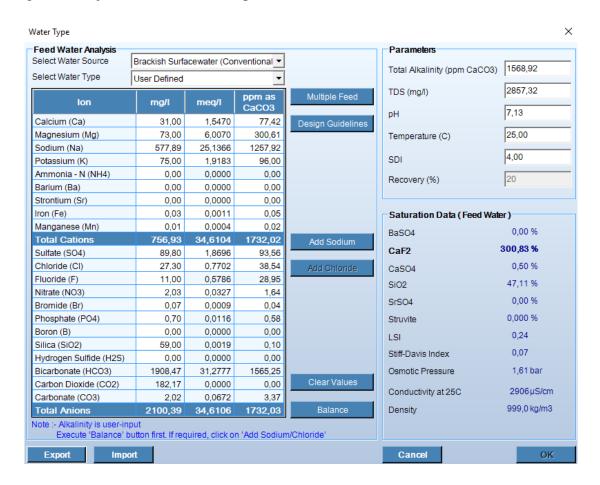


Figura 30. Caracterización físico-química de la corriente de alimentación tal y como aparece en la pantalla de WinFlows.

Sabiendo el caudal de alimentación empleado en los estudios experimentales para el área de la membrana comercial DK de 36,2 m<sup>2</sup> y considerando el caudal de alimentación de 0,12 m<sup>3</sup>/h utilizado en los ensayos de laboratorio, se podrían tratar 310,5 m<sup>3</sup>/h.

La membrana a utilizar es propia de procesos de NF del tipo DK8040F30. El sistema está dispuesto en un único elemento con una conversión del 20%.

A la hora de ejecutar el programa, con las condiciones descritas, se obtuvo un error ya que el simulador resultó incapaz de operar con estos datos de partida. Esto se puede deber a diversos motivos como son:

- El flujo de permeado correspondiente al caudal de alimentación 310,5 m<sup>3</sup>/h es muy elevado, considerándose un valor extremo fuera del rango de trabajo del simulador.
- La disposición de la membrana para el programa es arrollamiento en espiral, mientras que para los ensayos de laboratorio se realizaron con una disposición plana. De ahí la diferencia que existe con las velocidades y el flujo de permeado y de ahí las diferencias obtenidas.
- El sistema a escala laboratorio se operó en circuito cerrado, pero la simulación no se lleva a cabo del mismo modo, constituyendo una contradicción entre datos experimentales y simulados.

Por esta razón, se decidió operar de otra manera, proponiendo diferentes valores de las variables del simulador, admisibles por el mismo, que se asemejen en lo posible a las experimentales, para así determinar las condiciones óptimas que se ajustasen a los datos del simulador. Para ello, se realizaron diferentes intentos de simulación, modificando las variables presentes y observando las respuestas generadas.

En primer lugar, se estudió la influencia de la conversión y el caudal de alimentación. Se observó que, independientemente del caudal de alimentación considerado, existía un límite de conversión: 20%. Sobrepasar dicho valor suponía un posible inconveniente para la ejecución del programa, pues el proceso constaba de una única etapa.

A partir de esta información se fijaron unas primeras condiciones de trabajo según el simulador y, posteriormente, se evaluó más detalladamente la reacción del sistema, ante las variaciones de caudal de alimentación y manteniendo la conversión en 20%. Se partió de 1,23 m³/h, al tratarse del caudal nominal estipulado por el simulador. En la Figura 31 se muestra la evolución del flujo de permeado y la presión según el simulador, en relación al caudal de alimentación, que como puede observarse es de tipo lineal para ambos parámetros. En el caso de la calidad de permeado obtenido, en

términos de Sólidos Disueltos Totales (TDS) se reduce considerablemente en el permeado al aumentar el caudal de alimentación (Figura 32).

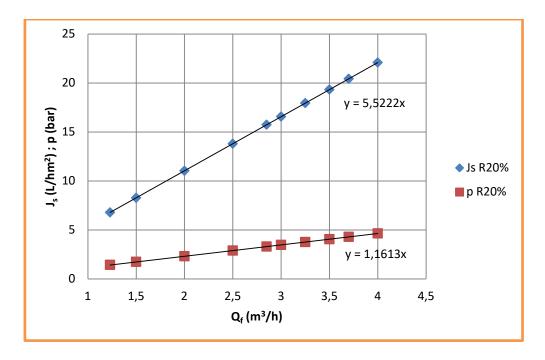


Figura 31. Evolución del flujo de permeado y de la presión de alimentación en función del caudal de alimentación aplicado, para una conversión del 20%.

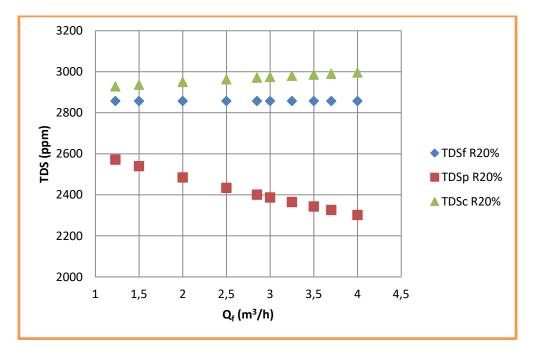


Figura 32. Evolución de la concentración de Sólidos Disueltos Totales (TDS) de las corrientes de alimentación, permeado y concentrado con el caudal de alimentación aplicado, para una conversión del 20%.

Asimismo, la simulación mostró que para caudales de alimentación en el rango de 2,85-3,7 m<sup>3</sup>/h, se conseguía mantener el sistema dentro de una conversión adecuada, sin que el software arrojase errores y además, ajustándolo a los requisitos de operación en una sola etapa.

En resumen, la simulación permitió establecer las condiciones óptimas de operación de la GE-DK en una sola etapa: conversión del 20% y caudal de alimentación entre 2,85-3,7 m³/h. Sin embargo, el programa advierte para estas condiciones, el riesgo de precipitación de carbonato cálcico (CaCO<sub>3</sub>) y fluoruro de calcio (CaF<sub>2</sub>) en la corriente de rechazo.

Aunque la simulación de la NF no indica graves complicaciones durante el proceso, se decidió estudiar cómo corregir la alta concentración de sales en la corriente de concentrado con el fin de evitar problemas en elementos posteriores y aumentar el *recovery* global de la planta de tratamiento.

Para contrarrestar el carácter incrustante del rechazo por precipitación de CaCO<sub>3</sub> existen diferentes posibilidades: reducir la conversión del sistema, acidificar la alimentación con ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) o clorhídrico (HCl) o realizar un ablandamiento previo a la NF añadiendo hidróxido de calcio. Activando cualquiera de estas alternativas de mejora, también se podría evitar la precipitación del CaF<sub>2</sub>.

De las opciones mencionadas, se decidió valorar: la influencia de la conversión y el comportamiento de la acidificación en el sistema.

El diseño de la instalación de NF considera un elemento, de ahí que el valor de la conversión resulte ser tan bajo (20%). Por este motivo no se consideró reducirla aún más, pues para este caso, aunque se consiga reducir la alcalinidad de la corriente de salida se estaría tratando el agua con una conversión muy baja.

La aportación de ácido a la corriente de alimentación no elimina la posible precipitación de sales, pero si reducir su impacto. En las Figuras 33 a 35 se muestra el efecto de la adición de ácido sulfúrico en la disminución de la posible precipitación de carbonato y fluoruro de calcio, que corresponde con un Índice de Langelier próximo a cero.

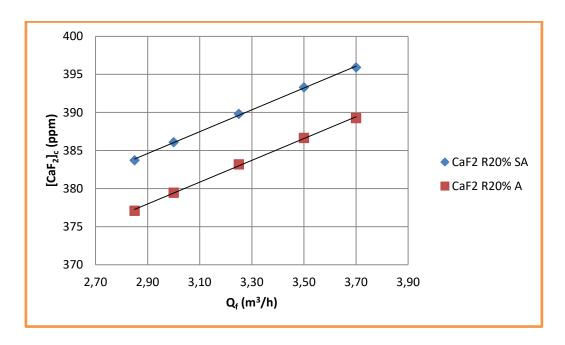


Figura 33. Precipitado de fluoruro de calcio en el concentrado en función del caudal de alimentación en el rango óptimo de trabajo con acidificación y sin ella.

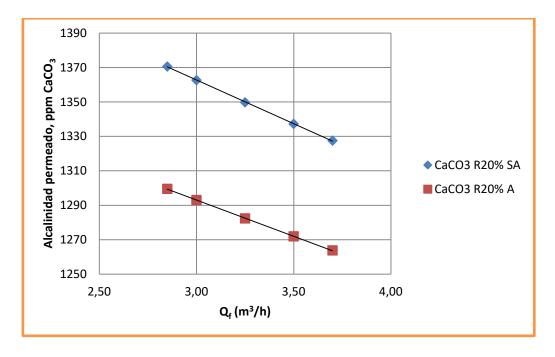


Figura 34. Alcalinidad en ppm de carbonato cálcico en el permeado según el caudal alimentado, en el rango óptimo de trabajo, con y sin acidificación de la alimentación.

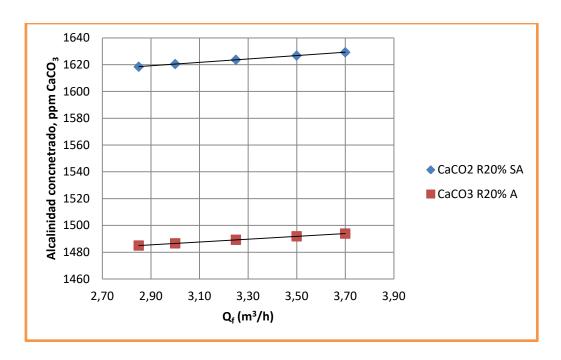


Figura 35. Alcalinidad en ppm de carbonato cálcico del concentrado según el caudal de alimentación, en el rango óptimo de trabajo, con y sin acidificación de la misma.

En el Anexo 3 se recoge el informe generado por el simulador WinFlows durante el estudio realizado.

### 6. Conclusiones.

#### 6.1. Conclusiones.

## 6.1.1. Primer estudio (laboratorio y corta duración).

La membrana NF GE-DK no sufre ensuciamiento para las condiciones de operación empleadas aunque se haya considerado el caso de operar el tubo de presión con 5 elementos y aumentado la concentración de alimentación a cada uno, en un 20%. Por ello, el flujo de permeado permanece constante durante el ensayo y puede deberse a que el tiempo de ensayo haya sido insuficiente para producir precipitaciones de sales en la membrana.

La presión utilizada en el proceso de NF en la unidad SEPA CF II está relacionada con la retención de sales de forma directamente proporcional. El porcentaje de retención de sales para esta unidad es de un 80%, aproximadamente. Una relación similar se observa entre el flujo de permeado obtenido y la presión transmembrana aplicada.

La NF en un único elemento proporciona un permeado con altas concentraciones de sales que dificultan la consideración del agua nanofiltrada como apta para consumo de la población. Para conseguir llegar a los límites legales establecidos en el RD 140/2003, es necesario realizar un tratamiento del agua de Hoya del Cedro en 2 pasos.

# 6.1.2. Segundo estudio (laboratorio y larga duración).

Los estudios se vuelven a realizar aumentando el tiempo de operación para observar el comportamiento de la membrana a largo plazo. Pero tampoco en este caso se observan síntomas de ensuciamiento de la membrana por lo que se decide preconcentrar la alimentación (17 ppm F) y así estudiar la respuesta de la unidad. Para este último caso, el flujo de permeado disminuía con respecto al tiempo debido a la presencia de precipitado en la membrana.

Conclusiones.

El análisis SEM de la membrana permitió confirmar que la limpieza química permite recuperar eficazmente la membrana de NF.

El análisis DRX confirma, al igual que la caracterización analítica de las muestras, que el precipitado dispuesto sobre la membrana corresponde a carbonato cálcico.

## 6.1.3. Tercer estudio (simulación por ordenador).

La simulación de la NF con el software WinFlows, bajo las condiciones de operación ensayadas previamente en laboratorio, mostró errores a la hora de ejecutar el programa debido, entre otras cosas, al elevado flujo de permeado considerado (superior al límite del simulador), la disposición de la membrana en una geometría diferente y la operación en circuito cerrado.

Las condiciones óptimas de trabajo según el simulador corresponden a: conversión del 20% y caudal de alimentación comprendido entre 2,85-3,7 m<sup>3</sup>/h. Aunque no se genera ningún problema en el módulo durante el proceso, el simulador advierte que en la corriente de concentrado puede precipitar carbonato cálcico y fluoruro de calcio.

Las alternativas estudiadas para reducir la concentración de sales en el rechazo han sido: disminuir la conversión, opción descartada debido a que al tratarse de un único elemento, el sistema ya presentaba una conversión baja, o bien, añadir ácido a la corriente de alimentación.

La acidificación de la corriente de alimentación con ácido sulfúrico no consigue eliminar la posibilidad de precipitación en el rechazo, pero si reducirla.

#### **6.2.** Conclusions.

## 6.2.1. First study (laboratory and short-term).

The NF GE-DK membrane does not suffer fouling for the operating conditions imposed, although the simulated operation with 5 elements in the pressure tube and the corresponding increase of feed concentration around 20% has been considered for each element. Therefore, the permeate flow remains constant during the test and may be due to insufficient test time to produce salt precipitations in the membrane.

The pressure applied in the NF carried out in the SEPA CF II unit is directly proportional to the salt rejections observed. The percentage of retention of salts for this unit is approximately 80%. A similar relationship is observed between the flow of permeate obtained and the applied transmembrane pressure.

The NF in a single element provides permeate with high concentrations of salts that hinder the consideration of the nanofiltered water as suitable for consumption by the population. In order to reach the legal limits established in RD 140/2003, it is necessary to carry out a water treatment of Hoya del Cedro in 2 steps.

## 6.2.2. Second study (laboratory and long-term).

The studies carried out at long term did not show membrane fouling so it was decided to preconcentrate the feed (17 ppm F) and study the response of the unit. For the latter case, the permeate flow decreased with respect to time due to the presence of a precipitate in the membrane.

SEM analysis of the membrane illustrated chemical cleaning efficiency on NF recovery.

DRX analysis confirmed precipitation of calcium carbonate in membrane.

## 6.2.3. Third study (computer simulation).

WinFlows simulator, under the operating conditions of the laboratory, shows mistakes in running process due to: the high permeate flow that exceeds the limit, the arrangement of the spiral wound membrane that does not coincide with the experimental studies and the performance at closed loop circuit.

The optimal work conditions for the simulator correspond to: conversion of 20% and a feed flow between 2,85-3,7 m<sup>3</sup>/h. Although no problem is generated in the module during the process, the simulator advises that calcium carbonate and calcium fluoride may precipitate in the concentrate stream.

The alternatives ways for decreasing the concentration of the reject stream were: conversion reduction (not recommendable because it is already low) or adding acid to the feed stream.

The acidification of the feed stream with sulfuric acid cannot eliminate the possible precipitation in the concentrate but it can reduce it.

# 7. Bibliografía.

Arora, M., Maheshwari, R.C. (2011). Groundwater purification by membrane technology. *Environmentalist*, *31* (1), 20-25.

Ben Nasr, A., Charcosset, C., Ben Amar, R., Walha, K. (2013). Defluoridation of water by nanofiltration. *Journal of Fluorine Chemistry*, *150*, 92–97.

Bi, F., Zhao, H., Zhou, Z., Zhang, L., Chen, H., Gao, C. (2016). Optimal design of nanofiltration system for surface water treatment. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24, 1674–1679.

BOE 2003. Real Decreto 140/2003 de 7 de Febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.

Consejo Insular de Aguas de Tenerife. Redes de control químico de las masas de aguas subterráneas en Tenerife consultado el 23 de Octubre de 2017 recuperado de http://www.aguastenerife.org/images/pdf/ponenciasdocumentos/Articulo%20AQUAM AC%20final.pdf

Consejo Insular de Aguas de Tenerife. Revisión de la situación y estado de los accesos a las obras de captación de aguas subterráneas en Tenerife consultado el 23 de Octubre de 2017 recuperado de http://www.aguastenerife.org/9\_OCAS/Fichas/2016/0809701.pdf

Delgado Díaz, S., Díaz González, F., León González, F.O. (2011). Eliminación de fluoruro en aguas de Tenerife con membranas de nanofiltración. *Anuario del Instituto de Estudios Canarios*, LV, 307-322.

Elazhar, F., Touir, J., Elazhar, M., Belhamidi, S., El Harrak, N., Zdeg, A., Hafsi, M., Amor, Z., Taky, M., Elmidaoui, A. (2015). Techno-economic comparison of reverse osmosis and nanofiltration in desalination of a Moroccan brackish groundwater. *Desalination and Water Treatment*, 55 (9), 2471-247.

García Olmos, C.F., Álvarez Sáiz, J.R., Luque Rodríguez, S., Coca Prados, J. (2004). Modelo solución-difusión-imperfección en el proceso de acondicionamiento de aguas mediante tecnologías limpias. *Colombia Forestal*, 8 (17), 94-102.

Gobierno de Canarias, 2017. Aguas. Sistemas de extracción tradicionales recuperado de http://www.gobiernodecanarias.org/medioambiente/piac/temas/aguas/mas-informacion/sistemas-extraccion-tradicionales/

Gobierno de Canarias, 2017. Recursos hídricos en Canarias recuperado de http://www3.gobiernodecanarias.org/medusa/ecoblog/mgarcid/files/2015/03/T-3-RUCURSOS-HDRICOS-EN-CANARIAS.pdf

Harrison, P.T.C. (2005). Fluoride in water: A UK perspective. *Journal of Fluorine Chemistry*, 126, 1448-1456.

INE - Instituto Nacional de Estadística, 2016. Encuesta sobre el Suministro y Saneamiento del Agua recuperado de http://www.ine.es/prensa/np992.pdf

Jadhav, S.V., Bringas, E., Yadav, G.D., Rathod, V.K., Ortiz, I., Marathe, K.V. (2015). Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal. *Journal of Environmental Management*, 162, 306-325.

Kwai Kut, K.M., Sarswat, A., Srivastava, A., Pittman Jr., C.U., Mohan, D. (2016). A review of fluoride in african groundwater and local remediation methods. *Groundwater for Sustainable Development*, 2, 190–212.

Listiarini, K., Tor, J.T., Sun, D.D., Leckie, J.O. (2010). Hybrid coagulation-nanofiltration membrane for removal of bromate and humid acid in water. *Journal of Membrane Science*, *365* (1-2), 154-159.

López de Alda, M.J. y Barceló, D. (2008). Contaminantes orgánicos emergentes en aguas continentales y aspectos relacionados con el marco normativo y planificación hidrológica en España. En: Aguas Continentales. Gestión de recursos hídricos, tratamiento y calidad del agua ISBN: 978-84-00-08664-0. Editado por CSIC.

Mohammad, A.W., Teow, Y.H., W.L. Ang, Chung, Y.T., Oatley-Radcliffe, D.L., Hilal, N. (2015). Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. *Desalination*, *356*, 226-254.

Peña, E.; Ablan, M.; Ramírez, V., Márquez, R. (2009). Modelo del sistema de distribución de aguas blancas en la ciudad de Mérida. *Artículo de Investigación Revista Ciencia e Ingeniería*, 30 (3), 247-258.

Romero González, J.F. (2010). Control Avanzado en Procesos Industriales de Microfiltración y Ultrafiltración tangencial.

Shen, J., Schäfer, A. (2014). Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: A review. *Chemosphere*, 117, 679-691.

Sterlitech Corporation. Celda SEPA CF consultado el 15 de Noviembre de 2017 recuperado de https://www.sterlitech.com/sepa-cf-cell.html

Sterlitech Corporation. Membrana NF GE-DK consultado el 15 de Noviembre de 2017 recuperado de https://www.sterlitech.com/nanofiltration-nf-membrane-ymdksp3001.html

## 8. Anexos.

# 8.1. Anexo 1. Caracterización físico-química de las corrientes en las etapas II a V. Experimentos de corta duración.

		$\Delta P =$	4 bar	$\Delta P =$	6 bar	$\Delta P =$	8 bar	$\Delta P = 1$	10 bar
Parámetro	Unidades	A	P	A	P	A	P	A	P
C.E. 25 °C	μS/cm	2550	1321	2520	1122	2180	958	2430	917
pН		7,99	8,16	8,16	8,23	8,35	8,3	8,48	8,44
CO <sub>3</sub> <sup>2</sup> ·	ppm	0	0	0	5,76	22,56	8,16	42,24	14,88
HCO <sub>3</sub>	ppm	1698,24	854	1662,62	706,14	1384,94	586,09	1517,19	548,51
TA	°F	0	0	0	0,48	1,88	0,68	3,52	1,24
TAC	°F	139,2	70	136,28	58,84	117	49,4	131,4	47,44
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ppm	104,19	1,61	103,63	1,41	88,22	1,45	99,68	1,31
Cl	ppm	27,75	23,46	27,30	22,32	24,27	21,11	26,52	20,97
NO <sub>3</sub>	ppm	2,34	2,17	2,28	2,12	1,93	2,08	2,20	2,07
Br <sup>-</sup>	ppm	0,08	0,07	0,075	0,07	0,06	0,06	0,07	0,06
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ppm	0,37		0,46		0,38		0,47	
<b>F</b> -	ppm	11,67	4,58	11,66	3,76	10,05	3,19	11,12	3,04
Ca <sup>2+</sup>	ppm	36,49	4,09	36,23	3,48	30,74	2,83	34,49	2,89
$Mg^{2+}$	ppm	87,64	4,87	86,40	4,47	73,63	3,975	82,88	4,16
K <sup>+</sup>	ppm	82,63	50,78	81,42	42,15	69,71	34,97	78,02	33,55
Na <sup>+</sup>	ppm	509,42	322,76	501,24	271,87	430,05	229,75	479,87	222,71

Tabla A1-1. Valores analíticos de las muestras de la etapa II para las presiones aplicadas.

		$\Delta P =$	4 bar	$\Delta P =$	6 bar	$\Delta P =$	8 bar	$\Delta P = 1$	10 bar
Parámetro	Unidades	A	P	A	P	A	P	A	P
C.E. 25 °C	μS/cm	2600	1338	2560	1090	2600	999	2560	1005
pН		8,67	8,57	8,71	8,48	8,78	8,49	8,83	8,62
CO <sub>3</sub> <sup>2</sup> -	ppm	89,76	30,24	96	18,24	107,04	16,32	120,48	23,04
HCO <sub>3</sub>	ppm	1592,34	820,33	1559,16	656,85	1540,62	589,99	1493,77	592,43
TA	°F	7,48	2,52	8	1,52	8,92	1,36	10,04	1,92
TAC	°F	145,48	72,28	143,8	56,88	144,12	51,08	142,52	52,4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ppm	120,84	1,48	117,75	1,41	120,78	1,40	118,74	1,49
Cl <sup>-</sup>	ppm	27,04	25,91	26,20	24,14	26,75	22,59	26,46	22,27
NO <sub>3</sub>	ppm	2,07	2,18	1,20	2,14	2,02	2,02	2,05	1,97
Br <sup>-</sup>	ppm	0,07	0,07	0,07	0,06	0,07	0,07	0,0	0,06
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ppm	0,54		0,50		0,52		0,14	
F	ppm	12,58	4,98	12,29	3,86	12,63	3,61	12,73	3,52
Ca <sup>2+</sup>	ppm	39,93	6,17	39,19	3,83	39,95	3,17	37,93	5,24
$Mg^{2+}$	ppm	98,31	9,88	96,33	6,46	98,33	5,63	97,09	8,25
$\mathbf{K}^{+}$	ppm	85,47	50,25	83,79	39,31	85,53	35,44	81,66	35,26
Na <sup>+</sup>	ppm	523,95	319,71	509,81	256,53	520,27	235,09	504,68	236,51

Tabla A1-2. Valores analíticos de las muestras de la etapa III para las presiones aplicadas.

		$\Delta P =$	4 bar	$\Delta P =$	6 bar	$\Delta P =$	8 bar	$\Delta P = 1$	0 bar
Parámetro	Unidades	A	P	A	P	A	P	A	P
C.E. 25 °C	μS/cm	2870	1537	2480	1178	2750	1166	2490	944
pН		8,91	8,73	9,02	8,77	8,96	8,64	9,05	8,74
CO <sub>3</sub> <sup>2</sup> -	ppm	156	46,08	162,24	36,48	175,2	29,28	168,48	27,84
HCO <sub>3</sub>	ppm	1683,6	929,64	1351,27	684,66	1557,7	679,3	1383,97	547,05
TA	°F	13	3,84	13,52	3,04	14,6	2,44	14,04	2,32
TAC	°F	164	83,88	137,8	62,2	156,88	60,56	141,52	49,48
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ppm	148,01	2,13	125,75	2,01	139,33	1,88	130	1,79
Cl <sup>-</sup>	ppm	27,27	26,68	23,44	23,39	25,51	22,5	24,12	20,24
NO <sub>3</sub>	ppm	1,96	2,08	1,62	1,78	1,82	1,82	1,64	1,45
Br <sup>-</sup>	ppm	0,07	0,07	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,05
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ppm	0,41		0,24		0,24		0,26	
F	ppm	15,04	5,86	14,2	4,28	14,05	4,13	12,16	3,55
Ca <sup>2+</sup>	ppm	47,31	9,97	31,21	5,50	41,68	4,88	31,06	3,82
Mg <sup>2+</sup>	ppm	116,86	17,65	97,19	11,75	111,60	10,89	100,04	8,76
$\mathbf{K}^{+}$	ppm	92,76	55,82	78,39	41,56	87,42	40,49	80,48	32,70
Na <sup>+</sup>	ppm	571,49	357,56	476,67	268,64	534	267,55	487,97	215,84

Tabla A1-3. Valores analíticos de las muestras de la etapa IV para las presiones aplicadas.

		$\Delta P =$	4 bar	$\Delta P p =$	6 bar	$\Delta P =$	8 bar	$\Delta P = 10 \ bar$	
Parámetro	Unidades	A	P	A	P	A	P	A	P
C.E. 25 °C	μS/cm	2620	1353	2760	1089	2470	879	2490	794
pН		8,99	8,78	9,02	8,77	9,02	8,74	9,03	8,73
CO <sub>3</sub> <sup>2</sup> ·	ppm	164,64	37,44	151,68	34,08	145,44	27,36	144,96	21,6
HCO <sub>3</sub>	ppm	1442,53	699,3	1310,28	572,42	1216,1	493,86	1160,46	390,89
TA	°F	13,72	3,12	12,64	2,84	12,12	2,28	12,08	1,8
TAC	°F	145,68	63,56	132,37	52,6	123,92	45,04	119,28	35,64
SO <sub>4</sub> <sup>2</sup> -	ppm	152,33	1,90	137,45	1,66	130,04	1,40	127,39	0,78
CI.	ppm	23,68	22,49	21,15	20,06	19,8	18,14	18,91	16,36
NO <sub>3</sub>	ppm	1,23	1,35	1,12	1,21	1,01	1,08	0,96	0,86
Br <sup>-</sup>	ppm	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ppm	0,65		0,53		0,52		0,37	
F <sup>-</sup>	ppm	13,72	4,62	12,22	3,87	11,38	3,29	11,33	2,60
Ca <sup>2+</sup>	ppm	3,80	0	3,14	0	3,02	0	2,90	0
Mg <sup>2+</sup>	ppm	103,32	12,58	87,08	8,72	88,25	8,37	86,09	5,95
K <sup>+</sup>	ppm	84,37	40,89	71,28	31,42	71,19	29,54	69,60	22,25
Na <sup>+</sup>	ppm	536,92	265,40	444,17	209,31	441,61	196,82	432,75	150,59

Tabla A1-4. Valores analíticos de las muestras de la etapa V para las presiones aplicadas.

# 8.2. Anexo 2. Caracterización físico-química de las corrientes en los experimentos de larga duración.

		$\Delta P = 8 \ bar$	$\Delta P = 10 \ bar$
Parámetro	Unidades	A	A'
C.E. 25 °C	μS/cm	2230	3020
pН		9,2	8,74
CO <sub>3</sub> <sup>2</sup> -	ppm	172,32	115,68
HCO <sub>3</sub>	ppm	1098,98	1839,76
TA	°F	14,36	9,64
TAC	°F	118,8	170,08
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ppm	85,44	164,1
CI <sup>-</sup>	ppm	26,48	31,11
NO <sub>3</sub>	ppm	1,83	1,88
Br <sup>-</sup>	ppm	0,07	0,07
PO <sub>4</sub> <sup>3</sup> -	ppm		0,83
F	ppm	10,54	16,31
Ca <sup>2+</sup>	ppm	9,35	52,19
Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup>	ppm	69,11	135,71
$\mathbf{K}^{+}$	ppm	77,1	106,56
Na <sup>+</sup>	ppm	468,07	626,67

A = Alimentación sin concentrada

A' = Alimentación concentrada

Tabla A2-1. Valores analíticos de las muestras de alimentación a una presión de 8 bar sin concentrar y a 10 bar con concentración previa.

# 8.3. Anexo 3. Informe general de la simulación por medio del programa WinFlows.

			GE W	ater		
Winflows Version 3.3	3.2				DataBase Version 3.15	
			Input Data	Summary		
Project Information						
Project Name	si	mulación				
Engineer Location						
Mail ID						
Phone No.						
Comments						
Comments						
Flowsheet Configuar	ation					
Flowsheet Type	Single	Pass Flowsheet		Feed Dosing	No	
AfterFeed Dosing	Yes			Product Dosing 1	No	
Product Dosing 2	No			Feed Stripping	No	
Product Stripping	No			Raw Feed Bypass	No	
Feed Information						
Temperature, C	25	RO-1:	25			
Feed pH	7.13	Silt Density Index:	4			
Feed Stream Compos	ition(mg/l):	Source -		Brackish Surfacewater (Con	ventional)	
Calcium (Ca)	31.00			Sulfate (SO4)	89.80	
Magnesium (Mg)	73.00			Chloride (CI)	27.30	
Sodium (Na)	577.89			Fluoride (F)	11.00	
Potassium (K)	75.00			Nitrate (NO3)	2.03	
Ammonia - N (NH4)	0.00			Bromide (Br)	0.07	
Barium (Ba)	0.00			Phosphate (PO4)	0.70	
Strontium (Sr)	0.00			Boron (B)	0.00	
Iron (Fe)	0.03			Silica (SiO2)	59.00	
Manganese (Mn)	0.01			Hydrogen Sulfide (H2S)	0.00	
				Bicarbonate (HCO3)	1908.47	
				Carbon Dioxide (CO2)	182.17	
				Carbonate (CO3)	2.02	

Flow Rate S	pecifications
-------------	---------------

 Feed Flow:
 3.70 m3/hr

 Recovery %
 RO1
 20

First Pass	Array Data	3							
					Pre-stage Change, t		Permeate Pressure	Annual Ch	ange %
Stage	Housing	Element	Element Type	Element Age (yr)	Boost	Drop	bar	A-Value	B-Value
1	1	1	DK8040F30	0	0,00	0,00	0,00	5	7

Dosin	_ c	:6:-	-4:
Dosin	0.500	e CHTIC	ation

Feed Dosing to

0 LSI using Sulphuric Acid

**GE Water** Winflows Version 3.3.2 DataBase Version 3.15 Results Summary **Analytical Data** Flow Data m3/hr mg/l Raw Feed 3.70 Raw Feed TDS 2857.32 Product 0.74 Product TDS 2235.123 2974.89 Concentrate 2.98 Concentrate TDS System Data Single Pass Design Temperature: C RO-1: 25 System Rec.

Average Flux (Imh), Pass and Stage

Pass Average Stage 1
Pass 1 20,43 20.43

 Array Data

 Pass 1

 Recovery %: 20.00
 Conc. TDS(mg/l): 2974.89
 Conc. Flow: 2.96
 m3/hr

	Total			Flow, m3/hr		Pressure bar		Perm TDS
Stage	Housing	Element	Element Type	Feed	Perm	Feed	DP	mg/l
1	1	1	DK8040F30	3.70	0.74	4.31	0.04	2235.12
T-4-1								

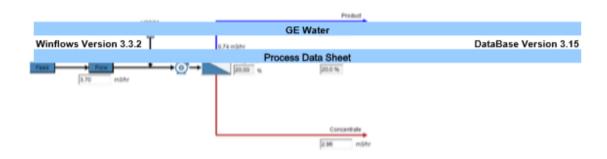
Analytical Data							
		mg/l				mg/l	
Cation	Product	Feed	Conc	Anion	Product	Feed	Conc
Ca	26.02	31.00	32.25	SO4	1.62	205.98	257.03
Mg	11.29	73.00	88.42	CI	16.31	27.30	30.05
Na	507.94	577.90	595.37	F	4.81	11.00	12.55
ĸ	66.58	75.00	77.10	NO3	1.22	2.03	2.23
NH4	0.00	0.00	0.00	Br	0.04	0.07	0.08
Ba	0.00	0.00	0.00	PO4	0.41	0.70	0.77
Sr	0.00	0.00	0.00	В	0.00	0.00	0.00
Fe	0.03	0.03	0.03	SiO2	58.95	59.00	59.01
Mn	0.01	0.01	0.01	H2S	0.00	0.00	0.00
TDS mg/l	2235.12	2827.03	2974.89	HCO3	1539.10	1762.92	1818.82
pH	6.85	6.90	6.91	CO2	288.49	287.84	287.69
				CO3	0.80	1.09	1.17
Saturation Data							
BaSO4 %	0.00	0.00	0.00	CaF2 %	56.31	297.24	389.27
CaSO4 %	0.01	1.11	1.36	SiO2 %	45.45	45.95	46.06
SrSO4 %	0.00	0.00	0.00	LSI	-0.10	0.00	0.02
Struvite %	0.00	0.00	0.00	Pi bar	1.38	1.63	1.70

#### Design Error(s) and Warning(s)

WARNING!! High LSI, LSI > 0.0. Concentrate CaCO3> saturation.

WARNING!! Concentrate CaF2 exceeds saturation in 1st Pass Conc.

Disclaimer This projection is provided as a complimentary service and does not constitute a performance warranty.



Flow Data	m3/hr	Analytical Data	mg/l
Raw Feed	3.70	Raw Feed TDS	2857.32
Product	0.74	Product TDS	2235.123
Concentrate	2.98	Concentrate TDS	2974.89
System Data		Single Pass Design	
Temperature: C	RO-1: 25		

		Pass 1	Pass 2	Pass 3
Feed Flow to 1st Stage Housing	m3/hr	3.70		
Feed Pressure	bar	4.31		
Array Recovery	96	20.00		
Permeate Flow	m3/hr	0.74		
Split Permeate Flow	m3/hr	0.00		

Pump Summary							
Main Pump			Pass 1	Pass 2	Pass 3		
	Feed Flow	m3/hr	3.70	0.00	0.00		
	Inlet Pressure	bar	0.00				
	Discharge Pressure	bar	4.31				
	Total Efficiency	%	82.88				
	Power	kW	0.53				

Total Power Consumption   kW	/	0.53

Chemical Additions					
Addition (chemical as 100 %)	Kg/Day	mg/L in fee	d		
Sulphuric Acid in Feed	10.53	0.00	LSI	0	

	GE Water	
Winflows Version 3.3.2		DataBase Version 3.15
	Streams Analytical Data	

lons, mg/l		Total Feed	Treated Feed	RO1 Feed	Final Downstream Perm
Calcium		31.00	31.00	31.00	28.02
Magnesium		73.00	73.00	73.00	11.29
Sodium		577.89	577.90	577.90	507.94
Potassium		75.00	75.00	75.00	66.58
Ammonia - N (NH4)		0.00	0.00	0.00	0.00
Barium		0.00	0.00	0.00	0.00
Strontium		0.00	0.00	0.00	0.00
Iron		0.03	0.03	0.03	0.03
Manganese		0.01	0.01	0.01	0.01
Sulfate		89.80	205.98	205.98	1.62
Chloride		27.30	27.30	27.30	16.31
Fluoride		11.00	11.00	11.00	4.81
Nitrate		2.03	2.03	2.03	1.22
Bromide		0.07	0.07	0.07	0.04
Phosphate		0.70	0.70	0.70	0.41
Boron		0.00	0.00	0.00	0.00
Silica		59.00	59.00	59.00	58.95
Hydrogen Sulfide		0.00	0.00	0.00	0.00
Bicarbonate		1908.47	1762.92	1762.92	1539.10
Carbon Dioxide		182.17	287.84	287.84	288.49
Carbonate		2.02	1.09	1.09	0.80
TDS, mg/l		2857.32	2827.03	2827.03	2235.12
Flow	m3/hr	3.70	3.70	3.70	0.74
Temperature	С	25.00	25.00	25.00	25.00
Pressure	bar	0.00	0.00	4.31	0.00
Osm. Pressure	bar	1.61	1.63	1.63	1.38
pН		7.13	6.90	6.90	6.85
Conductivity at 25C	μS/cm	2906.00	2904.00	2904.00	2246.00
Saturation Data					
BaSO4	96	0.00	0.00	0.00	0.00
CaF2	96	300.90	297.24	297.24	56.31
CaSO4	96	0.50	1.11	1.11	0.01
SiO2	96	47.11	45.95	45.95	45.45
SrSO4	96	0.00	0.00	0.00	0.00
Struvite	96	0.00	0.00	0.00	0.00
LSI		0.24	0.00	0.00	-0.10
S&DI		0.07	-0.21	-0.21	-0.36

		Book and	0
lons, mg/l		Product	Concentrate
Calcium		26.02	32.25
Magnesium		11.29	88.42
Sodium		507.94	595.37
Potassium		66.58	77.10
Ammonia - N (NH4)		0.00	0.00
Barium		0.00	0.00
Strontium		0.00	0.00
Iron		0.03	0.03
Manganese		0.01	0.01
Sulfate		1.62	257.03
Chloride		16.31	30.05
Fluoride		4.81	12.55
Nitrate		1.22	2.23
Bromide		0.04	0.08
Phosphate		0.41	0.77
Boron		0.00	0.00
Silica		58.95	59.01
Hydrogen Sulfide		0.00	0.00
Bicarbonate		1539.10	1818.82
Carbon Dioxide		288.49	287.69
Carbonate		0.80	1.17
TDS, mg/l		2235.12	2974.89
Flow	m3/hr	0.74	2.96
Temperature	С	25.00	25.00
Pressure	bar	0.00	4.27
Osm. Pressure	bar	1.38	1.70
pH		6.85	6.91
Conductivity at 25C	μS/cm	2246.00	3080.00
_	ľ		
Saturation Data			
BaSO4	96	0.00	0.00
CaF2	96	56.31	389.27
CaSO4	96	0.01	1.36
SiO2	96	45.45	46.06
SrSO4	96	0.00	0.00
Struvite	96	0.00	0.00
LSI		-0.10	0.02
S&DI		-0.36	-0.17

#### GE Water

#### Stage Permeate Data RO 1

Permeate, mg/l		RO 1 Stage 1
Calcium		26.02
Magnesium		11.29
Sodium		507.94
Potassium		66.58
Ammonia - N (NH4)		0.00
Barium		0.00
Strontium		0.00
Iron		0.03
Manganese		0.01
Sulfate		1.62
Chloride		16.31
Fluoride		4.81
Nitrate		1.22
Bromide		0.04
Phosphate		0.41
Boron		0.00
Silica		58.95
Hydrogen Sulfide		0.00
Bicarbonate		1539.10
Carbon Dioxide		288.49
Carbonate		0.80
TDS	mg/l	2235.12
Flow	m3/hr	0.74
Temperature	С	25.00
Pressure	bar	0.00
Osm. Pressure	bar	1.38
pH		6.85
Conductivity at 25C	µS/am	2246

		GE Water	
Winflows Version 3.3.2		Flores de de la Bodo	DataBase Version 3.15
Element By Element Data		Element detail Data	
Pass 1 Stage 1	Elem 1		
Flow, m3/hr			
Feed	3.70		
Perm	0.74		
Pressure, bar			
Feed	4.31		
Net Driving	3.96		
Delta P	0.04		
Feed Osm. Press	1.63		
Other			
Recovery, %	19.99		
Beta (Conc. Pol.)	1.03		
Flux, Imh	20.38		
A-Value, µm/(s-MPa)	15.00		
Permeate Ions, mg/I	10.00		
Calcium	26.02		
Magnesium	11.29		
Sodium	507.94		
Potassium	66.58		
Ammonia - N (NH4)	0.00		
Barium	0.00		
Strontium	0.00		
	0.00		
Iron	0.03		
Manganese	1.62		
Sulfate	16.31		
Chloride			
Fluoride	4.81		
Nitrate	1.22		
Bromide	0.04		
Phosphate	0.41		
Boron	0.00		
Silica	58.95		
Hydrogen Sulfide	0.00		
Bicarbonate	1539.10		
Carbon Dioxide	288.49		
Carbonate	0.80		
TDS, mg/l	2235.12		
nH	6.85		
pH			
Conductivity at 25C, µS/cm	2246.00		
Saturation Data			
BaSO4, %	0.00		
CaF2, %	56.31		
CaSO4, %	0.01		
SiO2, %	45.45		
SrSO4, %	0.00		
Struvite, %	0.00		
LSI	-0.10		
S&DI	-0.36		