

Resumen

El concepto de Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) ha evolucionado en los últimos años hacia una instalación más eficiente y que cada vez más se encamina a un diagrama de flujo basado en la recuperación de recursos. Actualmente las EDAR convencionales carecen de un rendimiento óptimo, especialmente en cuanto a consumo de energía y a la recuperación de nutrientes.

En este contexto se desarrolla el proyecto Life Necovery financiado por la Unión Europea con el fin de desarrollar un diagrama de flujo innovador para estaciones depuradoras que contribuya en la aplicación, actualización y desarrollo de la política ambiental de la Unión Europea entorno al concepto de la EDAR del siglo XXI transformando una planta consumidora de energía en una planta de recuperación de recursos.

En concordancia con esta investigación, este trabajo pretende aportar su grano de arena en la última etapa de este proyecto europeo con la producción de fertilizantes líquidos con la máxima concentración de nitrógeno para valorizar del amonio recuperado en los procesos utilizados en las EDARs.

Con ese fin se simularon disoluciones provenientes de la elución de las zeolitas cargadas de amonio con el objetivo de recuperar el amonio mediante la tecnología de los contactores líquido-líquido de membrana de fibra hueca. Obteniendo soluciones concentradas de nitrato de amonio líquido: un fertilizante muy utilizado en agricultura.

En este trabajo se incluye tanto la información sobre los tipos y las composiciones a las que se comercializan los diferentes tipos de fertilizantes como la descripción de la tecnología de separación utilizada en la etapa experimental.

Además, se llevaron a cabo determinaciones sobre el transporte de vapor de agua y de disolución que atraviesa la membrana, así como, el cálculo del coeficiente de transferencia de masa para explicar el comportamiento del sistema. También, se desarrollaron diferentes estudios sobre las condiciones y las variables significativas que se deben controlar para que el proceso de recuperación de amonio sea eficiente.

Por último, se realizó una evaluación ambiental y económica de la experimentación a escala de laboratorio y el análisis cualitativo de la aplicación del proceso a gran escala.

Sumario

RESUMEN	1
SUMARIO	3
1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. Objetivos del proyecto	8
1.2. Alcance del proyecto	8
2. VALORIZACIÓN DE AMONIO DE PLANTAS DE AGUAS RESIDUALES COMO FERTILIZANTE LÍQUIDO	9
2.1. Amonio	9
2.1.1. Equilibrio amonio-amoníaco.....	9
2.2. Tratamientos convencionales en estaciones depuradoras de aguas residuales	10
2.2.1. Métodos de eliminación de nitrógeno.....	12
2.2.1.1. Nitrificación-desnitrificación	12
2.2.1.2. Absorción	13
2.2.1.3. Intercambio iónico	13
2.2.1.4. Procesos de membrana	15
2.3. Fertilizantes	16
2.3.1. Abonos orgánicos naturales.....	16
2.3.2. Abonos inorgánicos o minerales	16
2.3.2.1. Nitrato de amonio	17
2.3.3. Tipos de fertilizantes según el estado físico.....	18
2.3.3.1. Fertilizantes sólidos.....	18
2.3.3.2. Fertilizantes líquidos.....	19
3. TECNOLOGÍA DE CONTACTORES DE MEMBRANA DE FIBRA HUECA	22
3.1. Descripción de la tecnología	22
3.2. Proceso de transferencia de masa en el contactor de membrana.....	24
3.2.1. Determinación de coeficientes individuales de transferencia de masa	25
3.3. Efecto del pH y la viscosidad en la transferencia de masa	26
3.4. Modos de operación de los contactores de membrana	28

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	29
4.1. Materiales y métodos experimentales del sistema de concentración de nitrato de amonio en circuito cerrado.....	29
4.2. Disoluciones de amoníaco y ácido nítrico.....	31
4.3. Métodos analíticos	31
4.4. Mecanismos de recuperación y modelo de comportamiento del sistema de concentración de nitrato de amonio en circuito cerrado	32
4.4.1. Balance de masa en el tanque de alimentación.....	33
4.4.2. Balance de masa en el lado interior del contactor.....	34
4.4.3. Condiciones de contorno	35
4.5. Determinación del coeficiente de transferencia de masa del amoníaco	38
4.6. Determinación de la eliminación de amoníaco	39
4.7. Determinación de la concentración de nitrato de amonio.....	40
4.8. Determinación del transporte de vapor de agua a través de la membrana.	44
4.9. Determinación del transporte de disolución del tanque de alimentación.....	46
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
5.1. Recuperación de amonio usando ácido nítrico como disolución extractora: influencia del coeficiente de transferencia de masa	48
5.2. Recuperación de amonio en forma de fertilizante: Nitrato de amonio	51
5.3. Determinación del efecto de las pérdidas del tanque de alimentación.....	53
5.3.1. Cantidad de vapor de agua transportado.....	53
5.3.1.1. Análisis de sensibilidad de K_m	56
5.3.2. Efecto de traspaso de disolución del tanque de alimentación.....	59
6. EVALUACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL	62
6.1. Evaluación del impacto ambiental a gran escala.....	62
6.2. Generación de residuos a nivel experimental.....	62
7. ESTUDIO DE COSTES DEL PROYECTO	64
7.1. Costes de personal	64
7.2. Costes de material	64
7.3. Costes de consumo generales	65
CONCLUSIONES	67
AGRADECIMIENTOS	68
BIBLIOGRAFÍA	69

1. Introducción

El concepto de Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) ha evolucionado en los últimos años hacia una planta más eficiente y que cada vez más se encamina a un diagrama de flujo basado en la recuperación de recursos. Actualmente las EDAR convencionales carecen de un rendimiento óptimo, especialmente en cuanto a consumo de energía y a la recuperación de nutrientes. De hecho, se estima que en Europa Occidental sólo el 20-25% de la energía consumida en los tratamientos de aguas residuales se recupera por medio de la digestión anaeróbica. Por este motivo, diversas líneas de investigación están abiertas en busca de una tecnología que permita ser eficiente energéticamente y que permita la recuperación de nutrientes presentes en las diferentes corrientes de una EDAR.

Life Necovery es uno de los proyectos implementados por el programa Life, instrumento financiero de la Unión Europea para la conservación del medio ambiente y los ecosistemas que, junto con el grupo de investigación SETRI del departamento de Ingeniería Química de la UPC y CETaqua, tienen como objetivo fundamental demostrar experimentalmente a escala de planta piloto, la viabilidad de un diseño de EDAR innovador (*Figura 1.1*) basado en una etapa de pre-concentración en la entrada de la depuradora, la recuperación eficiente de energía y recursos (nutrientes) y el potencial uso de estos como fertilizantes.

En concordancia con estas investigaciones, este trabajo pretende aportar su grano de arena a un proceso que en un futuro contribuirá en la aplicación, actualización y desarrollo de la política ambiental de la Unión Europea entorno a la EDAR del futuro basada en la recuperación de recursos.

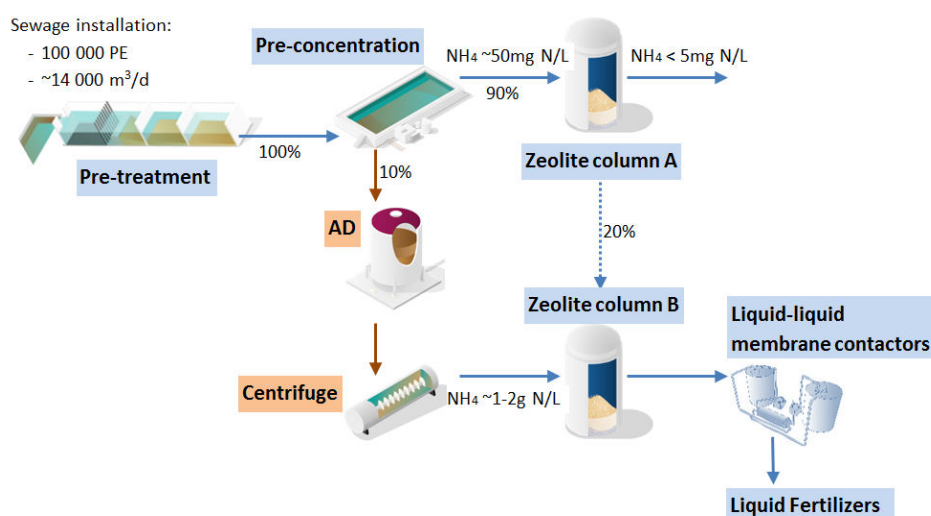


Figura 1.1 Diagrama de flujo de la tecnología implementada por Life Necovery.[1]

1.1. Objetivos del proyecto

El objetivo principal de este trabajo es mejorar la última etapa del proyecto Life Necovery en la producción de fertilizantes con la máxima concentración de nitrógeno para hacer del producto obtenido mediante la tecnología de contactores líquido-líquido un producto de interés para las empresas que comercializan fertilizantes líquidos.

Para ello, se simularon disoluciones parecidas a las provenientes de la elución de las zeolitas utilizadas en la etapa de adsorción (Zeolite column A y B, en la *Figura 1.1*) y con el uso de los contactores de líquidos recuperar el amonio mediante ácido nítrico y revalorizarlo en forma de uno de los fertilizantes más utilizados en el sector agrícola como es el nitrato de amonio líquido.

1.2. Alcance del proyecto

El alcance de este proyecto se engloba en la fase experimental a escala de laboratorio así, los resultados obtenidos quedan limitados a la corroboración de la metodología con la utilización de aguas reales provenientes de corrientes de regeneración de zeolitas cargadas de amonio. Por tanto, el estudio de los costes a gran escala y su impacto ambiental se realizaron a nivel cualitativo.

Una posible línea de investigación podría incluir un estudio de la viabilidad de este método con un sistema piloto con simulaciones más cercanas a la realidad.

2. Valorización de amonio de plantas de aguas residuales como fertilizante líquido

2.1. Amonio

El amonio es un catión poliatómico, formado por nitrógeno y oxígeno, cargado positivamente y de fórmula química NH_4^+ . El peso molecular es de 18,04 g/mol y se forma mediante la protonación del amoníaco NH_3 . Esta sustancia, presente en el proceso de la regeneración de las zeolitas, se separará mediante contactores de membrana de fibra hueca para la producción de fertilizantes líquidos.

2.1.1. Equilibrio amonio-amoniaco

El par ácido-base amonio-amoniaco es un equilibrio de carácter débil. En disolución la especie ácida, el amonio, reacciona cediendo un protón (H^+) a la solución y, en cambio, su base conjugada, el amoniaco, lo capta como se puede observar en la *Ecuación 2.1*.



A partir de la *Figura 2.1*, que contrapone la fracción de amonio-amoniaco en disolución en función del pH, se pueden apreciar las zonas de predominio de ambas especies gracias al pka de este par ácido-base.

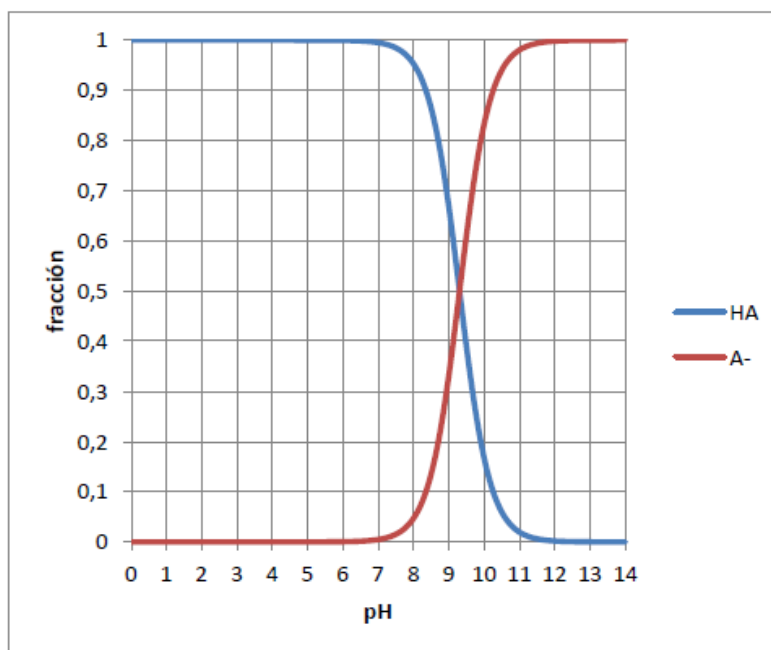


Figura 2.1 Diagrama de fracciones del sistema NH_4^+ (línea azul) y NH_3 (línea roja) [2].

Este valor también se puede calcular a partir de la constante de acidez del equilibrio con la *Ecuación 2.2*.

$$pka = -\log (K_a) = \log \left(\frac{[NH_3]+[H^+]}{[NH_4^+]} \right) \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Siendo:

- K_a : la constante de acidez del amonio.
- $[NH_3]$: la concentración de amoníaco [mol/L].
- $[H^+]$: la concentración de protones [mol/L].
- $[NH_4^+]$: la concentración de amonio [mol/L].

A temperatura ambiente el pka es igual a 9,3, de esta forma, a rangos de pH superiores a este valor la especie predominante es la base, el amoníaco, y de la misma manera, para rangos inferiores a este valor la especie predominante es el ácido, el amonio.

Para asegurar que hay un completo desplazamiento del equilibrio se deberá llevar la disolución a pH por encima de 12 si se quiere solamente la presencia de amoníaco y por debajo de 7 si únicamente se quiere la presencia de amonio.

Además del equilibrio ácido-base, en las disoluciones amoniacaes se establece un equilibrio líquido-gas debido a la disolución de amoníaco gas en agua. Este fenómeno está descrito por la Ley de Henry *Ecuación 2.3*:

$$[NH_3]_{ac} = H \cdot p_{NH_3} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Siendo:

- H : la constante de Henry para el sistema amoníaco-agua [mol/(Pa m³)].
- p_{NH_3} : la presión parcial de amoníaco gas en contacto con agua [Pa].

2.2. Tratamientos convencionales en estaciones depuradoras de aguas residuales

Una estación depuradora de aguas residuales (EDAR) tiene como objetivo básico conseguir, a partir de aguas contaminadas, un efluente que cumpla con los límites de calidad exigidos por la legislación para poder verterla al medio natural. Mediante diferentes procedimientos físicos, químicos y biológicos convencionales se eliminan los contaminantes presentes en el corriente de entrada de la EDAR (*Tabla 1*) y como se puede observar en la *Figura 2.2*.

Tabla 1 Conjunto de tratamientos que se pueden realizar en estaciones depuradoras [3].

Etapa	Tratamiento	Objetivo
Pretratamiento	Desarenador Tamizado Desgrasado Homogeneización Neutralización Aeración	Eliminación de arena Eliminación de sólidos voluminosos Eliminación de grasas Regulación de caudales y cargas Regulación del pH Eliminación de gases
Tratamiento primario	Coagulación-floculación Sedimentación Flotación	Formación de aglomerados de partículas Eliminación de sólidos en suspensión Eliminación de sólidos en suspensión
Tratamiento secundario	Filtro percolador Lodos activados Digestores anaerobios Lagunaje	Oxidación de materia orgánica biodegradable
Tratamiento terciario	Eliminación de nutrientes Filtración Adsorción Ozonización Filtración por membranas Intercambio iónico	Eliminación de nitrógeno y fósforo Eliminación de sólidos en suspensión Eliminación de color y aromas Oxidación de compuestos (color y DQO) Eliminación de compuestos disueltos Eliminación de compuestos disueltos

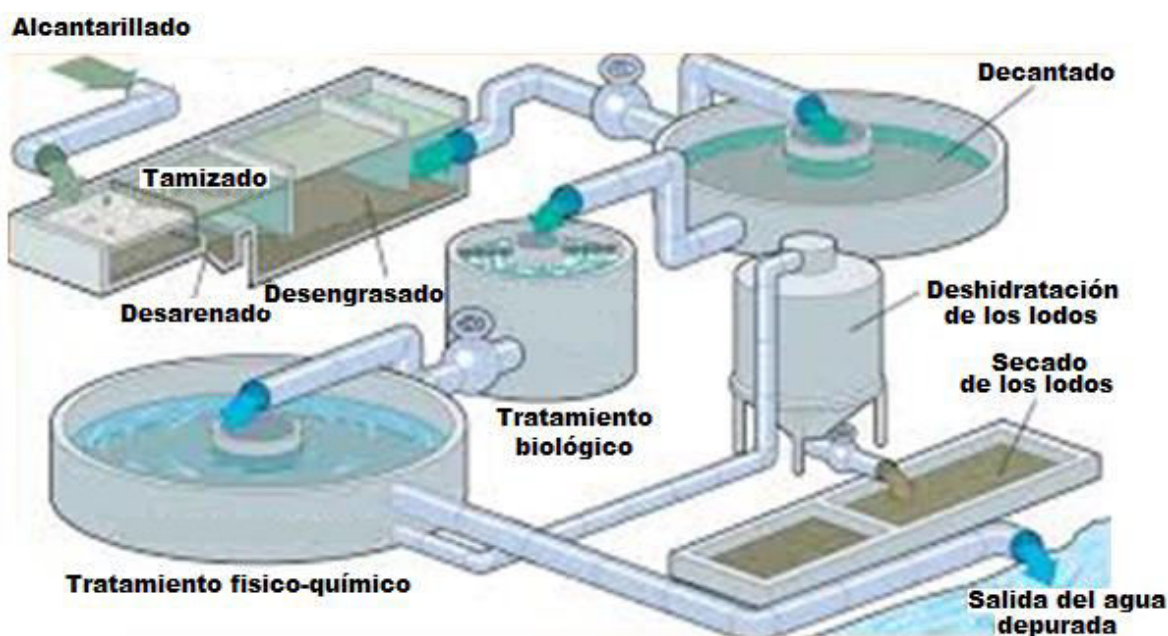


Figura 2.2 Esquema básico de una estación depuradora de aguas residuales. Fuente: Modificada de [4].

El nitrógeno presente en el medio acuático puede existir en cuatro formas diferentes: nitrógeno orgánico, nitrógeno amoniacal, nitritos y nitratos. En un agua residual sin tratar están presentes las dos primeras.

El exceso de nutrientes, nitrógeno y fósforo, en el agua provoca un gran crecimiento en plantas y otros organismos. Cuando mueren, se pudren y llenan el agua de malos olores y le dan un aspecto nauseabundo. Durante su crecimiento y su putrefacción, consumen una gran cantidad del oxígeno disuelto, disminuyendo la calidad, y dando a las aguas un carácter de no aptas para ningún uso. El resultado final es un ecosistema casi destruido. Este fenómeno se le conoce como eutrofización.

Por otra parte, el nitrógeno está contemplado por la Directiva Europea como sustancia que en ciertas condiciones puede ser perjudicial para la vida de peces y mamíferos. De esta manera, se establecen los parámetros de calidad de agua orientativa y máxima de los diferentes compuestos nitrogenados, tal como aparece en la *Tabla 2* [5].

Tabla 2. Concentraciones orientativas y máximas de nitritos, amoníaco y nitratos [5].

Sustancia	Concentración orientativa de calidad [ppm]	Concentración máxima [ppm]
Nitritos	0,2	0,5
Amoníaco	0,05	0,5
Nitratos	25	50

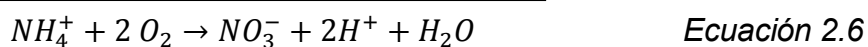
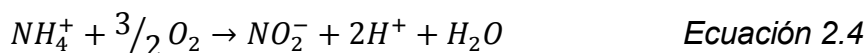
Por tanto, la eliminación de estas sustancias es primordial para poder reutilizar estas aguas de nuevo.

2.2.1. Métodos de eliminación de nitrógeno

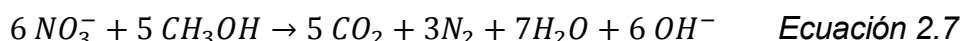
La eliminación del nitrógeno del agua tiene lugar esencialmente en el tratamiento terciario y puede llevarse a cabo mediante métodos diversos.

2.2.1.1. Nitrificación-desnitrificación

Este mecanismo de eliminación de nitrógeno es de tipo microbiano y consiste en primer lugar en una nitrificación y posteriormente en una desnitrificación. El proceso de nitrificación la realizan bacterias específicas convirtiendo el amonio en nitrato a partir de diferentes reacciones en presencia de oxígeno como se indica en las *Ecuación 2.4-2.6*.



La desnitrificación convierte, en condiciones anóxicas, los nitratos provenientes de la nitrificación y los presentes en el agua residual en nitrógeno gas consiguiendo su eliminación *Ecuación 2.7*.



Como se puede observar en la *Ecuación 2.7* la materia orgánica presente en el agua a tratar tiene un papel importante para la eliminación de nitrógeno. Tanto es así, que los procesos de nitrificación-desnitrificación son adecuados cuando la materia orgánica se encuentra en gran proporción respecto a la cantidad de nitrógeno y de otra manera habría que realizar un aporte adicional en forma de metanol o ácido acético para poder completar el proceso satisfactoriamente [6].

2.2.1.2. Absorción

La absorción es una operación físico-química en la que se transfiere materia entre una corriente gaseosa y otra líquida en una torre o columna de absorción.

En una columna de absorción el corriente de gas entrante a la columna circula en contracorriente con el líquido. El gas asciende como consecuencia de la diferencia de presión entre la entrada y la salida de la columna. El contacto entre las dos fases produce la transferencia del soluto de la fase con menor afinidad al corriente más afín. Es importante que el contacto entre ambas corrientes sea el máximo posible y que, además, el tiempo de residencia en la columna sea suficiente para obtener rendimientos de transferencia de masa óptimos. Por este motivo, se acostumbra a utilizar torres de relleno para favorecer el contacto entre ambas fases.

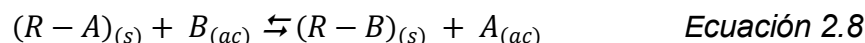
En el caso del sistema de aguas amoniacaes es necesario que las condiciones en las que se encuentre sean suficientemente básicas, como se comentó anteriormente, ya que el amonio debe presentarse en forma de amoníaco gas para que la transferencia de masa tenga lugar hacia un corriente de aire o gas inerte.[7]

2.2.1.3. Intercambio iónico

El intercambio iónico es una operación unitaria basada en la transferencia de materia fluido-partícula y tiene como objetivo la separación de uno o más iones de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga. La eficacia del proceso

depende del equilibrio sólido-fluido, de la capacidad de intercambio del sólido y de la velocidad de transferencia de materia.

El fenómeno en que se sustenta este intercambio es la adsorción, que es un proceso de separación de un soluto de una fase fluida hacia la superficie de un sólido adsorbente. La reacción que se produce en la superficie del sólido o en sus poros es la *Ecuación 2.8*.



Siendo:

- R: el sustrato sólido.
- A: el ion inicialmente enlazado con R.
- B: el ion a eliminar de la fase acuosa.

Las reacciones de intercambio iónico siguen una cinética en la que la velocidad de adsorción se reduce a medida que los *sítes* libres son ocupados por el ion a captar en la fase acuosa, hasta llegar a un estado de equilibrio. Posteriormente es necesaria una etapa de regeneración para recuperar la capacidad de adsorción del adsorbente.

Los sólidos habitualmente utilizados son las zeolitas y las partículas basadas en resinas sintéticas de tipo polimérico. Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados compuestos por una estructura cristalina, formada por una gran cantidad de canales, idónea para el intercambio de iones. Estos canales son de diámetro aproximado entre 0,5 y 0,7 nm, sólo un poco más grandes que el diámetro de las moléculas de agua, aportando una propiedad denominada micro-porosidad. Además, existe un número de poros más grandes que aportan la propiedad de meso-porosidad.

Estas características hacen de las zeolitas un material compatible con la extracción de iones de las aguas residuales. Además, las zeolitas pueden tener morfologías muy distintas y ser más selectivas a unos u otros iones, como en el caso del amonio, metales pesados y otros iones tales como Ca^{2+} y Mg^{2+} . Para el proceso discontinuo de la recuperación de amonio mediante zeolitas se utiliza el tratamiento de regeneración con sales sódicas, como el NaCl, para sustituir el NH_4^+ por Na^+ [2].

En este proyecto se tratará de recuperar el amonio de los efluentes de regeneración de las zeolitas con un contactor de membrana de fibras huecas y ácido nítrico como disolución extractora, obteniendo así, nitrato amónico: sustancia con la que se podrá dar un valor añadido como fertilizante.

2.2.1.4. Procesos de membrana

Los sistemas de membrana para el tratamiento de agua originalmente se aplicaron únicamente en proyectos de desalinización. Pero las mejoras en el campo de los materiales y las tecnologías de membrana los han convertido en una opción cada vez más popular para la eliminación de microorganismos, partículas y materiales orgánicos naturales, entre otras sustancias que afectan a su calidad.

Las membranas para el tratamiento del agua son láminas delgadas de un material que permite el transporte selectivo de materia entre las dos fases, es decir, permite la separación de los contaminantes según sus características. Hay una gran variedad de materiales con los que se fabrican las membranas pero generalmente están compuestos por materiales poliméricos, cerámicos e incluso por materiales en estado líquido [8].

El esquema para la clasificación los diferentes procesos de membrana desarrollándose en función de la fuerza impulsora que favorece el transporte a través de la membrana se puede observar en la *Figura 2.3.* [9]

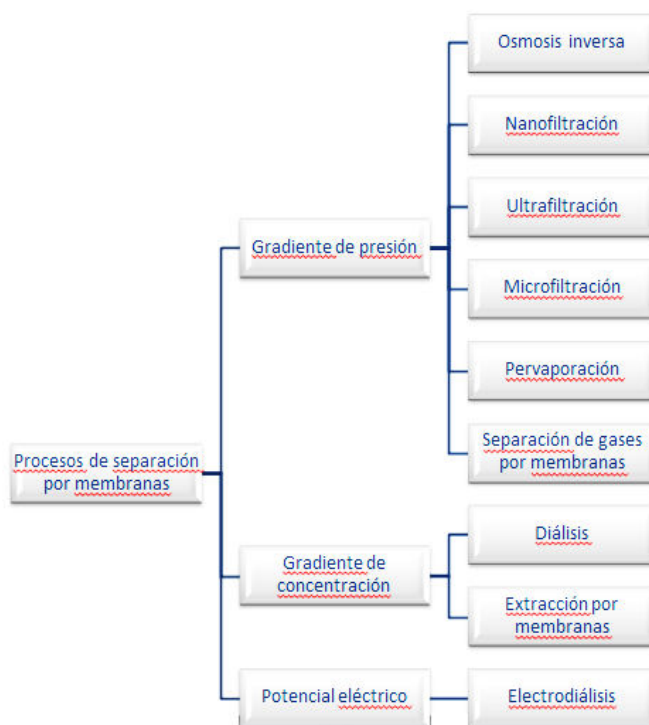


Figura 2.3. Clasificación de los procesos de membrana según la fuerza impulsora. Fuente: modificada de [6].

2.3. Fertilizantes

Los fertilizantes son sustancias orgánicas o inorgánicas que contienen uno o varios elementos químicos indispensables para el crecimiento de los vegetales, y que, adicionadas al suelo, lo compensa de las deficiencias que pueda tener de estos elementos. Los abonos, por tanto, aumentan la fertilidad de un terreno y mejora la productividad de los conreos.

Para la vida y desarrollo de vegetales son necesarios una serie de elementos químicos denominados nutrientes. En la mayoría de casos no es necesario realizar un aporte suplementario ya que o se requieren en pequeñas cantidades como en el caso del B, Cu, Fe, Mn, Mo y Zn o se encuentran en el suelo en suficientes proporciones como en el caso del Ca, Mg, y S. Sin embargo, los macronutrientes son sustancias que participan activamente en la fotosíntesis y se necesitan en grandes cantidades. Estos nutrientes son el Nitrógeno (N), el Fósforo (P) y el potasio (K) y éstos no se encuentran en los abonos naturales en las cantidades requeridas.

Por tanto, los macronutrientes hay que incorporarlos al medio con la composición química correcta y en la forma más adecuada para su asimilación por las plantas. De este proceso se encarga la industria química proporcionando fertilizantes químicos [10].

2.3.1. Abonos orgánicos naturales

Este tipo de abonos son conocidos desde la antigüedad y son los que provienen de restos de seres vivos y sirven para aportar nutrientes a las plantas conreadas. Pueden ser de origen animal, vegetal o mixto como por ejemplo los excrementos de animales, purines, restos vegetales, etc. Es necesario que pasen por una fase previa de mineralización para que los elementos necesarios para las plantas que contienen puedan solubilizarse en el suelo. En este complejo proceso interviene activamente la población bacteriana del suelo.

El rendimiento de estos fertilizantes es bajo a causa de la poca concentración de macronutrientes que contienen, aun así, debido a su compleja composición consiguen ser ventajosos al ser capaces de abastecer de muchos elementos secundarios, también útiles para las plantas como en diversos activadores del crecimiento. Además, tienen la propiedad de mejorar las condiciones del suelo y aumentan el poder de retención del agua [10].

2.3.2. Abonos inorgánicos o minerales

A partir del siglo XIX con las teorías de Liebig empiezan a utilizarse los abonos inorgánicos o minerales, también conocidos como artificiales o químicos. El mundo de los fertilizantes químicos constituye un sector de mucho peso en la actualidad social y económica. Sin estos productos sería imposible satisfacer la demanda creciente de alimentos para una población

mundial que cada día es más numerosa.

Son fertilizantes de acción directa ya que abastecen el suelo de sustancias directamente asimilables por las plantas o, en su defecto, fácilmente transformables para la asimilación en vegetales.

Los abonos simples son aquellos que solamente contienen un elemento químico que interesa a las plantas. Hay de tres tipos: abonos minerales nitrogenados en forma de nitratos o derivados amoniacales (urea), abonos minerales fosfatados en forma fosfatos o ácido fosfórico i abonos minerales potásicos en forma de sulfatos o cloruro potásico.

La mezcla de dos o más abonos simples constituye un abono complejo que resuelve las exigencias fertilizantes de un terreno si responde a una fórmula de abonamiento concreta.

A veces un sólo producto ya contiene más de un elemento fertilizante como, por ejemplo, el nitrato o fosfato potásico o el fosfato diamónico. En ese caso, esa propiedad lo convierte en abono compuesto y éstos tienen la proporción relativa de los elementos fertilizantes fija [10].

2.3.2.1. Nitrato de amonio

El nitrato de amonio o también conocido como sal amónica del ácido nítrico es un compuesto iónico formado por el catión amonio NH_4^+ y el anión nitrato NO_3^- . La fórmula química es NH_4NO_3 y su representación se pueden observar en la *Figura 2.5*. Su composición es: 5,04 % H, 35 % N y 59,97 % O.

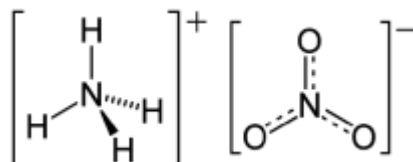


Figura 2.5 Representación gráfica de los iones del nitrato de amonio

Las propiedades características de este compuesto son su higroscopicidad y su alta solubilidad en agua.

La producción a gran escala del nitrato de amonio comenzó en la década de 1940 cuando se utilizaba para municiones durante los períodos de guerra. Al finalizar la Segunda Guerra Mundial, el nitrato de amonio se hizo disponible como fertilizante comercial.

El nitrato de amonio es un fertilizante popular ya que proporciona la mitad del N en forma de nitrato y la otra mitad en forma de amonio. La forma nitrato se mueve fácilmente bajo condiciones húmedas del suelo hacia las raíces, donde está inmediatamente disponible para su asimilación en la planta. La fracción de amonio es absorbida por las raíces o es

convertida gradualmente en nitrato por los microorganismos del suelo. La alta solubilidad de nitrato de amonio hace que sea muy adecuado para preparar soluciones para fertirrigación o aspersiones foliares.

El nitrato de amonio es comúnmente mezclado con otros fertilizantes como, por ejemplo, el cloruro de potasio (ClK), para formar abonos complejos. Estas mezclas no se pueden almacenar por largos períodos de tiempo debido a su tendencia a absorber la humedad del aire. También, es un agente de oxidación que puede reaccionar y provocar explosiones violentas en presencia de materia orgánica, de ciertos metales, de fósforo, azufre, entre otros [11].

La preocupación por el uso ilegal de los fertilizantes para la fabricación de explosivos ha causado estrictas regulaciones gubernamentales en muchas partes del mundo. Por este hecho, se suele agregar pequeñas cantidades de minerales carbonatados para eliminar las propiedades explosivas del nitrato de amonio. La ley permite una concentración específica para cada forma en que se presenta: en forma pura: 35% N, en forma de abono: 20.5% N (dosificación media) y 33.5% N (dosificación alta), en forma de nitrato de amonio calcáreo: 26.5% N [12].

2.3.3. Tipos de fertilizantes según el estado físico

El estado físico en que se presenta un fertilizante puede ser sólido, líquido e incluso gaseoso y juega un papel importante en las condiciones de utilización y la eficacia del abono. Propiedades como la homogeneidad de distribución o la integración en el suelo dependen en gran medida del estado en que se encuentre.

2.3.3.1. Fertilizantes sólidos

Los fertilizantes sólidos comerciales más usuales se presentan de las formas siguientes:

- Fertilizantes en polvo: Apropriados cuando la solubilidad en agua es escasa o nula. No son aconsejables para el uso si no son necesarios debido a la solubilidad ya que las dificultades que presenta en el manejo, en el tratamiento con maquinaria y las pérdidas en la manipulación le convierten en una forma ineficaz.
- Fertilizantes granulados: Presentan al menos un 90% de partículas de un tamaño entre 1 y 4 mm de diámetro. Su morfología permite un manejo más cómodo, un mejor funcionamiento de las abonadoras, una dosificación más exacta y una distribución sobre el terreno uniforme.
- Fertilizantes cristalinos: Permiten realizar la manipulación y la distribución de manera más fácil.
- Fertilizantes perlados o Prill: Esferas de tamaño muy uniforme que se producen tras

la solidificación, en la caída, de gotas pulverizadas en una torre de gran altura.

- Fertilizantes macrogranulados: Permiten una progresiva liberación de los elementos nutritivos debido al gran tamaño de los gránulos, de 1 a 3 cm de diámetro.

En la *Tabla 3* se muestran los productos comerciales estándar de diferentes proveedores de fertilizantes sólidos con su composición, la solubilidad y las aplicaciones para las tierras de conreo.[13]

Tabla 3. Productos comerciales estándar en el mercado de fertilizantes sólidos.

Fertilizante	Composición N-P-K en [%]	Otros nutrientes [%]	Solubilidad	Aplicaciones
Nitrato amónico 33,5	33,5-0-0	-	Muy alta	Suelos básicos o neutros
Nitrato amónico 27	27-0-0	10 SO ₃	Alta	Suelos calizos y salinos
Nitrato amónico 27 cálcico	27-0-0	7-9,1 CaO 3-3,5 MgO	Alta	Suelos ácidos o neutros
Nitrato amónico 24	24-0-0	16-18 SO ₃	Alta	Suelos calizos y salinos
Nitromagnesio	22-0-0	7 MgO 11-11,5 CaO	Muy alta	Suelos deficientes en Mg y ricos en K
NPK NitroMax	20-10-5	7 SO ₃	Alta	Nutrición del suelo antes de la siembra

2.3.3.2. Fertilizantes líquidos

Los fertilizantes líquidos más característicos se presentan de las formas siguientes:

- Suspensiones: Permiten la sobresaturación de alguna sal (generalmente cloruro potásico) para alcanzar concentraciones totales elevadas en estado líquido. Son necesarias la utilización de arcillas dispersas en el agua y su agitación periódica.

- Soluciones bajo presión: Apropriadas para soluciones acuosas de nitrógeno donde participa como componente el amoníaco anhidro para llegar a una concentración superior a la que mantiene en equilibrio a presión atmosférica. Son necesarios equipos especiales que soporten las presiones requeridas.
- Soluciones a presión atmosférica: Aportan uno o varios elementos nutritivos disueltos en agua.

Partir de una estructura líquida tiene asociados ciertas ventajas con respecto a los fertilizantes en estado sólido:

- Su facilidad de mecanización.
- Se alcanza un gran rendimiento en su aplicación.
- Se consigue una gran uniformidad en la distribución sobre el terreno.

Además, las formas de aplicación en que se pueden distribuir los fertilizantes líquidos los convierten en abonos idóneos para rentabilizar la producción de las tierras a conrear:

- Aplicación al suelo o radicular: Proporciona los nutrientes con un efecto rápido al distribuirlos directamente sobre el suelo.
- Aplicación foliar: Permite a los nutrientes ser absorbidos de forma inmediata gracias a un sistema de soporte que aplica el fertilizante en forma de lluvia aprovechando las hojas de las plantas como vehículo transmisor. Esta técnica acorta los plazos para obtener resultados satisfactorios de las tierras de conreo.
- Fertirrigación: Aprovecha el flujo del agua del riego como transmisor para disolver los nutrientes. Esta técnica reduce el coste de agua, energía y produce menor impacto ambiental.[14]

En la *Tabla 4* se muestran los productos comerciales estándar de diferentes proveedores de fertilizantes líquidos con su composición, modo de aplicación y las aplicaciones para las tierras de cultivo.

Tabla 4. Productos comerciales estándar en el mercado de fertilizantes líquidos.[15]

Fertilizante	Composición N-P-K en [%]	Otros nutrientes en [%]	Modo aplicación	Aplicaciones
Solución 32	33,5-0-0	-	Fertirrigación	En el cultivo de cereales
Solución N20	27-0-0	-	Fertirrigación	En el cultivo de hortalizas
Solución N20 Ureica	27-0-0	-	Fertirrigación	En el cultivo de frutales
Energrow F20	24-0-0	-	Foliar	En cultivos de olivares
Energrow Aufer 40-4 Flow	40-4-0	0,1 B	Foliar	En cultivos de cereales
Agri app	15,4-22,6-0	-	Foliar	En campos de golf

3. Tecnología de contactores de membrana de fibra hueca

3.1. Descripción de la tecnología

Un contactor de membrana es un módulo de membrana tubular concéntrica configurada por un tubo interior (lumen), una pared formada por membranas de fibras huecas microporosas y una cavidad exterior o carcasa (shell). Ambos lados del módulo tienen orificios de entrada y salida de los dos compartimentos.

La membrana actúa como barrera y como medio de contacto entre dos fluidos de fases inmiscibles sin producirse el fenómeno de la dispersión. Los poros de la membrana son de diámetro muy pequeño que van desde la superficie interior de la fibra hueca hasta el exterior de la pared. El volumen del poro se llena de una de las dos fases del fluido en el que está en contacto. La membrana del contactor permite el contacto directo y funciona como un dispositivo de transferencia de masa continuo semejante al mecanismo utilizado en una torre de relleno. Sin embargo, no es necesaria una dispersión física de una fase en la otra. Este tipo de membranas están hechas de materiales hidrofóbicos como el Polipropileno (PP), Polietileno (PE) o el Politetrafluoroetileno (PTFE).

Por tanto, debido a las propiedades descritas anteriormente, se pueden llevar a cabo diferentes procesos convencionales de separación basados en transferencia de masa como, por ejemplo, la absorción de gas o la extracción líquido-líquido. En la *Figura 3.1* se puede observar una representación de la separación de dióxido de carbono y metano mediante un contactor de membrana [16].

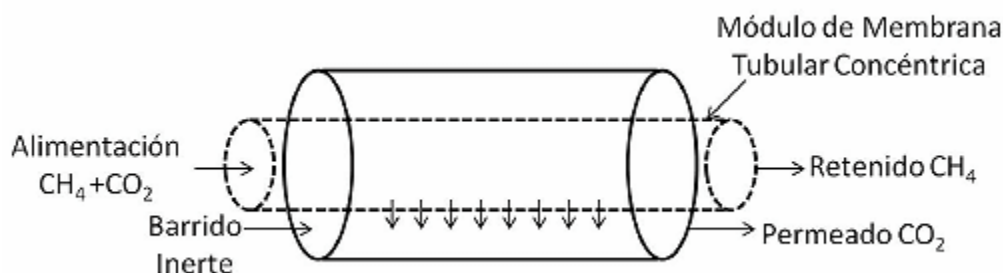


Figura 3.1. Esquema de la absorción de CO₂ por contactores de membrana.

El principio en el que se basa la tecnología de contactores de membrana es el fenómeno de la fuerza capilar. Cuando en un lado de la membrana hidrofóbica microporosa se encuentra en contacto con agua o un líquido acuoso, la membrana no se encuentra humedecida por el líquido: no está en estado “húmedo”, es decir, el líquido no puede entrar en el interior de los poros debido al efecto de la tensión superficial. La humectabilidad de una superficie sólida (o sustrato) debido a otra superficie líquida puede ser caracterizada por el ángulo de contacto. Cuanto mayor es el ángulo de contacto menor es la capacidad del líquido para humedecer la superficie sólida. Un ángulo menor a 90° significa que el líquido tenderá a humedecer la superficie sólida y, por lo tanto, tendrá propiedades hidrofílicas. Por el contrario, si el ángulo es mayor a 90° el líquido no tenderá a humedecer la superficie sólida i se obtendrán unas propiedades hidrofóbicas.

En el caso de una membrana de fibras huecas hidrofóbica en condiciones de sequedad, con los poros llenos de aire y alimentada con agua, ésta no penetrará en el interior de los poros hasta que la presión del agua exceda una presión crítica de ruptura. La magnitud de esta presión diferencial, ya que se puede expresar como la diferencia entre la presión del agua menos la presión del aire, se puede calcular con la *Ecuación 3.1* conocida como Young-Laplace:

$$P_{agua} - P_{aire} = \Delta P_{ruptura} = -\frac{4\lambda \cos \theta}{d} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Siendo:

- λ : la tensión superficial del agua [Pa].
- θ : el ángulo de contacto para el sistema aire-agua-membrana [en grados].
- d : el diámetro efectivo del poro de la membrana (asumiendo que los poros son aproximadamente de forma circular) [m].

En el caso de la extracción líquido-líquido la presión crítica de penetración puede calcularse teniendo en cuenta que la λ en la *Ecuación 3.1* es la presión en la interfaz entre los dos líquidos.

Para un material poroso e hidrofóbico con un ángulo de contacto mayor de 90°, la presión de ruptura es positiva y depende de la tensión superficial y del tamaño de los poros de la membrana. En estas condiciones ($\Delta P > 0$), se mantiene una interfaz estable gas-líquido que impide que la fase líquida entre en los poros (poros llenos de aire) y, así, manteniendo el control sobre las presiones de ambas fases, las dos fases inmiscibles se disponen en contacto constante sin necesidad de dispersarse uno en el otro. Este fenómeno permite el intercambio de masa entre las fases como se produce en los procesos de absorción y desorción de gas [16].

3.2. Proceso de transferencia de masa en el contactor de membrana

En los diferentes contactores de membrana gas-líquido, líquido-líquido o líquido-gas-líquido no existe un flujo convectivo de ninguna fase a través de la membrana. La transferencia de masa ocurre solamente por difusión a través de la fase inmovilizada en el interior de los poros. La dirección de la transferencia de masa de cualquier especie molecular depende de la fuerza impulsora causada por la concentración de ésta en ambos lados de la membrana.

La resistencia que impide el intercambio libre de masa es la inversa del coeficiente de transferencia de masa. La presencia de una fase estacionaria en el interior de los poros de la membrana crea una resistencia adicional en la difusión de materia, de esta manera la resistencia total se puede calcular como la suma de tres resistencias en serie *Ecuación 3.2* para el equilibrio líquido-gas [17].

$$\frac{1}{K_{global}} = \frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_M} + \frac{1}{k_S} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Siendo:

- K_{global} : coeficiente de transferencia de masa global [m/s].
- k_f : coeficiente de transferencia de masa del lado del lumen [m/s].
- k_M : coeficiente de transferencia de masa del lado de la membrana [m/s].
- k_S : coeficiente de transferencia de masa del lado shell [m/s].
- H: la constante de Henry.

Para el caso de contacto de tipo líquido-líquido el término H se sustituye por el coeficiente de distribución m_D entre los líquidos del lado shell y del lumen.

Asumiendo que la difusión puede ser descrita por la ley de Fick en una membrana simétrica microporosa, también se puede conocer el valor de la resistencia de la membrana que depende del coeficiente de difusión de la fase que ocupan los poros y de diversos parámetros geométricos *Ecuación 3.3*.

$$k_M = \frac{2D \varepsilon_M}{\tau_M(d_{OUT} - d_{IN})} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Siendo:

- D: la difusividad en la fase del poro [m²/s].
- ε_M : la porosidad de la membrana [% de poros].
- τ_M : la tortuosidad de la membrana [tanto por uno].

Teóricamente la resistencia por el lado de la alimentación se puede estimar con la *Ecuación 3.4* [17].

$$k_f = \frac{Sh D_w}{d} = 1,62 \left(\frac{d^2 v}{l D_w} \right)^{0,33} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Siendo:

- Sh: el número de Sherwood.
- d: el diámetro interior del contactor de membrana [m].
- l: la longitud de las fibras huecas [m].
- D_w : el coeficiente de difusión del amoníaco en agua [m^2/s].
- v: es la velocidad de la alimentación en el lado lumen del contactor [m/s].

3.2.1. Determinación de coeficientes individuales de transferencia de masa

En el caso de sustancias volátiles que reaccionan instantáneamente con un exceso de ácido en el lado shell, la resistencia a la transferencia de masa en esta zona es menospreciable con respecto a los otros dos términos de la *Ecuación 3.2*. Esta resistencia es despreciable puesto que la difusión en gases es mucho más rápida que en líquidos, y por tanto, el coeficiente de transferencia de masa en los poros repletos de gas es mucho más grande. Teniendo en cuenta esta simplificación se obtiene la *Ecuación 3.5*.

$$\frac{1}{K_{global}} = \frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_M} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Sin embargo, si la membrana está parcialmente húmeda por el efecto de un prolongado tiempo de contacto con el agua durante la operación del contactor, esta resistencia contribuirá en la resistencia global y será necesario tenerla en cuenta.

Los coeficientes individuales de transferencia de masa en la *Ecuación 3.5* dependen de múltiples factores como la temperatura, la presión, el flujo y diferentes coeficientes de difusión que pueden ser calculados a partir de correlaciones empíricas.

Por tanto, ésta resistencia adicional (k_M) presentada por la membrana, afecta negativamente al coeficiente global de transferencia y a la selectividad del proceso de separación. Éste obstáculo puede ser minimizado reduciendo el espesor de la membrana o incrementando la permeabilidad del gas.

3.3. Efecto del pH y la viscosidad en la transferencia de masa

Para demostrar el efecto de estas dos propiedades se analiza el caso de transferencia de materia en membranas de una sustancia volátil como es el amoníaco.

En solución acuosa la ecuación del equilibrio ácido-base del par amoníaco-amonio es la expresada en la *Ecuación 3.6* y la ecuación que describe la constante de equilibrio es la *Ecuación 3.7*.



$$K_a = 5,6 \times 10^{-10} = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

Siendo:

- K_a : la constante de equilibrio del par ácido-base.

La concentración total de amoníaco (C) es la suma entre las concentraciones de amoníaco y amonio *Ecuación 3.8* y la fracción de cada especie (α_i) es el gradiente de la concentración de estas especies con respecto al total de concentración (*Ecuación 3.9-3.10*).

$$C = [NH_3] + [NH_4^+] \quad \text{Ecuación 3.8}$$

$$\alpha_{NH_3} = \frac{[NH_3]}{C} \quad \text{Ecuación 3.9}$$

$$\alpha_{NH_4^+} = \frac{[NH_4^+]}{C} \quad \text{Ecuación 3.10}$$

Por tanto, substituyendo y reordenando las ecuaciones anteriores se encuentra una ecuación que relaciona la α_i con las constantes de acidez y la concentración de protones (o valor de pH) *Ecuación 3.11* y *Ecuación 3.12*:

$$\alpha_{NH_3} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \quad \text{Ecuación 3.11}$$

$$\alpha_{NH_4^+} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad \text{Ecuación 3.12}$$

En las ecuaciones *Ecuación 3.11* y *Ecuación 3.12* se puede observar que la fracción de cada especie depende del pH y es independiente de la concentración total de amoníaco.

A partir de la *Ecuación 3.5*, si se considera una alimentación altamente tamponada se obtiene la *Ecuación 3.13*:

$$\frac{1}{K_{global}} = \frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_M} \left(1 + \frac{[H^+]}{k_a}\right) \quad \text{Ecuación 3.13}$$

Se puede observar que en la *Ecuación 3.13* sólo la resistencia producida por la membrana se ve afectada por el pH. Sin embargo, si la disolución de alimentación no está tamponada y hay variación del pH a lo largo del proceso de operación, ambas resistencias dependerán de esta variación. Así, la contribución del pH debe tenerse en cuenta en ambos términos de la *Ecuación 3.5* que junto a la *Ecuación 3.11* se obtiene la *Ecuación 3.14* [18].

$$\frac{1}{K_{global}} = \left(\frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_M}\right) \frac{1}{\alpha_{NH_3}^2} \quad \text{Ecuación 3.14}$$

La viscosidad se relaciona con el coeficiente de difusión de compuestos volátiles (en el caso de estudio el amoníaco) en una solución acuosa a partir de la *Ecuación 3.15* conocida como ecuación de Stokes-Einstein.

$$D_w = \frac{K_B T}{6\pi\eta R_0} \quad \text{Ecuación 3.15}$$

Siendo:

- K_B : la constante de Boltzman [m^2/s].
- T : la temperatura absoluta [K].
- η : la viscosidad [Pa s].
- R_0 : el radio del amoníaco [m].

El coeficiente de difusión del amoníaco es inversamente proporcional a la viscosidad de la alimentación del sistema *Ecuación 3.16*. Además, junto a la *Ecuación 3.4*, se obtiene la *Ecuación 3.17* que relaciona el cambio de viscosidad de la alimentación con el coeficiente de transferencia de masa [18].

$$\frac{D_{w1}}{D_{w2}} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \quad \text{Ecuación 3.16}$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right)^{0,33} \quad \text{Ecuación 3.17}$$

3.4. Modos de operación de los contactores de membrana

Hay tres condiciones en las que los contactores se pueden utilizar por lo que se refiere a humedad: no húmedo, parcialmente húmedo y húmedo. Muchos estudios se centran en el primer modo de operación, en ausencia de humedad, cuando los poros se encuentran llenos de gas porque presenta evidentes propiedades favorecidas. Esto es debido, en primer lugar, que los procesos habituales de absorción utilizados en la industria están limitados por la velocidad de transferencia de masa en la fase líquida obteniendo un coeficiente de transferencia de masa de orden entre 10^{-5} y $10^{-4}[ms^{-1}]$. En segundo lugar, la resistencia al intercambio de materia de la membrana no húmeda es menospreciada y debido a la considerable área interfacial del módulo, la transferencia de masa por unidad de volumen es muy superior a las columnas convencionales. En cambio, en condiciones de humedad, las restricciones de la membrana son significativamente mayores. En la misma dirección otros investigadores han estudiado contactores gas-líquido en entornos parcialmente húmedos en flujos laminares. Los resultados obtenidos muestran la posibilidad de alcanzar un máximo en el coeficiente de transferencia global con respecto a la velocidad del líquido a diferencia de los otros dos casos, donde el coeficiente aumentaba al aumentar también la velocidad del líquido [19].

4. Metodología experimental

4.1. Materiales y métodos experimentales del sistema de concentración de nitrato de amonio en circuito cerrado

En la *Figura 4.1* se muestra el circuito experimental desarrollado en este trabajo para concentrar la solución de nitrato de amonio. El modelo está formado por dos tanques de diferentes volúmenes, dos bombas peristálticas idénticas y un contactor de membrana de fibras huecas colocado de manera horizontal. Además, se cuenta con un sistema de regulación de pH para el tanque de ácido.

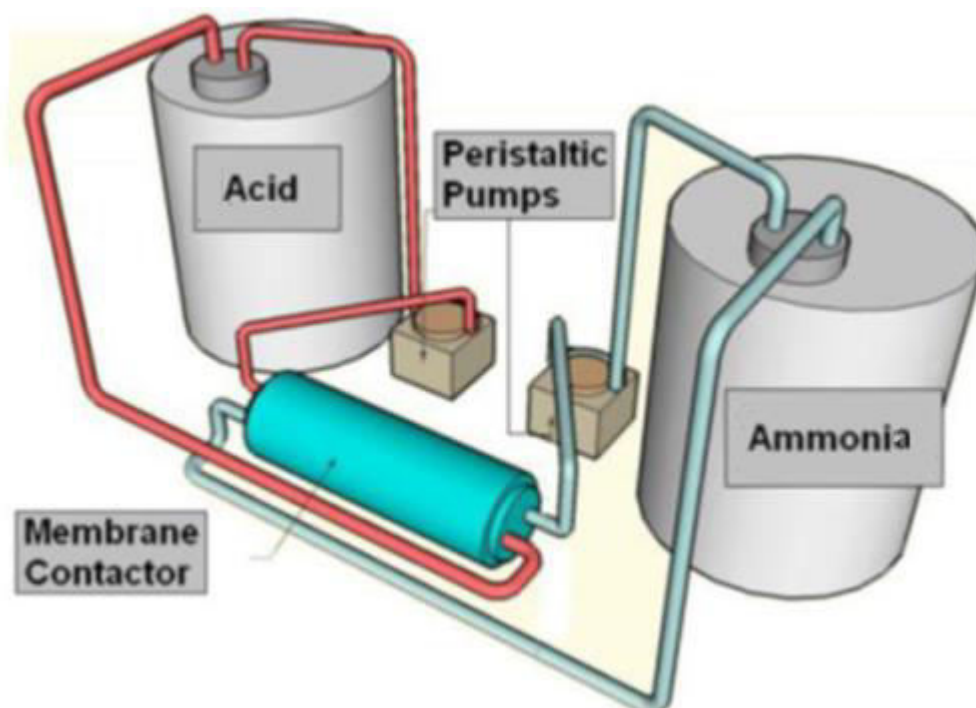


Figura 4.1 Esquema base del circuito experimental [20].

El tanque de mayor volumen contiene una disolución de amoníaco y una cierta cantidad de hidróxido de sodio. El tanque de menor volumen contiene una disolución de ácido nítrico cuyo pH está controlado por un regulador. El sistema de regulación de pH consta de un regulador de pH, una bomba dosificadora, tubos de PVC flexibles y un tanque, con medición de volumen, con una disolución de ácido más concentrado. El contactor de membrana es de polipropileno (PP) del modelo Liquid-Cell 2.5x8" Extra Flow X50HF fabricado en Membrane-Charlotte (Celgard, USA). Las propiedades del contactor se encuentran especificadas en el data sheet [21]. Para las conexiones del modelo experimental se utilizan tubos flexibles

transparentes de PVC. Para asumir la homogeneidad en ambos tanques se añade un agitador por paletas al de mayor volumen y un agitador magnético en el de ácido.

La membrana de fibras huecas separa las disoluciones que circulan por el lado de la alimentación (lumen) y por el lado de extracción (shell) en un circuito cerrado. El lado del lumen es alimentado por la disolución de amoníaco y por el lado shell se hace circular ácido nítrico. Los poros de la membrana se asumen totalmente repletos de aire y que no se humedecen por el contacto de las disoluciones.

Previamente a la experimentación se pasó agua desionizada para eliminar cualquier traza de componentes procedentes de experimentos anteriores. Los volúmenes utilizados en la alimentación son de 5 y 30L en los respectivos experimentos realizados, en cambio, en el tanque de recuperación de amoníaco oscila entre 2 y 1L y el tanque de dosificación de ácido de alta concentración varía entre 0,75 y 0,3L. La temperatura en el laboratorio se considera constante y aproximadamente de 21°C.

La metodología experimental constó en hacer circular ambas disoluciones a igual caudal (0,56L/min) y en modo contracorriente recogiendo muestras del tanque de alimentación de 5 mL a diferentes tiempos teniendo en cuenta la cinética del intercambio de masa. A lo largo del experimento, se requería un control en la dosificación de ácido nítrico concentrado del regulador de pH, en el medidor de caudal y de las posibles pérdidas del sistema por ruptura de los tubos. Al final de la experimentación se desconectaban las bombas y el regulador de pH y se hizo circular agua desionizada para limpiar ambos lados del contactor.

En la *Tabla 5* se resumen las características de los 7 experimentos realizados.

Tabla 5. Resumen de las características de los experimentos realizados.

Nº experimento	Volumen alimentación [L]	Regulación de pH		Estado del volumen de dosificación
		pH	Conc. ácido nítrico concentrado [% en masa]	
Experimento 1	5	2-3	16	No controlado
Experimento 2	5	2-3	16	No controlado
Experimento 3	30	1,8-2,2	16	No controlado
Experimento 4	30	1,8-2,2	16	Controlado

Experimento 5	30	1,8-2,2	16	Controlado
Experimento 6	30	1,8-2,2	32	Controlado
Experimento 7	30	1,8-2,2	32	Controlado

4.2. Disoluciones de amoníaco y ácido nítrico

La disolución sintética de la alimentación simulaba la composición de amoníaco e hidróxido de sodio en corrientes concentradas generadas durante la regeneración de zeolitas, previamente usadas en la recuperación de amonio en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales.

Las disoluciones de la alimentación fueron preparadas a partir de volúmenes conocidos de una solución comercial de amoníaco de una concentración en masa del 25% y cantidades conocidas de hidróxido de sodio sólido mezcladas con agua desionizada.

Las disoluciones de la corriente extractora y la corriente de dosificación de ácido nítrico fueron preparadas a partir de la mezcla de volúmenes conocidos de una solución comercial de ácido nítrico de una concentración en masa del 65% con agua desionizada.

4.3. Métodos analíticos

Para cuantificar la cantidad de amonio presente en los diferentes experimentos realizados en el estudio se ha realizado la determinación por cromatografía iónica.

Una muestra es introducida, de forma manual o con autosampler dentro de un ciclo de muestras de volumen conocido. Una solución acuosa tamponada conocida como fase móvil lleva la muestra del ciclo de muestras a la columna de cromatografía que contiene el analito en fase estacionaria. Los analitos (aniones o cationes) son conservados en la fase estacionaria pero pueden ser eliminados incrementando la concentración de especies de similar carga que pueden desplazar los iones analitos de la fase estacionaria.

Cada analito es eluido de la columna con diferente tiempo de retención, parámetro que permite su identificación cualitativa. Existe una amplia gama de detectores (conductimétrico, amperométrico, UV, etc) donde se registra la señal obtenida respecto al tiempo. El resultado es un cromatograma donde la posición de los máximos indica el ion presente (análisis cualitativo) y el área corresponde a su concentración en la disolución (análisis cuantitativo) [22].

4.4. Mecanismos de recuperación y modelo de comportamiento del sistema de concentración de nitrato de amonio en circuito cerrado

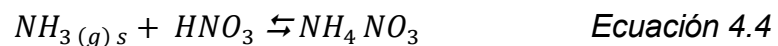
El proceso de recuperación, representado en la *Figura 4.2*, del amoníaco se inicializa cuando se forma amoníaco gas en la disolución de alimentación y se difunde hacia la interfaz del lado lumen de la membrana *Ecuación 4.1- 4.2*.



Siendo:

- $NH_{3\ a}$: el amoníaco en la alimentación.
- $NH_{3\ (g)\ a}$: el amoníaco gas en la alimentación.
- $NH_{3\ (g)\ ma}$: el amoníaco gas en la interfaz del lado de la alimentación en la membrana.

Posteriormente, el amoníaco se volatiliza a través de la interfaz de la membrana y se difunde a través de los poros repletos de aire. Finalmente, el gas reacciona inmediatamente con el ácido nítrico en la interfaz del lado Shell *Ecuación 4.3 -4.4*.



Siendo:

- $NH_{3\ (g)\ ms}$: el amoníaco gas en la interfaz del lado shell de la membrana.
- $NH_{3\ (g)\ s}$: el amoníaco gas en el lado shell de la membrana.

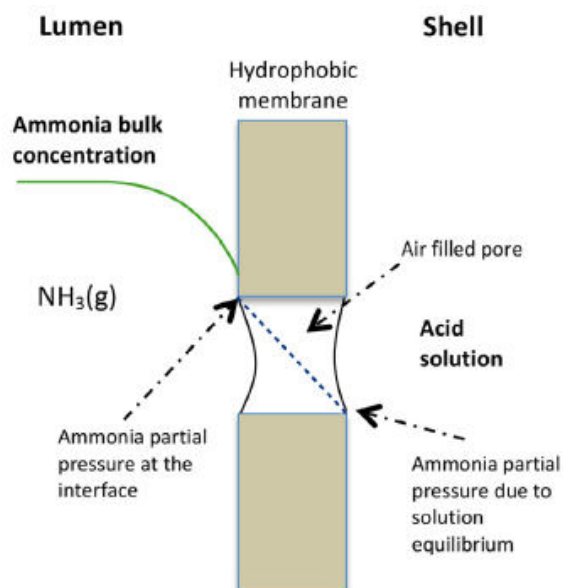


Figura 4.2 Descripción esquemática de la transferencia de amoníaco de la alimentación a través de la membrana hidrofóbica de fibras huecas.[23]

4.4.1. Balance de masa en el tanque de alimentación

Las consideraciones previas a tener en cuenta antes de realizar el balance de masa son [24]:

- Operación a temperatura constante.
- Flujo parabólico completamente desarrollado en el interior de las fibras.
- Los poros de las membranas están llenos de aire y no se saturan.
- Los volúmenes de las disoluciones de ácido y de amoníaco son muy elevados en comparación al volumen del contactor.
- Los caudales de las dos disoluciones se consideran constantes.

La expresión general del balance de masa en el tanque de amoníaco en circuito cerrado es la *Ecuación 4.5*.

$$\frac{dm_t}{dt} = \frac{dm_e}{dt} + \frac{dm_s}{dt} \quad \text{Ecuación 4.5}$$

Siendo:

- m_t : la masa total de amoníaco en el tanque [kg].
- m_e : el caudal másico de amoníaco que entra en el depósito [kg].
- m_s : el caudal másico de amoníaco que abandona el depósito [kg].

Asumiendo que la densidad es constante, el balance en términos de la concentración es la *Ecuación 4.6*.

$$\frac{dC_t}{dt} = \frac{1}{V} (Q_e C_e - Q_s C_s) \quad \text{Ecuación 4.6}$$

Siendo:

- C_t : la concentración de amoníaco en el depósito [mol/m^3].
- Q_e : el caudal de fluido de entrada al depósito [m^3].
- Q_s : el caudal de fluido de salida del depósito [m^3].
- C_e : la concentración de la disolución de entrada al depósito [mol/m^3].
- C_s : la concentración de la disolución de salida del depósito [mol/m^3].
- V : el volumen de disolución en el depósito [m^3].

La homogenización del tanque con agitación por paletas hace posible asumir la igualdad entre la concentración de amoníaco en la salida y la concentración en el interior del tanque. Además los caudales de entrada y salida son iguales con lo que se simplifica el balance a la expresión *Ecuación 4.7*.

$$\frac{dC_t}{dt} = \frac{Q}{V} (C_e - C_t) \quad \text{Ecuación 4.7}$$

En la *Ecuación 4.7* se puede observar que cuanto mayor sean la relación entre el caudal y el volumen del tanque y la diferencia entre la concentración de entrada y de salida mayor será la velocidad de variación de la concentración en el tanque.

4.4.2. Balance de masa en el lado interior del contactor

El transporte de amoníaco en el interior de las fibras del contactor tiene lugar a través de un fenómeno difusivo-convectivo *Ecuación 4.8* [24]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \tilde{U} \Delta C = D \Delta^2 C + R \quad \text{Ecuación 4.8}$$

Siendo:

- \tilde{U} : el vector velocidad [m/s].
- D : la difusividad del amoníaco en el agua [m^2/s].
- C : la concentración local de amoníaco [mol/m^3].
- R : la generación de amoníaco debida a reacciones químicas.

Considerando que no hay reacción química en el sistema ($R=0$) y que la difusión circunferencial y radial frente a la velocidad en la dirección axial es despreciable se halla la *Ecuación 4.9* [24].

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U_z \frac{\partial C}{\partial z} = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \right] \quad \text{Ecuación 4.9}$$

Teniendo en cuenta la hipótesis previamente asumida de flujo laminar completamente desarrollado, el perfil de la velocidad axial a lo largo del radio se puede expresar con la *Ecuación 4.10* [25]:

$$U_z(r) = 2U \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad \text{Ecuación 4.10}$$

Siendo:

- U_z : la velocidad axial [m/s].
- U : la velocidad media de la sección [m/s].
- R : el radio del interior de las fibras [m].
- r : la posición en la coordenada radial [m].

La velocidad media del flujo a través del contactor se puede expresar como la *Ecuación 4.11*.

$$U = \frac{Q}{\pi R^2 N} \quad \text{Ecuación 4.11}$$

Siendo:

- Q : el caudal de alimentación del contactor [m^3].
- N : el número de fibras del contactor.

4.4.3. Condiciones de contorno

Para poder encontrar una solución a la ecuación diferencial planteada en el balance de masa es necesario especificar una serie de condiciones de contorno [21]:

- Simetría radial en el interior de las fibras (*Ecuación 4.12*):

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad \text{Ecuación 4.12}$$

- Concentración uniforme en la sección de entrada al contactor e igual a la concentración en el depósito de amoníaco (*Ecuación 4.13*):

$$C_{z=0} = C_t \quad \text{Ecuación 4.13}$$

- La concentración a la salida del contactor es la misma concentración con la que el fluido es devuelto al tanque (*Ecuación 4.14*):

$$C_{z=L} = C_e \quad \text{Ecuación 4.14}$$

- Difusión despreciable en la dirección axial a la salida del contactor frente a la convección [25].
- El perfil de concentraciones se puede aproximar al esquema mostrado en la *Figura 4.3*:

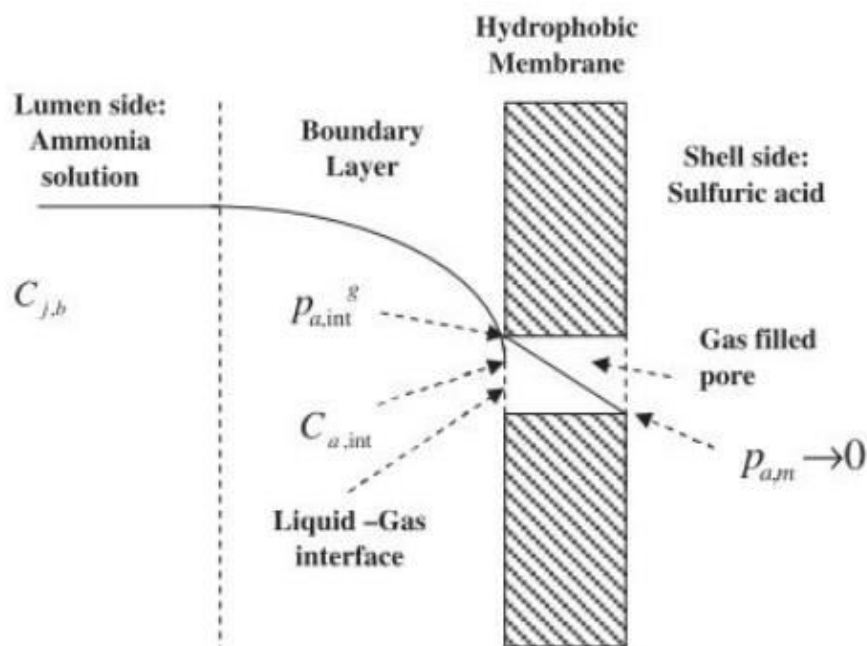


Figura 4.3. Perfil de concentración de amoníaco desde el interior de la fibra hasta la carcasa pasando a través del poro de la membrana [24].

A partir del balance de masa realizado en la superficie interna de la membrana se deduce que el flujo de amoníaco disuelto en la disolución que circula por el interior es igual al flujo de amoníaco gaseoso difundido a través de los poros de la membrana. Así, se establece la condición de contorno en $r=R$ de la (*Ecuación 4.15*):

$$-D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R} = k_g \left(\frac{P_{a,int}^g}{R_g T} \right) \quad \text{Ecuación 4.15}$$

Siendo:

- k_g : el coeficiente de transferencia de masa en el interior del poro [m/s].
- $P_{a,int}^g$: la presión parcial de amoníaco en la interfase [Pa].
- R_g : la constante universal de los gases [J/(mol K)].

Teniendo en cuenta las condiciones de operación con un pH elevado provoca que a la entrada de los poros todo el amoníaco se encuentre en forma de NH_3 . Por otro lado, a la salida de los poros, la concentración de NH_3 es despreciable ya que reacciona de manera instantánea con el ácido nítrico formando el nitrato de amonio.

En la interfase líquido-gas de la entrada del poro se establece el equilibrio de la Ley de Henry (*Ecuación 4.16*):

$$P_{a \text{ int}}^g = H C_{\text{int}} \quad \text{Ecuación 4.16}$$

Siendo:

- H: la constante de Henry para el sistema agua-amoníaco [(Pa m³)/mol].
- C_{int}: la concentración de amoníaco en el líquido de la interfase [mol/m³].

El coeficiente de transferencia de masa a través de los poros se calcula con la *Ecuación 4.17*.

$$k_{\text{poro}} = D_{\text{poro}} \left(\frac{\varepsilon}{\tau \delta} \right) \quad \text{Ecuación 4.17}$$

Siendo:

- D_{poro}: la difusividad del amoníaco a través del poro [m²/s].
- ε: la porosidad de la membrana [% de poros].
- τ: la tortuosidad de la membrana [Tanto por uno].
- δ: el espesor de la membrana [m].

La tortuosidad se aproxima mediante la *Ecuación 4.18* [21]:

$$\tau = \frac{1}{\varepsilon^2} \quad \text{Ecuación 4.18}$$

La difusividad a través del poro se calcula con la *Ecuación 4.19*:

$$\frac{1}{D_{\text{poro}}} = \frac{1}{D_{k \text{ poro}}} + \frac{1}{D_{\text{aire}}} \quad \text{Ecuación 4.19}$$

Siendo:

- D_{k poro}: la difusividad de Knudsen [m²/s].
- D_{aire}: la difusividad del amoníaco en el aire [m²/s].

Y la difusividad de Knudsen, $D_{k \text{ poro}}$, se establece con la *Ecuación 4.20*:

$$D_{k \text{ poro}} = \frac{d_{\text{poro}}}{3} \sqrt{\left(\frac{8R_g T}{\pi M}\right)} \quad \text{Ecuación 4.20}$$

Siendo:

- d_{poro} : el diámetro del poro [m].
- M : el peso molecular del amoníaco [kg/mol].
- T : la temperatura [K].

4.5. Determinación del coeficiente de transferencia de masa del amoníaco

El flujo de amoníaco a través de la membrana está controlado por la diferencia de presiones parciales de amoníaco en ambos lados y el coeficiente de transferencia de masa global como se expresa en la *Ecuación 4.21* [21].

$$J_{NH_3} = \frac{K_m (p_{NH_3 f} - p_{NH_3 e})}{RT} \quad \text{Ecuación 4.21}$$

Siendo:

- J_{NH_3} : el flujo de amoníaco que se transporta a través de la membrana [mol/(m²s)].
- K_m : el coeficiente de transferencia de masa global de amoníaco [m/s].
- $p_{NH_3 f}$: la presión parcial de amoníaco en el lado de la alimentación [Pa].
- $p_{NH_3 e}$: la presión parcial de amoníaco en el lado de la extracción [Pa].
- R : la constante universal de los gases [(Pa m³)/(mol/ K)].
- T : la temperatura [K].

Asumiendo que la presión parcial de amoníaco es directamente proporcional a la concentración y que la variación de pH en la disolución de amoníaco es suficientemente pequeña, la concentración de amoníaco es proporcional a la concentración de amoníaco total en la alimentación.

En el lado del ácido se aseguró que el pH se mantuviera suficientemente bajo para que todo el nitrógeno amoniacal estuviera en forma de amonio (>99%) por tanto, se puede considerar una presión parcial de amoníaco en esta parte de un valor muy pequeño.

Mediante las hipótesis planteadas, teniendo en cuenta el balance de masa total de amonio/amoníaco y la *Ecuación 4.21*, el coeficiente de transferencia de masa se puede calcular de manera experimental con la *Ecuación 4.22*.

$$\ln \frac{C_{0\text{NH}_3 f}}{C_{t\text{NH}_3 f}} = \frac{K_m A_m}{V_f} t \quad \text{Ecuación 4.22}$$

Siendo:

- $C_{0\text{NH}_3 f}$: Concentración inicial de amoníaco en la alimentación [ppm].
- $C_{t\text{NH}_3 f}$: Concentración de amoníaco en la alimentación transcurrido el tiempo t [ppm].
- A_m : Superficie específica de la membrana [m^2].
- V_f : Volumen total de la alimentación [m^3].

Se puede observar que al graficar la correlación de la *Ecuación 4.22* se obtiene una recta y que a partir del pendiente de esta recta conociendo los valores de la superficie específica de la membrana y del volumen de alimentación se puede obtener el valor de K_m .

4.6. Determinación de la eliminación de amoníaco

En los experimentos se recogieron diferentes muestras del tanque de amoníaco y se analizaron mediante cromatografía que determinaba la cantidad de amonio presente en estas muestras. Con los valores proporcionados por el aparato se elaboró para cada muestra una comparación con el valor inicial de concentración de amoníaco como expresa la *Ecuación 4.23*.

$$\% \text{Eliminación NH}_3 = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \quad \text{Ecuación 4.23}$$

Siendo:

- C_0 : Concentración inicial de amoníaco en el tanque de alimentación [ppm].
- C_t : Concentración de amoníaco en el tanque de alimentación transcurrido el tiempo t [ppm].

Con la *Ecuación 4.23* se consiguió ver la evolución del sistema en cuanto al porcentaje eliminado de amoníaco a lo largo de toda la experimentación.

4.7. Determinación de la concentración de nitrato de amonio

En los experimentos del 4 al 7, para la determinación de la concentración de nitrato de amonio se realizaron balances de masa por componente para conocer el contenido exacto de la disolución en el tanque de extracción en el estado final del experimento.

En primer lugar, la cantidad de ácido nítrico presente en la disolución una vez llegado al estado estacionario es la correspondiente a un pH establecido por el regulador de pH en un valor aproximado de 2 *Ecuación 4.24-4.25*.

$$pH = 2 = \log C_{HNO_3} \quad \text{Ecuación 4.24}$$

Siendo:

- C_{HNO_3} : la concentración de ácido nítrico [M].

$$m_{HNO_3} = C_{HNO_3} V_s \quad \text{Ecuación 4.25}$$

Siendo:

- m_{HNO_3} : la masa ácido nítrico en el tanque de extracción [g].
- V_s : el volumen del tanque de extracción [m³].

En segundo lugar, la cantidad de agua presente en el tanque de ácido (*Ecuación 4.30*) es la procedente de la disolución inicial de ácido nítrico *Ecuación 4.26-4.27*, de la dosificación de ácido concentrado para mantener el pH bajo *Ecuación 4.28* y del volumen aparecido procedente del tanque de amoníaco *Ecuación 4.29*.

$$m_{H_2O\ 1} = d_{H_2O} (V_{0\ dis.\acute{a}c} - V_{añ}) \quad \text{Ecuación 4.26}$$

Siendo:

- $m_{H_2O\ 1}$: la masa de agua añadida para alcanzar el volumen inicial total de 0,5L de la disolución inicial de ácido nítrico [g].
- d_{H_2O} : la densidad de agua [g/L].
- $V_{0\ dis.\acute{a}c}$: el volumen total de la disolución de ácido nítrico inicial [L].
- $V_{añ}$: el volumen añadido de ácido nítrico al 65% en masa [L].

$$m_{H_2O\ 2} = V_{añ} d_{HNO_3} C_{H_2O\ dis.\acute{a}c} \quad \text{Ecuación 4.27}$$

Siendo:

- $m_{H_2O\ 2}$: la masa de agua procedente de la disolución inicial de ácido nítrico [g].
- d_{HNO_3} : la densidad de ácido nítrico al 65% en masa [g/L].
- $C_{H_2O\ dis.\acute{a}c}$: Concentración de agua en la disolución de ácido nítrico al 65% en masa [% en masa].

$$m_{H_2O\ 3} = V_{HNO_3\ conc.} \cdot d_{HNO_3\ conc.} \cdot C_{H_2O\ HNO_3\ conc.} \quad \text{Ecuación 4.28}$$

Siendo:

- $m_{H_2O\ 3}$: la masa de agua procedente de la dosificación de ácido concentrado [g].
- $V_{HNO_3\ conc.}$: el volumen consumido de ácido nítrico concentrado a lo largo del experimento [L].
- $d_{HNO_3\ conc.}$: la densidad de ácido nítrico concentrado al 16 o 32% en masa [g/L].
- $C_{H_2O\ HNO_3\ conc.}$: la concentración de agua en la disolución concentrada de ácido nítrico al 16 o 32% en masa [% en masa].

$$m_{H_2O\ 4} = V_{aparecido} \cdot d_{H_2O} \quad \text{Ecuación 4.29}$$

Siendo:

- $m_{H_2O\ 4}$: la masa de agua procedente del volumen aparecido del tanque de alimentación [g].
- $V_{aparecido}$: el volumen aparecido procedente del tanque de alimentación [L].

$$m_{H_2O\ 5} = m_{H_2O\ 1} + m_{H_2O\ 2} + m_{H_2O\ 3} + m_{H_2O\ 4} \quad \text{Ecuación 4.30}$$

Siendo:

- $m_{H_2O\ 5}$: la masa de agua presente en el tanque de extracción [g].

Por último, la cantidad de nitrato de amonio formado proviene de la reacción instantánea del amoníaco procedente del tanque de amoníaco con el ácido nítrico añadido inicialmente *Ecuación 4.31* y el dosificado por el regulador de pH *Ecuación 4.32*. Hay que tener en cuenta que parte de este ácido se encuentra en forma libre para mantener el pH en el valor aproximado de 2.

$$m_{HNO_3\ 1} = V_{0\ dis.\acute{a}c} \cdot C_{0\ dis.\acute{a}c} \quad \text{Ecuación 4.31}$$

Siendo:

- $m_{HNO_3\ 1}$: la masa de ácido nítrico procedente de la disolución inicial 0,4M [g].
- $C_{0\ dis.\acute{a}c}$: la concentración inicial de la disolución de ácido nítrico 0,4M [g/L].

$$m_{HNO_3\ 2} = V_{HNO_3\ conc.} \cdot d_{HNO_3\ conc.} \cdot C_{HNO_3\ HNO_3\ conc.} \quad \text{Ecuación 4.32}$$

Siendo:

- $m_{HNO_3\ 2}$: la masa de ácido nítrico procedente de la disolución concentrada de dosificación al 16 o 32% en masa [g].
- $C_{HNO_3\ HNO_3\ conc.}$: la concentración de ácido nítrico en la disolución concentrada de ácido nítrico al 16 o 32% en masa [% en masa].

$$m_{HNO_3\ 3} = m_{HNO_3\ 1} + m_{HNO_3\ 2} - m_{HNO_3} \quad \text{Ecuación 4.33}$$

- $m_{HNO_3\ 3}$: la masa total de ácido nítrico en el tanque de extracción [g].

La reacción se expresa en la *Ecuación 4.34* y se observa que la estequiometría es de 1 a 1. De esta manera, se puede obtener la cantidad de nitrato de amonio formada *Ecuación 4.35*.



$$n_{NH_4NO_3} = n_{HNO_3} = \frac{m_{HNO_3\ 3}}{M_{HNO_3}} \quad \text{Ecuación 4.35}$$

Siendo:

- $n_{NH_4NO_3}$: los moles de nitrato de amonio [mol].
- n_{HNO_3} : los moles totales de ácido nítrico en el tanque de extracción [mol].
- M_{HNO_3} : la masa molecular de ácido nítrico [g/mol].

$$m_{NH_4NO_3} = n_{NH_4NO_3} \cdot M_{NH_4NO_3} \quad \text{Ecuación 4.36}$$

Siendo:

- $m_{NH_4NO_3}$: la masa formada de nitrato de amonio [g].
- $M_{NH_4NO_3}$: la masa molecular de nitrato de amonio [g/mol].

Finalmente comparando la cantidad de nitrato de amonio con el resto de la disolución se obtiene un porcentaje para conocer la concentración de esta sal *Ecuación 4.37*.

$$\%NH_4NO_3 = \frac{m_{NH_4NO_3}}{m_{NH_4NO_3} + m_{HNO_3} + m_{H_2O\ 5}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 4.37}$$

Siendo:

- $\%NH_4NO_3$: el porcentaje obtenido de nitrato de amonio en el tanque de extracción [% en masa].

Para expresar la riqueza de los fertilizantes en % en nitrógeno se comparan los moles del elemento N con los moles de la molécula de nitrato de amonio de la forma descrita en la *Ecuación 4.38* y se expresa en porcentaje con relación al resto de disolución fertilizante *Ecuación 4.39*.

$$m_N = n_{NH_4NO_3} \frac{2 n_N}{1 n_{NH_4NO_3}} M_N \quad \text{Ecuación 4.38}$$

Siendo:

- m_N : la masa de nitrógeno presente el nitrato de amonio formado [g].
- n_N : los moles de nitrógeno en una molécula de nitrato de amonio [g].
- M_N : la masa molecular del nitrógeno en [g/mol].

$$\%N = \frac{m_N}{m_{NH_4NO_3} + m_{HNO_3} + m_{H_2O}} 100 \quad \text{Ecuación 4.39}$$

Siendo:

- %N: el porcentaje obtenido de nitrógeno en el tanque de extracción [% en masa].

En los primeros experimentos, del 1 al 3, no se realizó un control exhaustivo de la cantidad dosificada por el regulador de pH y para hallar la concentración de nitrato de amonio se realizó un balance de masa en el tanque de amoníaco. De esta manera, en el estado final, la cantidad de nitrato de amonio formado es la diferencia de concentración de amoníaco en el tanque de alimentación como se describe en la *Ecuación 4.40*.

$$m_{NH_4NO_3} = \frac{V_a M_{NH_4NO_3} (C_{0NH_3} - C_{fNH_3})}{M_{NH_3}} \quad \text{Ecuación 4.40}$$

Siendo:

- $m_{NH_4NO_3}$: la cantidad de nitrato de amonio formado [g].
- V_a : el volumen total de la alimentación [L].
- M_{NH_3} : la masa molecular de amoníaco [g/L].
- C_{0NH_3} : la concentración inicial de amoníaco en el tanque de alimentación [g/L].
- C_{fNH_3} : la concentración final de amoníaco en el tanque de alimentación [g/L].

La cantidad de agua existente en el tanque extractor al inicio de la experimentación es el mismo cálculo que en la *Ecuación 4.26* y *Ecuación 4.27* pero para calcular la cantidad de agua añadida en la dosificación se realizó un balance de masa del ácido nítrico *Ecuación 4.41* y *Ecuación 4.42*.

$$n_{t \text{ HNO}_3} = n_{\text{NH}_3} = \frac{V_a (C_{0 \text{ NH}_3} - C_{f \text{ NH}_3})}{M_{\text{NH}_3}} \quad \text{Ecuación 4.41}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O HNO}_3 \text{ conc.}} M_{\text{HNO}_3} (n_{t \text{ HNO}_3} - n_{0 \text{ HNO}_3})}{C_{\text{HNO}_3 \text{ HNO}_3 \text{ conc.}}} \quad \text{Ecuación 4.42}$$

Siendo:

- $n_{t \text{ HNO}_3}$: los moles de ácido nítrico totales en el tanque extractor [mol].
- n_{NH_3} : los moles de amoníaco traspasados al tanque extractor [mol].
- $m_{\text{H}_2\text{O}}$: la cantidad de agua proveniente de la dosificación [g].
- $n_{0 \text{ HNO}_3}$: los moles de ácido nítrico añadidos en la disolución inicial del tanque extractor [mol].

Para esta determinación se consideró constante el volumen del tanque de alimentación ya que el volumen extraído para realizar las muestras es de tan sólo 5 mL.

4.8. Determinación del transporte de vapor de agua a través de la membrana

El corriente de alimentación circula transversalmente con la membrana a una baja presión. En estas condiciones el agua vaporiza y se difunde a través de los poros por el mecanismo de difusión de Knusen. Por tanto, el flujo de agua que traspasa a través de la membrana, al igual que en el caso del amoníaco anteriormente explicado, depende del coeficiente de transferencia de masa global y de la diferencia de presiones entre ambos lados del contactor. Adicionalmente, también tiene un efecto significativo en el cálculo la fracción molar de agua en la disolución y el factor de actividad como se expresa en la *Ecuación 4.43* [26].

$$J_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{k_m}{\sqrt{M_{\text{H}_2\text{O}}}} (\alpha_{\text{H}_2\text{O}} X_{\text{H}_2\text{O}} p_l - p_s) \quad \text{Ecuación 4.43}$$

Siendo:

- $J_{\text{H}_2\text{O}}$: el flujo de agua que traspasa la membrana [mol/(m²s)].
- k_m : el coeficiente de permeabilidad de la membrana [s mol^{1/2} m⁻¹ kg^{-1/2}].
- $M_{\text{H}_2\text{O}}$: la masa molecular del agua [kg/m³].
- $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$: el factor de actividad [tanto por uno].
- $X_{\text{H}_2\text{O}}$: la fracción molar del agua [% en masa].
- p_a : la presión de vapor en el lado lumen [Pa].
- p_s : la presión de vapor en el lado shell [Pa].

El coeficiente de permeabilidad de la membrana se puede relacionar con ciertos parámetros estructurales del contactor de acuerdo a la *Ecuación 4.44* [27].

$$k_m = \frac{2\varepsilon r}{3\tau\delta RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi}} \quad \text{Ecuación 4.44}$$

Siendo:

- ε : la porosidad de la membrana [% de poros].
- r : el radio del poro [m].
- δ : el espesor de la membrana [m].
- τ : la tortuosidad de la membrana [$1/m^2$].
- R : la constante universal de los gases [$(Pa\ m^3)/(mol\ K)$].
- T : la temperatura [K].

El efecto de la concentración de soluto en la alimentación para el cálculo de la presión de vapor puede ser hallado en la *Ecuación 4.45*.

$$p = p^0 (1 - X) (1 - 0,5X - 10X) \quad \text{Ecuación 4.45}$$

Siendo:

- p : la presión de vapor de la disolución [Pa].
- p^0 : la presión de vapor del solvente puro [Pa].
- X : la fracción molar de soluto en la disolución [% en masa].

Finalmente para calcular el transporte de volumen de agua se determinó a partir de dos suposiciones distintas. La primera determina la evolución acumulativa de vapor de agua que atraviesa la membrana teniendo en cuenta la variación del flujo de agua en el instante de la experimentación en que se encuentra, como expresa la *Ecuación 4.46*. El valor del volumen transportado es el obtenido en el tiempo final de la experimentación.

$$Ve_1 = \frac{J_{H_2O} M_{H_2O}}{d_{H_2O}} S_m t_a \quad \text{Ecuación 4.46}$$

Siendo:

- Ve_1 : el volumen estimado de vapor de agua transportado por la primera suposición [L].
- S_m : la superficie específica de la membrana [m].
- t_a : el tiempo transcurrido de la experimentación [s].

En la segunda suposición se calcula el volumen de vapor de agua que se transporta integrando la experimentación, entre los intervalos de tiempo de recogida de muestras, y

aplicando el flujo de vapor de agua que se está produciendo en ese momento. Así lo expresa la *Ecuación 4.47*.

$$ve_i = \frac{J_{H_2O} M_{H_2O}}{d_{H_2O}} S_m (t_{r i} - t_{r i-1}) \quad \text{Ecuación 4.47}$$

Siendo:

- ve_i : el volumen de vapor de agua transportado a través de la membrana en el intervalo de tiempo entre las recogidas de muestra $i-1$ y i [L]
- $t_{r i}$: el tiempo transcurrido tras la recogida de la muestra i [s].
- $t_{r i-1}$: el tiempo transcurrido tras la recogida de la muestra $i-1$ [s].

Por tanto, el valor del volumen transportado es el obtenido por la suma de los volúmenes de agua en los diferentes intervalos de tiempo *Ecuación 4.48*.

$$Ve_2 = \sum ve_i \quad \text{Ecuación 4.48}$$

Siendo:

- Ve_2 : el volumen estimado de vapor de agua transportado por la suposición suposición [L].

La superficie específica de la membrana es un parámetro que el fabricante proporciona en el data sheet de la membrana y se consideró que sólo un 70% interactúa activamente con el sistema implementado.

4.9. Determinación del transporte de disolución del tanque de alimentación

El tanque de alimentación tenía una composición variable de amoníaco al irse transportando a través de la membrana pero la cantidad de hidróxido de sodio se encuentra en suficiente cantidad para que el pH de la disolución dependa únicamente de este componente. Por tanto, se puede considerar un pH constante a lo largo del experimento y aproximado a un valor de 12.

La cantidad de ácido nítrico para neutralizar el volumen de disolución de la alimentación que atraviesa la membrana se calcula mediante las *Ecuación 4.49-4.51*.

$$pOH = 14 - pH \quad \text{Ecuación 4.49}$$

$$C_{OH^-} = 10^{-pOH} \quad \text{Ecuación 4.50}$$

$$n_{HNO_3} = n_{OH^-} = C_{OH^-} V_{aparecido} \quad \text{Ecuación 4.51}$$

Siendo:

- C_{OH^-} : la concentración de hidróxido en la disolución de alimentación [M].
- n_{OH^-} : los moles de hidróxido en la disolución de alimentación [M].

Para comparar la cantidad de ácido nítrico concentrado de dosificación gastada extra debido a la disolución de alimentación con la cantidad total gastada se utilizaron las *Ecuación 4.52* y *Ecuación 4.53*.

$$V_{extra} = \frac{n_{HNO_3} M_{HNO_3}}{C_{HNO_3} \rho_{HNO_3 conc.} d_{HNO_3 conc.}} \quad \text{Ecuación 4.52}$$

$$\% \text{ dosificación extra} = \frac{V_{HNO_3 conc.} - V_{extra}}{V_{HNO_3 conc.}} 100 \quad \text{Ecuación 4.53}$$

Siendo:

- V_{extra} : el volumen gastado extra de ácido nítrico de la dosificación a causa del transporte de disolución de alimentación [L].

5. Resultados y discusión

5.1. Recuperación de amonio usando ácido nítrico como disolución extractora: influencia del coeficiente de transferencia de masa

En la *Figura 5.1* se muestran los resultados obtenidos en los diferentes experimentos realizados para la determinación del coeficiente de transferencia de masa del amoníaco. Para ello, se representa el logaritmo de la relación entre la concentración de amoníaco en el instante t y la concentración al inicio en función del tiempo que se hizo circular a través del contactor de membrana.

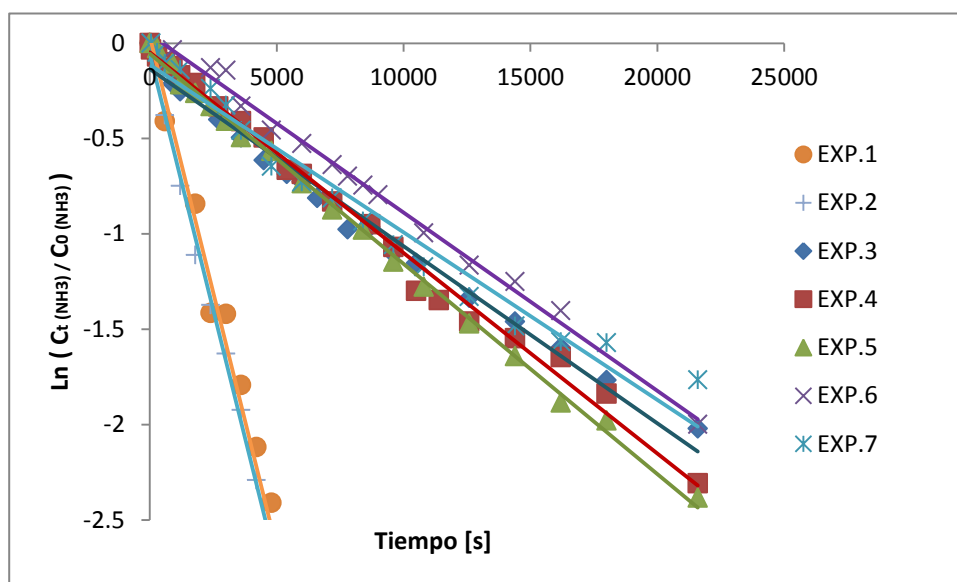


Figura 5.1. Evolución del logaritmo del gradiente de concentraciones de amoníaco.

Los valores de K_m (*Tabla 6*) se encuentran en un rango entre $1,7$ a $2,2 \times 10^{-6}$. Estos son del mismo orden de magnitud y coinciden con los publicados anteriormente para módulos hidrofóbicos de fibra hueca de PP parecidos al utilizado en este trabajo [21].

Tabla 6. Resultados y cálculos para la determinación del coeficiente de transferencia de masa.

Nº experimento	Representación Ln (Ct - C0) vs. Tiempo	Área del módulo de membrana [m ²]	Volumen alimentación [L]	Coficiente de transferencia de masa K _m [m/s]
Experimento 1	$y = -0,0005x + 0,0362$ $R^2 = 0,9896$	1,4	5	$1,79 \times 10^{-6}$
Experimento 2	$y = -0,0005x - 0,0568$ $R^2 = 0,9988$	1,4	5	$1,79 \times 10^{-6}$
Experimento 3	$y = -9 \times 10^{-5}x - 0,144$ $R^2 = 0,9784$	1,4	30	$1,93 \times 10^{-6}$
Experimento 4	$y = -0,0001x - 0,053$ $R^2 = 0,9901$	1,4	30	$2,14 \times 10^{-6}$
Experimento 5	$y = -0,0001x - 0,0656$ $R^2 = 0,997$	1,4	30	$2,14 \times 10^{-6}$
Experimento 6	$y = -0,0001x - 0,0656$ $R^2 = 0,99698$	1,4	30	$2,14 \times 10^{-6}$
Experimento 7	$y = -9 \times 10^{-5}x - 0,1123$ $R^2 = 0,9667$	1,4	30	$1,93 \times 10^{-6}$

Comparando los resultados obtenidos en los grupos de experimentos 1 y 2 (5L) y del 3 al 7 (30L) se puede observar que la diferencia entre los coeficientes de transferencia de masa es muy pequeña y que por tanto, el volumen de alimentación de amoníaco no tiene efecto sobre la velocidad en que el amoníaco atraviesa la membrana. Es lógico que las pendientes en la *Figura 5.1* sean diferentes porque si el coeficiente de transferencia de masa tiene que ser similar para ambos casos, la pendiente en los experimentos de menor volumen tiene que ser menor.

Para analizar el comportamiento de los experimentos realizados se realizó un seguimiento de la cantidad de amoníaco que se transportaba hacia el corriente extractor de ácido nítrico. En la *Figura 5.2* se representa el porcentaje de eliminación de amoníaco de la alimentación en función del tiempo transcurrido.

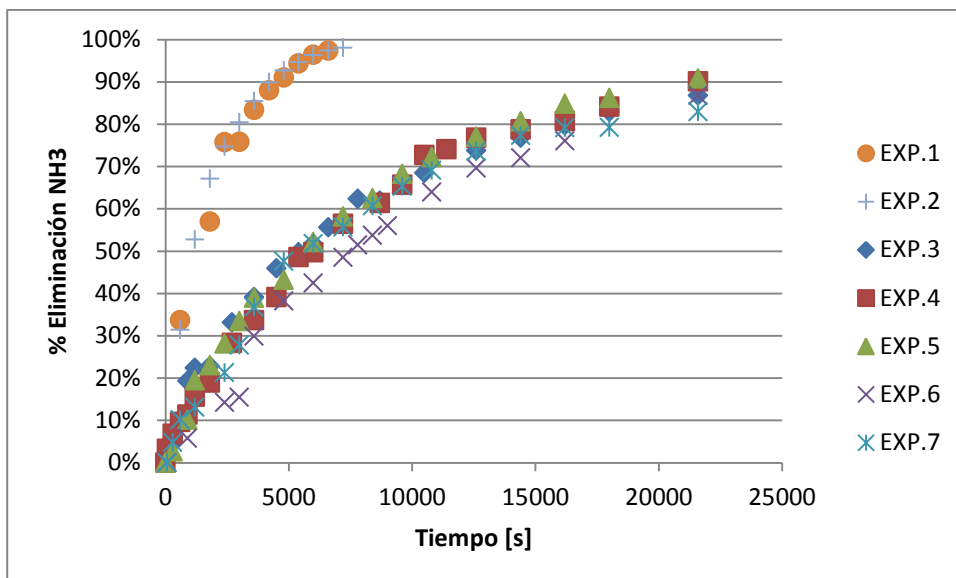


Figura 5.2. Porcentaje de amoníaco eliminado vs. tiempo de contacto con la membrana.

Como se puede apreciar en la Figura 5.2 el proceso de recuperación de amoníaco, a medida que la concentración de amoníaco en el tanque de alimentación decrece, más aumenta el tiempo para seguir extrayendo amoníaco de la alimentación. Este efecto es debido a que una reducción de concentración de amoníaco, y por tanto del gradiente de concentración, implica un decrecimiento del gradiente de las presiones parciales y esto último, la consiguiente disminución del flujo de amoníaco a través de la membrana.

Comparando los resultados obtenidos en ambos tipos de experimentos según el volumen se observa que los realizados con un volumen menor tienen una cinética de eliminación mayor que los de mayor volumen consiguiendo en el primer caso un 80% de eliminación sobre los 50 minutos transcurridos y en cambio, en el segundo caso se llega a este porcentaje al dejar circular la alimentación por la membrana algo más de 4 horas. Por tanto, el volumen total de alimentación sí que tiene un efecto importante en la recuperación de amoníaco en circuito cerrado puesto que cuanto mayor sea el volumen del tanque, más tiempo habrá que invertir para llegar a la misma recuperación de amoníaco.

Otro aspecto a tener en cuenta es que en los experimentos del 3 al 7 hay diferentes concentraciones iniciales de amoníaco en el tanque de alimentación pero, sin embargo, las curvas resultantes son parecidas y llegan a unos porcentajes de eliminación similares. Por tanto, se puede deducir que la concentración inicial de amoníaco en el tanque de alimentación no tiene efecto en la eliminación ya que siempre se llega a eliminar una cantidad de amoníaco superior al 80%.

Por último, las condiciones en estos experimentos se mantuvieron constantes tanto a nivel

de temperatura, cabal de circulación en ambos circuitos y el pH en los dos tanques. El pH en el tanque de alimentación se mantiene tamponado a aproximadamente a un valor de 12,2 por el efecto del hidróxido de sodio (1,2 g/L NaOH). En el circuito de la extracción se mantuvo el pH mediante un regulador de pH y la dosificación de ácido nítrico concentrado.

5.2. Recuperación de amonio en forma de fertilizante: Nitrato de amonio

Este proyecto se centró en el uso de una tecnología que pudiera concentrar al máximo la sal obtenida en el proceso de recuperación de amonio de los efluentes de la regeneración de zeolitas. Para ello se partió de la situación que ya se conocía, con un tanque de alimentación de 5L y se evolucionó el sistema a un tanque de mayor volumen, 30L, para observar los efectos en la concentración de la sal. A medida que se observó la tendencia del experimento, se consideró controlar la dosificación por parte del regulador de pH de un ácido nítrico más concentrado y cambiarla de un 16% a un 32% en masa de ácido. En la *Tabla 7* se resume los datos relevantes en el cálculo de la concentración de Nitrógeno en porcentaje en masa de la disolución obtenida en el tanque extractor.

Tabla 7. Resumen de los datos en el cálculo de la concentración en N de la disolución obtenida.

Nº exp.	Volumen alimentación [L]	Conc. ácido para ajustar pH [% masa]	Volumen ácido para ajustar pH [L]	Volumen final corriente extractora [L]	Volumen traspasado [L]	Conc. en N [% masa]
Exp. 1	5	16	n.a.	n.a.	n.a.	2,2
Exp. 2	5	16	n.a.	n.a.	n.a.	2,2
Exp. 3	30	16	n.a.	n.a.	n.a.	5,1
Exp. 4	30	16	0,33	2	0,43	4,1
Exp.	30	16	0,74			

5						
Exp. 6	30	32	0,32	1,25	0,43	4,3
Exp. 7	30	32	0,35	1,323	0,473	4,4

En las dos primeras filas de la *Tabla 7* se resumen los experimentos 1 y 2 con resultados parecidos. La concentración final de nitrógeno es de algo más de 2% en masa.

El experimento 3 fue el primero de la serie con un volumen de alimentación de 30L y se obviaron ciertos parámetros que deberían haberse controlado para el cálculo fidedigno de la concentración de nitrógeno en la sal, y de ahí, que se obtenga un 5,12% de Nitrógeno en masa con una desviación relevante.

A partir de este momento, en los experimentos siguientes se controlaron las variables volumétricas en el tanque de extracción y de dosificación y los cálculos de la concentración de nitrógeno fueron más consistentes.

Los experimentos 4 y 5 se realizaron consecutivamente sin realizar ningún cambio en la corriente extractora y así, al final, obtener la concentración de nitrógeno después de aplicar dos ciclos de recuperación de amonio. El resultado fue de aproximadamente un 4% de Nitrógeno en masa destacándose un aumento significativo con el caso anterior de un volumen menor.

Después de observar el efecto de la concentración de ácido nítrico de la dosificación, se aumentó hasta un 32% en masa con consecuencias plausibles en la concentración final de nitrógeno. En los experimentos 6 y 7 se observó un comportamiento similar del sistema obteniendo una concentración en nitrógeno de aproximadamente el 4,4% en masa. Este aumento supone que se consigue una concentración en nitrógeno mayor con sólo un ciclo experimental que anteriormente realizando dos ciclos consecutivos.

Por tanto, cuanto más concentrado sea el ácido mayor será la concentración de nitrógeno pero, en contrapartida, hay que tener en cuenta la integridad estructural del sistema ya que una concentración muy elevada de ácido nítrico podría dañar los diferentes componentes de conexión o el mismo contactor.

Finalmente la producción mediante esta tecnología es rentable para las empresas comerciales de fertilizantes por dos motivos.

En primer lugar, las disoluciones obtenidas a partir de esta tecnología suponen un primer

paso en la obtención de fertilizantes de alta concentración de nitrógeno como los especificados anteriormente (véase apartado 4.3.3.2. fertilizantes líquidos) puesto que hay metodologías como la electrodiálisis que se utilizarían para eliminar el exceso de agua presente en la disolución obtenida aumentando así el porcentaje en nitrógeno de la sal fertilizante.

Y, en segundo lugar, las disoluciones obtenidas por esta tecnología podrían utilizarse como alternativa a la compra de materias primas por parte de las empresas que fabrican y comercializan fertilizantes ya que se podrían reducir el consumo de materia prima de alta calidad y el proceso de concentración para industrias a gran escala no supondría un coste demasiado elevado siendo la compra de disoluciones de la recuperación de amonio mediante contactores líquido-líquido en EDARs una inversión rentable.

El único factor adverso a la compra de estas disoluciones líquidas, por parte de las empresas, sería el transporte de esta ya que cuanto menos concentradas estén más cantidad se debería transportar y almacenar y, por tanto, menos beneficio en la inversión de la compra de los fertilizantes de baja concentración. Este impedimento sólo afectaría en el caso que no se contara con la cercanía de diversas empresas de fabricación de fertilizantes ya que de otra manera los depósitos formarían parte de la estructura de las EDARs y el transporte sería una cuantía menor. De todas maneras, el ahorro monetario en la adquisición de nitrógeno que suponen las disoluciones producidas por esta tecnología supone una oportunidad de reducir costes y conseguir un proceso de obtención de fertilizantes más eficiente como economía de escala que es el sector de los fertilizantes.

5.3. Determinación del efecto de las pérdidas del tanque de alimentación

A partir del experimento 3 se observó un aumento de volumen en el tanque de extracción procedente del tanque de alimentación. Con el objetivo de conocer el mecanismo de transporte de materia a través de la membrana se realizó un estudio, en primer lugar de la cantidad de vapor de agua que podía atravesar a través de los poros y en segundo lugar del efecto del paso de disolución a través de la membrana.

5.3.1. Cantidad de vapor de agua transportado

En publicaciones anteriores algunos grupos de investigadores estudiaron el transporte de agua a través de los poros de la membrana por su vaporación [28]. A partir de ecuaciones empíricas que definen este fenómeno se hizo un seguimiento del flujo y el volumen de agua transportado a través de la membrana a lo largo de los experimentos del 4 al 7. Las *Figura 5.3-5.5* muestran los resultados obtenidos.

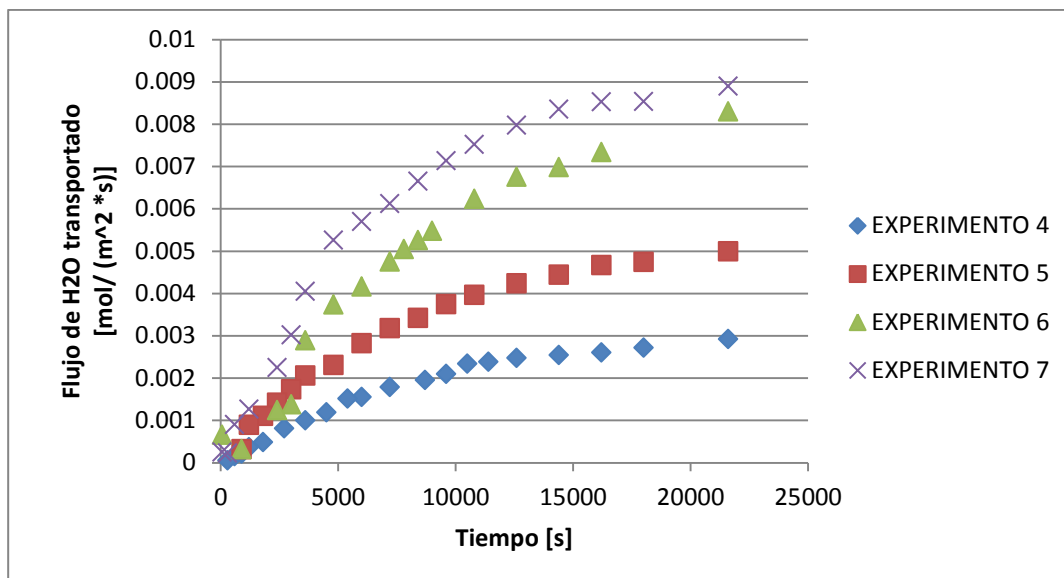


Figura 5.3. Flujo de vapor de agua transportado vs. tiempo de contacto de la membrana

En la Figura 5.3 se puede observar que la tendencia de las diferentes curvas es parecida. Al principio del experimento el flujo de agua transportado aumenta con rapidez hasta que la diferencia de presiones en ambos lados de la membrana deja de aumentar y la variación del flujo tiende a estabilizarse.

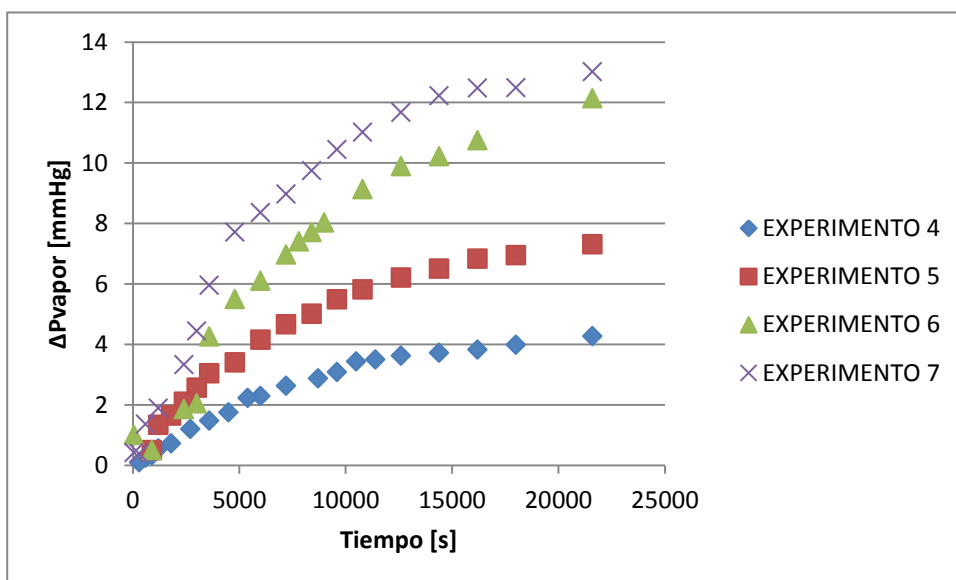


Figura 5.4. Diferencia de presiones de vapor entre ambos lados de la membrana vs. tiempo de contacto de la membrana.

En la *Figura 5.4* se corrobora la dependencia del flujo con la diferencia de presiones de vapor entre ambos lados del contactor ya que la forma de las gráficas, aunque sean de diferentes unidades, siguen obteniéndose con la misma tendencia en los diferentes experimentos realizados.

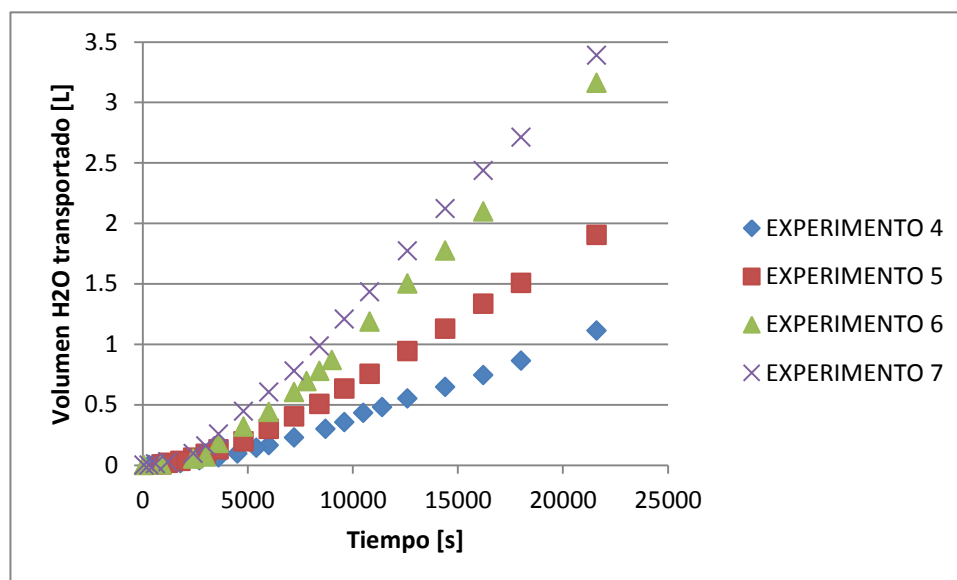


Figura 5.5. Volumen de vapor de agua transportado vs. tiempo de contacto de la membrana.

Para conocer la evolución del transporte de vapor de agua a través de la membrana se efectuó una primera estimación de volumen transportado a lo largo de los experimentos aplicando el aumento del flujo como se ha visto en la *Figura 5.3* y de esta forma obteniendo una evolución del volumen transportado acumulado.

En la *Figura 5.5* se puede observar que la tendencia de las diferentes curvas es parecida. Al principio de los experimentos el valor del volumen transportado se mantiene bajo hasta que la diferencia de presiones en la membrana aumenta suficiente para que el valor de flujo también lo haga y empiece el traspaso de vapor de agua a través de la membrana.

La segunda estimación se realizó teniendo en cuenta la variación del flujo de agua que se transporta y la integración del tiempo a cada instante, es decir, que para cada intervalo de tiempo le corresponde un volumen de agua transportado. Esta segunda estimación se consideró que representa de manera más fidedigna la realidad ya que se tiene en cuenta que la variación de flujo va cambiando a lo largo de la experimentación.

En la *Tabla 8* se recogen los resultados globales obtenidos en los experimentos.

Tabla 8. Resumen de resultados de cantidad de vapor de agua transportado.

Nº experimento	Intervalo de J_{H_2O} [mol/m ² s]	Volumen H ₂ O transportado [L]		
		Ve_1	Ve_2	$V_{exp.}$
Exp. 4	[1,51x 10 ⁻⁴ , 2,91x 10 ⁻³]	1,11	0,78	0,43
Exp. 5	[3,17x 10 ⁻⁴ , 4,99x 10 ⁻³]	1,90	1,38	
Exp. 6	[6,55x 10 ⁻⁴ , 8,29x 10 ⁻³]	3,16	2,17	0,43
Exp. 7	[2,50x 10 ⁻⁴ , 8,90x 10 ⁻³]	3,39	2,58	0,473

Los valores del flujo de agua que se muestran en la *Tabla 8*, se encuentran en un rango entre 0,151 a 8,9x 10⁻³ mol/(m²s). Estos son del mismo orden de magnitud y coinciden con los publicados anteriormente para fenómenos de transporte de vapor de agua parecidos al utilizado en este estudio [28].

Por otro lado se observa que los valores obtenidos de volumen transportado por las dos estimaciones, Ve_1 y Ve_2 , se alejan de los recogidos experimentalmente, $V_{exp.}$. Para conocer el motivo de la desviación, se analizó las ecuaciones empíricas utilizadas en el modelo y se detectó que el coeficiente de permeabilidad de la membrana K_m representa una elevada incertidumbre. Este hecho se debe a las posibles variaciones reales de los diferentes parámetros que afectan al valor final del coeficiente K_m .

5.3.1.1. Análisis de sensibilidad de K_m

El análisis de sensibilidad se llevó a cabo variando los diferentes parámetros que afectan al coeficiente de permeabilidad, manteniendo a los demás constantes, y observando el efecto que tenía esta variación sobre el valor final estimado de vapor de agua transportado.

El estudio se muestra en las *Tabla 9- 12*.

Tabla 9. Análisis de sensibilidad de Km: Porosidad.

Parámetro inicial β_0	Parámetro estimado β_e	Km			EXP.4		EXP.5		EXP.6		EXP.7	
		Km _i	Km ₀	% Δ Km _i	V _i [L]	V ₀ [L]	V _i [L]	V ₀ [L]	V _i [L]	V ₀ [L]	V _i [L]	V ₀ [L]
$\epsilon_0 = 40\%$	$\epsilon_1 = 20\%$	3,44E-07	6,88E-07	50,00%	0,39	0,78	0,69	1,38	1,09	2,17	1,29	2,58
	$\epsilon_2 = 60\%$	1,03E-06		-50,00%	1,17		2,07		3,26		3,87	

Tabla 10. Análisis de sensibilidad de Km: Radio del poro.

Parámetro inicial β_0	Parámetro estimado β_e	Km			EXP.4		EXP.5		EXP.6		EXP.7	
		Km _i	Km ₀	% Δ Km _i	V _i [L]	V ₀ [L]	V _i [L]	V ₀ [L]	V _i [L]	V ₀ [L]	V _i [L]	V ₀ [L]
$r_0 = 2E-08$	$r_1 = 1E-08$ m	3,44E-07	6,88E-07	50,00%	0,39	0,78	0,69	1,38	1,09	2,17	1,29	2,58
	$r_2 = 3E-08$ m	1,03E-06		-50,00%	1,17		2,07		3,26		3,87	

Tabla 11. Análisis de sensibilidad de Km: Espesor de la membrana.

Parámetro inicial β_0	Parámetro estimado β_e	Km			EXP.4		EXP.5		EXP.6		EXP.7	
		Km _i	Km ₀	% Δ Km _i	V _i [L]	V ₀ [L]	V _i [L]	V ₀ [L]	V _i [L]	V ₀ [L]	V _i [L]	V ₀ [L]
$\delta_0 = 4E-05$	$\delta_1 = 2E-05$ m	1,38E-06	6,88E-07	100,00%	1,56	0,78	2,76	1,38	4,35	2,17	5,16	2,58
	$\delta_2 = 6E-05$ m	4,59E-07		-33,33%	0,52		0,92		1,45		1,72	

Tabla 12. Análisis de sensibilidad de Km: Temperatura

Parámetro inicial β_0	Parámetro estimado β_e	Km			EXP.4		EXP.5		EXP.6		EXP.7	
		Km _i	Km ₀	% Δ Km _i	V _i [L]	V ₀ [L]	V _i [L]	V ₀ [L]	V _i [L]	V ₀ [L]	V _i [L]	V ₀ [L]
$T_0 = 294,15K$	$T_1 = 288,15K$	7,03E-07	6,88E-07	2,08%	0,79	0,78	1,41	1,38	2,22	2,17	2,63	2,58
	$T_2 = 303,15K$	6,68E-07		-2,97%	0,75		1,34		2,11		2,50	

Del análisis realizado se extrae que parámetros como la porosidad, el diámetro de los poros y el espesor de la membrana son influyentes en el valor de K_m , y a su vez y de igual manera, en el volumen estimado. Además, si se consideraran más de una variación de los diferentes parámetros el efecto sería mayor.

A partir de los resultados del análisis se obtiene un intervalo de variación del coeficiente de permeabilidad de la membrana de $3,44E-7$ a $1,38E-6$ y los valores proporcionados por publicaciones anteriores se encuentran en el intervalo de $2,13E-6$ a $1,85E-5$. [29][30] Por tanto, tras variar las condiciones de la membrana el coeficiente de permeabilidad puede asemejarse a valores de la misma magnitud que los de referencia.

Sin embargo, la solución más adecuada sería realizar un estudio con el objetivo de encontrar una ecuación empírica que estime el valor del coeficiente de permeabilidad específico para la membrana con la que se trabaja y poder hacer simulaciones más precisas.

5.3.2. Efecto de traspaso de disolución del tanque de alimentación

Una vez considerado que puede haber transporte de disolución a través de la membrana se analizó el efecto en el consumo extra de la dosificación de ácido nítrico concentrado a causa de este traspaso. Este efecto proviene del regulador de pH que fuerza a dosificar ácido nítrico cuando el pH aumenta a partir de un valor de 2,2. Si no hubiera traspaso de disolución, cuando el amoníaco proveniente del tanque de alimentación traspasara la membrana reaccionaría con el ácido nítrico en exceso. Al reducirse la cantidad de ácido libre el pH empezaría a subir y la regulación de pH dosificaría ácido concentrado. Pero debido al efecto del traspaso de disolución de la alimentación este fenómeno se acentúa porque el ácido libre tiene que neutralizar esta disolución y por tanto se observa un coste extra en el volumen de ácido concentrado dosificado y en el momento de realizar el balance de masa por componente podría tener un efecto significativo.

Para ello se calculó la cantidad de hidróxido que aportaba la disolución de alimentación a un pH de valor 12 y con eso la cantidad de ácido nítrico concentrado para neutralizarla, como se muestra en la *Tabla 13*.

Tabla 13. Resumen de resultados de efecto de traspaso de disolución del tanque de alimentación.

Nº experimento	Volumen traspasado [L]	Conc. ácido para ajustar pH [% masa]	Volumen ácido para ajustar pH [L]	Volumen ácido para neutralizar disolución traspasada [L]	% de dosificación extra
Experimento 4	0,43	16	0,33	$7,28 \times 10^{-4}$	0,068
Experimento 5		16	0,74		
Experimento 6	0,43	32	0,32	$7,28 \times 10^{-4}$	0,22
Experimento 7	0,473	32	0,35	8×10^{-4}	0,23

En la Tabla 13 se puede observar que el volumen de ácido nítrico para neutralizar el volumen de disolución traspasada es muy inferior, menor al 1% de dosificación extra, a este valor y por tanto, se puede considerar que todo el ácido nítrico aportado al tanque extractor reacciona con el amoníaco que atraviesa la membrana.

Otro efecto provocado por el transporte de disolución de la alimentación al tanque extractor es el propio aumento de volumen y la consiguiente disminución en la concentración de nitrato de amonio. Para conocer la importancia de este efecto se hizo una comparación, (Tabla 14) del porcentaje de nitrato de amonio que se conseguiría si se evitaran estos problemas de transporte.

Tabla 14. Resumen de resultados del efecto del volumen transportado.

Nº experimento	Conc. NH_4NO_3 con volumen traspasado [% masa]	Conc. NH_4NO_3 sin volumen traspasado [% masa]	Aumento de conc. NH_4NO_3 [% masa]
Experimento 4	11,63	14,54	2,91
Experimento 5			
Experimento 6	12,38	18,15	5,81
Experimento 7	12,67	18,92	6,29

Como se puede apreciar en la *Tabla 14* el volumen aparecido produce un efecto negativo en la concentración de nitrato de amonio. La importancia de este aspecto es significativa puesto que como máximo se consiguió concentrar hasta un 12,67% en nitrato de amonio y el efecto negativo que produce este aumento de volumen es de la mitad de este porcentaje. Si se consiguiera solucionar el efecto del transporte de disolución al tanque extractor se obtendría una disolución más concentrada de aproximadamente un 19% mejorando el rendimiento del proceso para obtener fertilizantes líquidos.

6. Evaluación del impacto ambiental

La evaluación del impacto ambiental derivada de este proyecto va más allá del coste de recursos y generación de residuos en la parte experimental de laboratorio ya que éste forma parte de una tecnología mayor para la recuperación de nutrientes en EDARs y hay que analizar las consecuencias que implicaría la implantación de este sistema contactor de membrana líquido-líquido en el ámbito de las EDARs.

6.1. Evaluación del impacto ambiental a gran escala

En primer lugar, la producción y el uso de fertilizantes engloban una contaminación tanto atmosférica como hídrica. Dos de las industrias más contaminantes del aire son las de fabricación de ácido nítrico y sulfúrico, presentes en la materia primera de la síntesis de abonos químicos.

Por otro lado, la utilización en cantidades excesivas de fertilizantes provoca que las plantas no puedan asimilar completamente todos sus componentes y, por tanto, los nutrientes acaben perdiéndose y contaminando tanto las aguas superficiales como las aguas subterráneas. Una de las consecuencias más graves de este problema ambiental es el fenómeno de la eutrofización y de la contaminación de acuíferos por la presencia de compuestos que representan un peligro para la salud (nitratos o fosfatos).

Sin embargo, un uso adecuado de los fertilizantes aporta grandes beneficios a nivel humanitario para la producción de alimentos. En esta línea la legislación está aumentando cada vez más la exigencia en los límites permitidos de ciertas sustancias, tales como el amonio. Este hecho hace que las estaciones depuradoras de aguas obtengan mayores cantidades de residuos convirtiendo la recuperación de estos compuestos en una necesidad. Así, este proyecto plantea el reaprovechamiento de sustancias disueltas en el agua residual, que de ser vertidas al medio provocarían un efecto ambiental negativo, revalorizándolas en un recurso útil para la sociedad como son los fertilizantes para el cultivo.

6.2. Generación de residuos a nivel experimental

Los residuos generados en los experimentos de este proyecto son la disolución de amoníaco de concentración final de los experimentos de entre 98 y 300 ppm, la disolución concentrada de ácido nítrico de como máximo un 32% en masa y la sal de nitrato de amonio obtenida en los diferentes experimentos con un 12,66% en masa.

Estas soluciones superan los límites establecidos de concentración por la legislación con lo

que se depositaron en un almacenaje de residuos para su posterior adecuada gestión según los alineamientos definidos para la gestión de los residuos en el laboratorio del departamento de Ingeniería Química de la UPC.

7. Estudio de costes del proyecto

El desembolso total del proyecto asciende a 12.742 € y se desglosa en el estudio de los costes asociados al proyecto. El análisis que a continuación se plantea se centra en tres enfoques diferentes: los costes de personal, los costes de material y los costes de consumo generales.

7.1. Costes de personal

En el apartado de costes de personal se consideraron tres bloques a tener en cuenta contabilizando las horas de trabajo invertidas por parte del autor del proyecto y su tutorización. En primer lugar, las horas empleadas en la planificación y realización de la experimentación, en segundo lugar, las horas de trabajo en la elaboración de la memoria escrita en la que se incluyen la búsqueda de información y la redacción del proyecto, y por último, las horas dedicadas por los tutores al soporte de este proyecto. En la *Tabla 15* se pueden apreciar como a cada uno de los bloques le corresponde un precio por hora diferente.

Tabla 15. Resumen de costes de personal.

Concepto	Precio horario [€/h]	Horas	Coste total [€]
Experimentación	23	270	6.210
Elaboración memoria	19	230	4.370
Tutorización	30	20	600
Coste total personal			11.180 €

7.2. Costes de material

En el apartado de costes de material se consideraron la cantidades utilizadas de reactivos e inventario de laboratorio que no fueron posible su reutilización. Los elementos amortizables tales como vasos de precipitados, matraz aforados, tuberías o sistemas de bombeo no se tuvieron en consideración debido al menospreciable desgaste producido durante la experimentación. Además, ninguna adquisición derivada de este proyecto fue necesaria. En la *Tabla 16* se resumen los costes de los diferentes materiales así como el coste total del material utilizado.

Tabla 16. Resumen de costes de material.

Concepto	Precio unitario	Cantidad	Coste total [€]
Amoníaco al 25% en masa	3,35 €/L	2 L	6,7
Ácido nítrico al 65% en masa	21,36 €/L	1 L	21,36
Hidróxido sódico	9,12 €/kg	1 kg	9,12
Acetona	4,65 €/L	1 L	4,65
Guantes desechables de nitrilo - Labbox	0,062 €/guante	100	6,2
Parafilm 10cm x 38m	0,63 €/m	1 m	0,63
Bridas nylon	0,02 €/unidad	10 unidades	0,2
Jeringas estériles 5 mL - Labbox	0,0970 €/unidad	18 unidades	1,746
Contactador de membrana: modelo Liquid-Cell 2.5x8" Extra Flow X50HF	1.500€/unidad	1 unidad	1.500
Coste total material			1.551

7.3. Costes de consumo generales

En la *Tabla 17* se especifican los consumos aproximados de agua y electricidad en el laboratorio experimental así como su coste unitario.

Tabla 17. Resumen de costes de consumo generales.

Concepto	Precio unitario	Consumo	Coste total [€]
Consumo de agua	1,59 €/m ³	0,5 m ³	0,79
Consumo eléctrico	0,138968 €/kWh	70 kWh	9,73
		Coste total personal	11 €

Conclusiones

El objetivo del presente trabajo fue la obtención de un fertilizante concentrado en nitrógeno a partir del uso de la tecnología de los contactores de membrana de fibra hueca como método de recuperación del amonio presente en disoluciones que simulaban efluentes de regeneración de los adsorbentes utilizados en las etapas previas de intercambio iónico.

Después de realizar diferentes experimentos se obtuvieron soluciones de nitrato de amonio de 4,4% de nitrógeno en masa.

De las diferentes determinaciones realizadas en los experimentos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Los valores obtenidos del coeficiente de transferencia de masa son de $1,7$ a $2,2 \times 10^{-6}$ m/s y se comprobó que al aumentar el volumen del tanque de alimentación de 5 a 30L no tuvo ningún efecto sobre la velocidad en que el amoníaco atraviesa la membrana.
- Los valores de concentración de nitrógeno del fertilizante obtenido fueron mayores cuanto mayor fue el volumen del tanque de alimentación. Sin embargo, cuanto mayor es el este volumen más tiempo hay que invertir para recuperar el amonio.
- Los valores en el porcentaje de nitrógeno en la solución de nitrato de amonio son mayores cuanto mayor sea la concentración del ácido concentrado de la dosificación.
- El transporte de vapor de agua en el sistema es significativo y hace disminuir la concentración de nitrógeno de la solución de nitrato de amonio hasta un 6% en masa.
- El coste extra de ácido en la dosificación debido a la neutralización de la disolución transportada de alimentación no supone un valor relevante, aproximadamente un 1%, comparado con los valores recogidos experimentalmente.

El impacto ambiental de la recuperación de nutrientes de aguas residuales comporta un efecto positivo para el medio ambiente siempre y cuando el uso de estos fertilizantes producidos se sitúe en la legalidad establecida y se realice un consumo responsable para no producir daños en la estructura del ecosistema.

Agradecimientos

Esta investigación fue apoyada por el proyecto ZERO-DISCHARGE (CTQ2011-26799) y el proyecto Waste2Product (CTM2014-57302-R) financiados por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) y el Gobierno Catalán (Project Ref. 2014SGR50). El autor agradece a Membrane-Celgard Co, (Charlotte, EE.UU.) por el suministro de muestras.

Bibliografía

- [1] "life-necovery." [Online]. Available: <http://www.life-necovery.eu/?lang=es>. [Accessed: 01-Jun-2016].
- [2] C. Maya, "Recuperación de amonio de efluentes industriales mediante contactores de membrana de fibras huecas. Valorización en forma de fertilizante.," UPC.
- [3] A. L. Torres López and I. Capdevila, *Medi ambient i tecnologia : guia ambiental de la UPC*. 1998.
- [4] Universidad Pontificia de Madrid, "iit.comillas." [Online]. Available: <http://www.iit.comillas.edu/>. [Accessed: 02-Mar-2016].
- [5] ambientum.com, "Nitrógeno en el agua."
- [6] M. del P. Vilanova Arruga, "Eliminación de trazas de amonio mediante contactores líquido-líquido de membrana. Aplicación a la purificación de agua destinada a la producción de hidrógeno para electrólisis," UPC, 2013.
- [7] G. Tchobanoglous, F. L. Burton, and H. D. Stensel, "Wastewater Engineering Treatment and Reuse."
- [8] R. Baker, "Ultrafiltration," in *Membrane Technology and Applications*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012, pp. 253–302.
- [9] K. Nath, "Membrane separation processes," 2008.
- [10] R. M. Darbra Roman, "Apuntes Química Industrial: Fertilizants." 2015.
- [11] Agropal Grupo Alimentario, "Fertilizantes nitrogenados." [Online]. Available: www.agropal.com.
- [12] International Plant Nutrition Institute (IPNI), "Fuentes de nutrientes específicos," p. 22.
- [13] "Fertiberia." [Online]. Available: www.fertiberia.com.
- [14] "tecnicoagricola," 2014. [Online]. Available: <http://www.tecnicoagricola.es/riqueza-o-concentracion-de-los-abonos-o-fertilizantes-npk/>. [Accessed: 01-Jun-2016].
- [15] "Agrichem." [Online]. Available: www.agrichem.mx/macroelementos/.
- [16] A. K. Pabby and A. M. Sastre, "State-of-the-art review on hollow fibre contactor technology and membrane-based extraction processes," *J. Memb. Sci.*, vol. 430, pp. 263–303, 2013.
- [17] Z. Qi and E. L. Cussler, "Microporous hollow fibers for gas absorption," *J. Memb. Sci.*, vol. 23, no. 3, pp. 333–345, May 1985.
- [18] Z. Zhu, Z. Hao, Z. Shen, and J. Chen, "Modified modeling of the effect of pH and

- viscosity on the mass transfer in hydrophobic hollow fiber membrane contactors,” vol. 250, pp. 269–276, 2005.
- [19] P. V. Danckwerts, *Gas-liquid reactions*. Nova York, 1970.
- [20] A. Alcaraz Segura, “Ammonium removal from wastewater by liquid-liquid membrane contactors,” UPC, 2012.
- [21] E. Licon Bernal, C. Maya, C. Valderrama, and J. L. Cortina, “Valorization of ammonia concentrates from treated urban wastewater using liquid-liquid membrane contactors,” *Chem. Eng. J.*, 2016.
- [22] Universidad Autonoma de Madrid, “Unidad de Cromatografia,” 2008. [Online]. Available: www.uam.es.
- [23] L. Henrich, J. McClure, and M. Crozier, “Dear Author , Please , note that changes made to the HTML content will be added to the article before publication , but are not reflected in this PDF . Note also that this file should not be used for submitting,” *Int. J. Disaster Risk Reduct.*, pp. 36–44, 2015.
- [24] A. Mandowara and P. K. Bhattacharya, “Membrane contactor as degasser operated under vacuum for ammonia removal from water: A numerical simulation of mass transfer under laminar flow conditions,” *Comput. Chem. Eng.*, vol. 33, no. 6, pp. 1123–1131, Jun. 2009.
- [25] H. Kreulen, C. A. Smolders, G. F. Versteeg, and W. P. M. Van Swaaij, “Microporous hollow fibre membrane modules as gas- liquid contactors. Part 1. Physical mass transfer processes A specific application: Mass transfer in highly viscous liquids,” *J. Membr. Sci. Membr. Sci.*, vol. 78, no. 78, pp. 197–216, 1993.
- [26] M. Lynette, C. Buckley, and E. Drioli, “Membrane distillation of concentrated brines- Role of water activities in the evaluation of driving force,” *J. Memb. Sci.*, 2006.
- [27] C. Cabassud and D. Wirth, “Membrane distillation for water desalination: how to chose an appropriate membrane?,” *Desalination*, 2003.
- [28] A. McLeod, A. Soares, and B. Jefferson, “Nitrogen recovery through ion exchange,” Cranfield, 2014.
- [29] J.-P. Mericq, S. Laborie, and C. Cabassud, “Vacuum membrane distillation for an integrated seawater desalination process,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 9, no. 1–3, pp. 287–296, 2009.
- [30] J. P. Mericq, S. Laborie, and C. Cabassud, “Vacuum membrane distillation of seawater reverse osmosis brines,” *Water Res.*, vol. 44, no. 18, pp. 5260–5273, 2010.