

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 386**

21 Número de solicitud: 201490073

51 Int. Cl.:

C02F 1/00

(2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

05.06.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

05.12.2014

71 Solicitantes:

**ACCIONA AGUA, S.A. (100.0%)
Avda. Europa, 22
28108 Alcobendas (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**SANDÍN RODRÍGUEZ, Ricardo;
CORZO GARCÍA, Beatriz;
FERRERO POLO, Enrique y
MALFEITO SÁNCHEZ, Jorge Juan**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACIÓN DE MICROALGAS POR ULTRAFILTRACIÓN**

57 Resumen:

Procedimiento para la eliminación de microalgas por ultrafiltración.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de microalgas del agua caracterizado porque concentración de microalgas es mayor a 500 microalgas/ml que comprende las etapas de: a) adición de carbón activo al agua que comprende las microalgas; y b) filtración del agua de la etapa (a) con una membrana de ultrafiltración.

PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACIÓN DE MICROALGAS POR ULTRAFILTRACIÓN**DESCRIPCIÓN**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para reducir el ensuciamiento en membranas de ultrafiltración durante episodios de bloom de algas en procesos de desalación. Por tanto, la invención se podría encuadrar en el campo de los procedimientos de desalinización, en particular procedimientos de desalinización con membranas de ósmosis inversa donde las membranas de ultrafiltración se emplean como pretratamiento.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

Durante los últimos años, algunas tecnologías emergentes han estado focalizadas en el tratamiento del bloom de algas. Los blooms de algas se producen por la presencia de algas microscópicas (fitoplacton) y algas macroscópicas (macroalgas). Estas causan problemas en la operación de la planta y tienen como resultado un mayor consumo de reactivos químicos, un incremento del ensuciamiento de las membranas y en casos extremos incluso una parada en la planta de osmosis inversa. (Caron et al., *Water Research*, 44 (2010), 385-416).

20

La ultrafiltración (UF) es capaz de eliminar totalmente las algas debido a que el tamaño de poro es considerablemente inferior al tamaño de las algas. Sin embargo, la presión transmembrana (TMP, del inglés *Transmembrane Pressure*) puede incrementarse en gran medida debido a la presencia de algas. Este hecho ha sido ampliamente descrito en artículos (Kwon et al., *Desalination*, 179 (2005), 203-214 y Drews et al., *Desalination*, 200 (2006), 186-188.)

25

Además las algas producen sustancias poliméricas extracelulares (EPS, del inglés *Extracellular Polymeric Substance*) que tienen un papel determinante en el descenso de la permeabilidad con el consecuente incremento de la presión para mantener el flujo constante. Las EPS son un conjunto de compuestos de alto peso molecular (polisacáridos, proteínas, glicoproteínas y glicolípidos), donde generalmente los polisacáridos están presentes en mayor concentración. Las EPS pueden quedar adheridas a la superficie de la célula (microalga) o bien ser excretadas al medio. Es ampliamente conocido el papel de las EPS en el ensuciamiento de membranas de ultrafiltración. Mediante este fenómeno de

35

ensuciamiento superficial de las membranas se genera una capa denominada biofilm, donde se han encontrado concentraciones mayores de polisacáridos que de proteínas (F. Ahimou et al., *Applied and Environmental Microbiology*, 73 (2007), 2905-2910). El biofilm comprende principalmente EPS y bacterias. En la ultrafiltración también se forma la torta filtración, que es una torta que comprende los sólidos depositados en la superficie de la membrana. Normalmente las tortas de filtración en ultrafiltración de agua marina comprenden microalgas, EPS y los sólidos que pudiera haber en suspensión en el agua, por lo general arenas y silicatos. Estas tortas de filtración se eliminan mediante contralavados. No es así con el biofilm, que es una capa mucho más difícil de eliminar con contralavados. Tras sucesivos ciclos de ultrafiltración-contralavado, la TMP puede aumentar considerablemente por el efecto del biofilm que se forma en la membrana de ultrafiltración, teniendo incluso como consecuencia la parada de la planta. Por eso, de vez en cuando se efectúan lavados químicos con hipoclorito de sodio o sosa cáustica.

El uso de carbón activo (CA) en tratamiento de agua se ha dirigido habitualmente a la eliminación de distintos tipos de materia orgánica disuelta (Tomaszeska et al., *Water Research*, 36 (2002), 4137-4143); a la eliminación de microcistinas (Campinas et al., *Separation and Purification Technology*, 71 (2010), 114-120) y a la eliminación de ácidos húmicos (Li et al., *Desalination*, 170 (2004), 59-67). Sin embargo no se ha estudiado el uso de CA para disminuir el ensuciamiento producido por las algas en las membranas de ultrafiltración.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de microalgas del agua en episodios de bloom de algas en membranas de ultrafiltración.

Las ventajas de la presente invención son:

- permite disminuir o eliminar el efecto del ensuciamiento producido por los blooms de algas;
- impide el aumento de la TMP debido al ensuciamiento;
- facilita el procedimiento de limpieza de las membranas de ultrafiltración, incluso haciendo innecesaria la limpieza con lavados químicos;
- la invención establece un proceso robusto que permite la operación de plantas de

tratamiento de aguas que comprendan ultrafiltración, como una planta de ósmosis inversa, durante episodios de bloom de algas, evitando las consecuencias asociadas a una posible parada no programada debida a los blooms de algas;

- asegura el buen funcionamiento de las membranas de ultrafiltración, protegiendo las membranas de ósmosis inversa posteriores, si las hubiera.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de microalgas del agua que comprende las etapas de:

a) adición de carbón activo al agua que comprende las microalgas; y

b) filtración del agua de la etapa (a) con una membrana de ultrafiltración;

donde dicho procedimiento está caracterizado porque la concentración de microalgas a eliminar es mayor a 500 microalgas/ml de agua.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de microalgas del agua que comprende las etapas de:

a) adición de carbón activo al agua que comprende las microalgas; y

b) filtración del agua de la etapa (a) con una membrana de ultrafiltración;

donde dicho procedimiento está caracterizado porque la concentración de microalgas a eliminar es mayor a 500 microalgas/ml de agua.

El procedimiento de la invención está dirigido a la eliminación de microalgas en condiciones de bloom de algas. Por bloom de algas se entiende un incremento rápido o acumulación de la población de algas en un sistema acuático. Los bloom de algas pueden ocurrir tanto en ecosistemas de agua dulce como en sistemas marinos. La concentración de algas a partir de la cual se considera que existe un bloom de algas no está definida de manera precisa en la técnica. Se considera que existe un bloom de algas cuando la concentración de éstas es superior a cientos de algas por mililitro. En el contexto de la invención, se considera que hay un bloom de algas cuando la concentración es mayor a 500 microalgas/ml de agua.

Por el término microalga se entiende algas microscópicas, que son microorganismos unicelulares y fotosintéticos. Las microalgas tienen un diámetro que oscila entre 1 μm y 2 mm.

5 Una membrana de ultrafiltración es una membrana semipermeable con un tamaño de poro comprendido entre 0,01 μm y 0,1 μm . La ultrafiltración es un tipo de filtración en la cual la presión hidrostática fuerza a un líquido contra una membrana semipermeable. Los sólidos suspendidos y los solutos de alto peso molecular son retenidos, mientras que el agua y los solutos de bajo peso molecular atraviesan la membrana. Las membranas de ultrafiltración
10 pueden ser presurizadas o sumergidas. Preferiblemente, la membrana de ultrafiltración es presurizada.

Las membranas de ultrafiltración presurizada son membranas de fibra hueca que precisan de una bomba de aporte que fuerza el paso del agua a través de la membrana. Por otro
15 lado, las membranas de ultrafiltración sumergida son membranas de fibra hueca contenidas en un depósito con el agua a tratar donde la ultrafiltración se realiza por succión.

En una realización del primer aspecto de la presente invención, el procedimiento tal y como se ha descrito anteriormente además comprende una etapa (c) de contralavado para
20 eliminar la torta de filtración.

Por contralavado se entiende el proceso por el cual se invierte el sentido de la filtración en un medio filtrante con el fin de conseguir la eliminación de los sólidos depositados en la membrana de filtración y que generan el aumento de la TMP.

25 Una torta de filtración es una torta formada por los sólidos depositados en la superficie de la membrana y que ejerce una resistencia al proceso de la filtración, no debida a la propia membrana. En el contexto de la invención, la torta es una torta híbrida que comprende las microalgas, EPS y sólidos que pudieran estar suspendidos en el agua y carbón activo.

30 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el carbón activo es carbón activo en polvo. Por carbón activo en polvo se entiende carbón activo con un tamaño de partícula comprendido entre 1 y 150 μm .

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la concentración del carbón activo en la etapa (a) es de 5 mg/l a 1 g/l, preferiblemente es de 15 mg/l a 500 mg/l, más preferiblemente es de 25 mg/l a 250 mg/l y aún más preferiblemente de 50 mg/l a 150 mg/l.

- 5 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la membrana de ultrafiltración tiene un peso molecular nominal de corte de 5000 a 300000, preferiblemente de 25000 a 200000 y más preferiblemente de 50000 a 150000.

10 Por peso molecular nominal de corte (NMWC, del inglés *Nominal Molecular Weight Cut-off*) se entiende el peso molecular mínimo (en kilodaltons) que las membranas de ultrafiltración pueden retener. Se define como la capacidad de una membrana para retener el 90% de una macromolécula globular de un determinado peso molecular.

15 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la concentración de microalgas es de 5000 microalgas/ml a 10000000 microalgas/ml, preferiblemente es de 10000 microalgas/ml a 7500000 microalgas/ml, más preferiblemente es de 100000 microalgas/ml a 6000000 microalgas/ml y aún más preferiblemente es de 250000 microalgas/ml a 5000000 microalgas/ml.

20 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, las microalgas tienen un diámetro de 1 μm a 500 μm , preferiblemente de 2 μm a 100 μm .

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el flujo de la filtración de la etapa (b) es de 20 l/m²h a 75 l/m²h, preferiblemente de 35 l/m²h a 60 l/m²h.

25 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el flujo del contralavado de la etapa (c) es de 80 l/m²h a 180 l/m²h, preferiblemente de 100 l/m²h a 150 l/m²h.

30 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el agua que comprende las microalgas se selecciona de agua salobre y agua marina, preferiblemente el agua es agua marina.

Por agua salobre se entiende aquella agua que tiene más sales disueltas que el agua dulce pero menos que el agua marina. Se considera agua salobre el agua que comprende entre 0,5 y 30 gramos de sal por litro. Por agua marina (o agua del mar) se entiende el agua que compone los océanos y los mares de la Tierra. La concentración de sales es como media 35 gramos por litro.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el agua que comprende las microalgas no comprende macroalgas.

Por macroalgas se entiende un alga multicelular y por lo tanto se distingue de las microalgas en su tamaño. Normalmente, la macroalgas que pudiera contener el agua se habrán separado anteriormente en una filtración previa a la ultrafiltración.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Variación de la presión transmembrana de la ultrafiltración del ejemplo 1a cuando la concentración de carbón activo es 0 mg/l. TMP: Presión transmembrana en mbar; T: tiempo en horas.

Fig. 2. Variación de la presión transmembrana de la ultrafiltración del ejemplo 1b cuando la concentración de carbón activo es 25 mg/l. TMP: Presión transmembrana en mbar; T: tiempo en horas.

Fig. 3. Variación de la presión transmembrana de la ultrafiltración del ejemplo 1c cuando la concentración de carbón activo es 50 mg/l. TMP: Presión transmembrana en mbar; T: tiempo en horas.

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto el efecto del carbón activo en la ultrafiltración.

5

Ejemplo 1. Ultrafiltración con $5,72 \times 10^8$ microalgas/l

Se simuló un bloom de algas empleando microalgas del género *Scenedesmus* como modelo para evaluar el efecto producido en las membranas de ultrafiltración. Las microalgas Estas
10 microalgas se han escogido como modelo por su tamaño. El diámetro de las microalgas oscila entre 1 μm y los 2 mm. Las microalgas empleadas en el ejemplo tienen un diámetro de 10 μm , por lo que es un buen modelo representativo de las microalgas, especialmente de las de menor tamaño. Para evaluar el impacto producido por el ensuciamiento de esta microalga en las membranas de ultrafiltración se diseñó una planta piloto que opera de
15 modo automático y registra los valores de TMP cada 10 segundos. Para evaluar el ensuciamiento producido por las algas sin y con CA, se fijaron las siguientes condiciones:

Tiempo de filtración o frecuencia de contralavado: 90 minutos;

Duración del contralavado: 30 segundos;

20 Concentración de microalgas *Scenedesmus* $5,72 \times 10^8$ microalgas/l;

Flujo: 50 $\text{l/m}^2\text{h}$.

Se llevaron a cabo tres experimentos:

25 1a. Sin añadir carbón activo

1b. Adición de 25 mg/l de carbón activo.

1c. Adición de 50 mg/l de carbón activo.

La siguiente tabla muestra algunos de los datos obtenidos. Las gráficas de las figuras 1, 2 y
30 3 recogen todas las lecturas de TMP obtenidas en los experimentos (cada 10 segundos).

Tabla 1. Variación de TMP con el tiempo.

Tiempo (hh:mm:ss)	1a 1b		1c
0:00:00	240	250	250
1:00:00	320	260	260
2:00:00	320	270	260
3:00:00	340	270	260
4:00:00	360	280	250
5:00:00	370	280	250
6:00:00	380	290	240
7:00:00	380	290	240
8:00:00	410	310	250
9:00:00	410	300	230
10:00:00	420	310	230
11:00:00	430	310	240
12:00:00	430	320	230
13:00:00	440	320	230
14:00:00	460	330	230
15:00:00	470	350	240
16:00:00	490	370	240
17:00:00	490	370	240
18:00:00	500	380	250
19:00:00	-	390	250

Como se puede observar en la tabla, la adición de carbón activo disminuye considerablemente la TMP, incluso a concentraciones tan bajas como 25 mg/l. Además se puede ver que el efecto del carbón activo es dependiente de la concentración. En este caso modelo, aguas que comprenden una concentración de $5,72 \times 10^8$ microalgas/l de *Scenedesmus*, una concentración de carbón activo de 50 mg/l consigue que la TMP se mantenga estable durante al menos casi 20 horas. Obviamente en otras aguas comprendiendo otras especies de microalgas y otras concentraciones de microalgas esta concentración óptima de carbón activo puede variar.

En las figuras 1 a 3 se representan la totalidad de valores de TMP registrados en los experimentos. Las líneas verticales periódicas (cada 1,5 h) muestran los contralavados.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la eliminación de microalgas del agua que comprende las etapas de:

a) adición de carbón activo al agua que comprende las microalgas; y

5 b) filtración del agua de la etapa (a) con una membrana de ultrafiltración;

donde dicho procedimiento está caracterizado porque la concentración de microalgas a eliminar es mayor a 500 microalgas/ml de agua.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación anterior que además comprende una etapa (c) de contralavado para eliminar la torta de filtración.

3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el carbón activo es carbón activo en polvo.

15

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la concentración del carbón activo en la etapa (a) es de 5 mg/l a 1g/l.

5.- Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la concentración del carbón activo en la etapa (a) es de 15 mg/l a 500 mg/l.

20

6.- Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la concentración del carbón activo en la etapa (a) es de 25 mg/l a 250 mg/l

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la membrana de ultrafiltración tiene un peso molecular nominal de corte de 5000 a 300000.

25

8.- Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la membrana de ultrafiltración tiene un peso molecular nominal de corte de 25000 a 200000.

30

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la concentración de microalgas es de 5000 microalgas/ml a 10000000 microalgas/ml.

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la concentración de microalgas es de 10000 microalgas/ml a 7500000 microalgas/ml.

35

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las microalgas tienen un diámetro de 1 μm a 500 μm .

5 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el flujo de la filtración de la etapa (b) es de 20 $\text{l/m}^2\text{h}$ a 75 $\text{l/m}^2\text{h}$.

13.- Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el flujo de la filtración de la etapa (b) es de 35 $\text{l/m}^2\text{h}$ a 60 $\text{l/m}^2\text{h}$.

10

14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 13, donde el flujo del contralavado de la etapa (c) es de 80 $\text{l/m}^2\text{h}$ a 180 $\text{l/m}^2\text{h}$.

15.- Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el flujo del contralavado de la etapa (c) es de 100 $\text{l/m}^2\text{h}$ a 150 $\text{l/m}^2\text{h}$.

15

16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agua que comprende las microalgas se selecciona de agua salobre y agua marina.

20 17.- Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el agua que comprende las microalgas es agua marina.

20

18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agua que comprende las microalgas no comprende macroalgas.

25

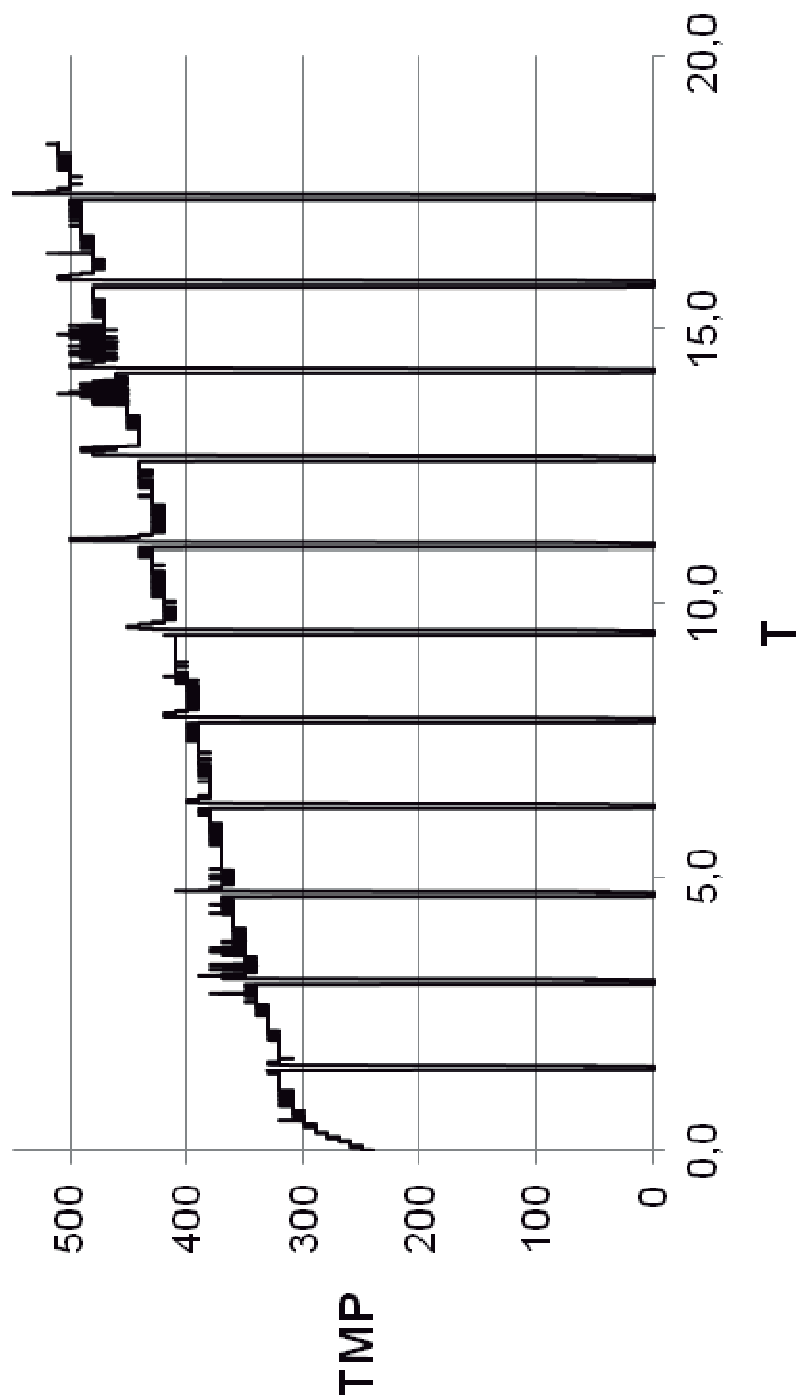


FIG. 1

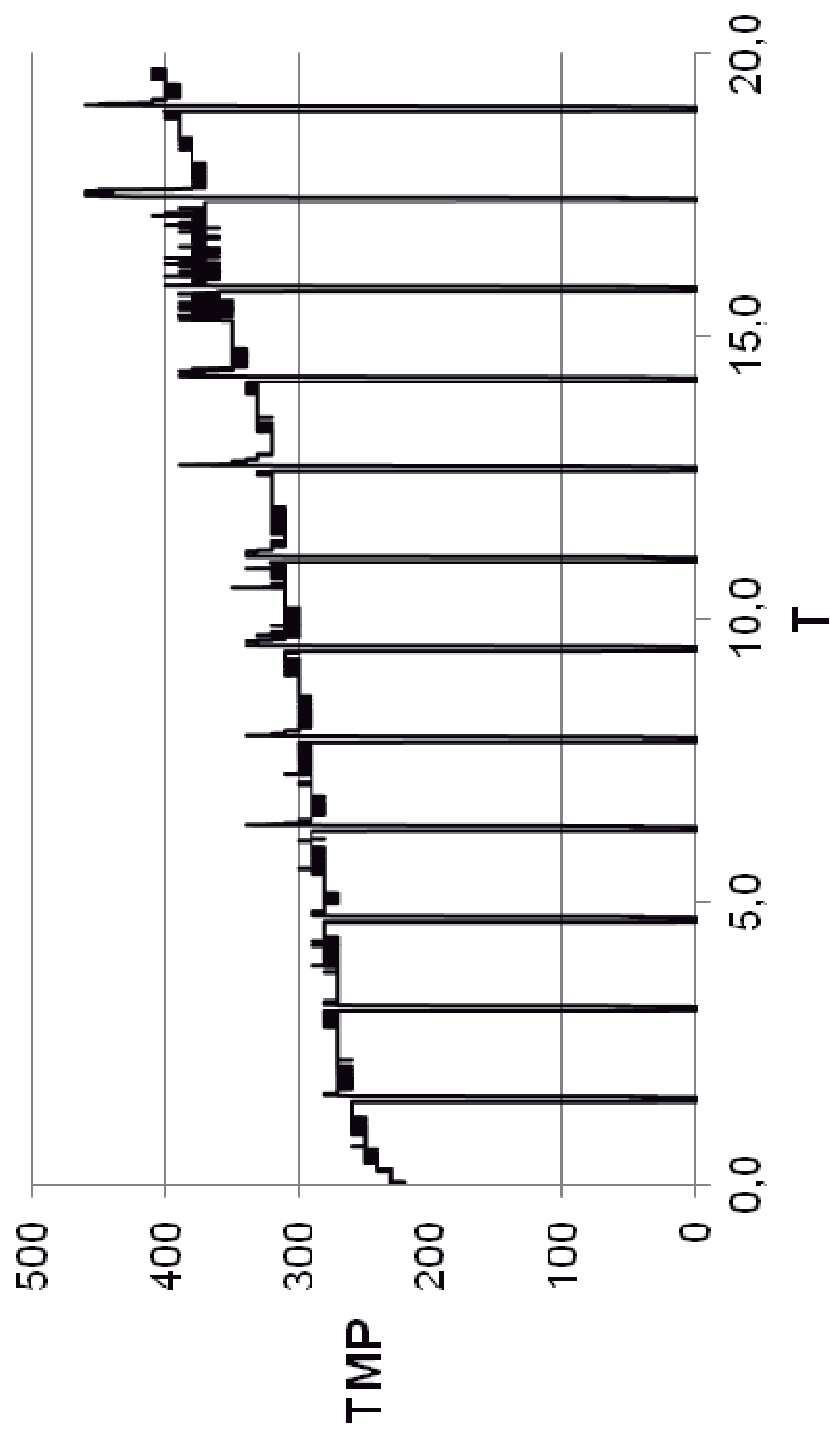


FIG. 2

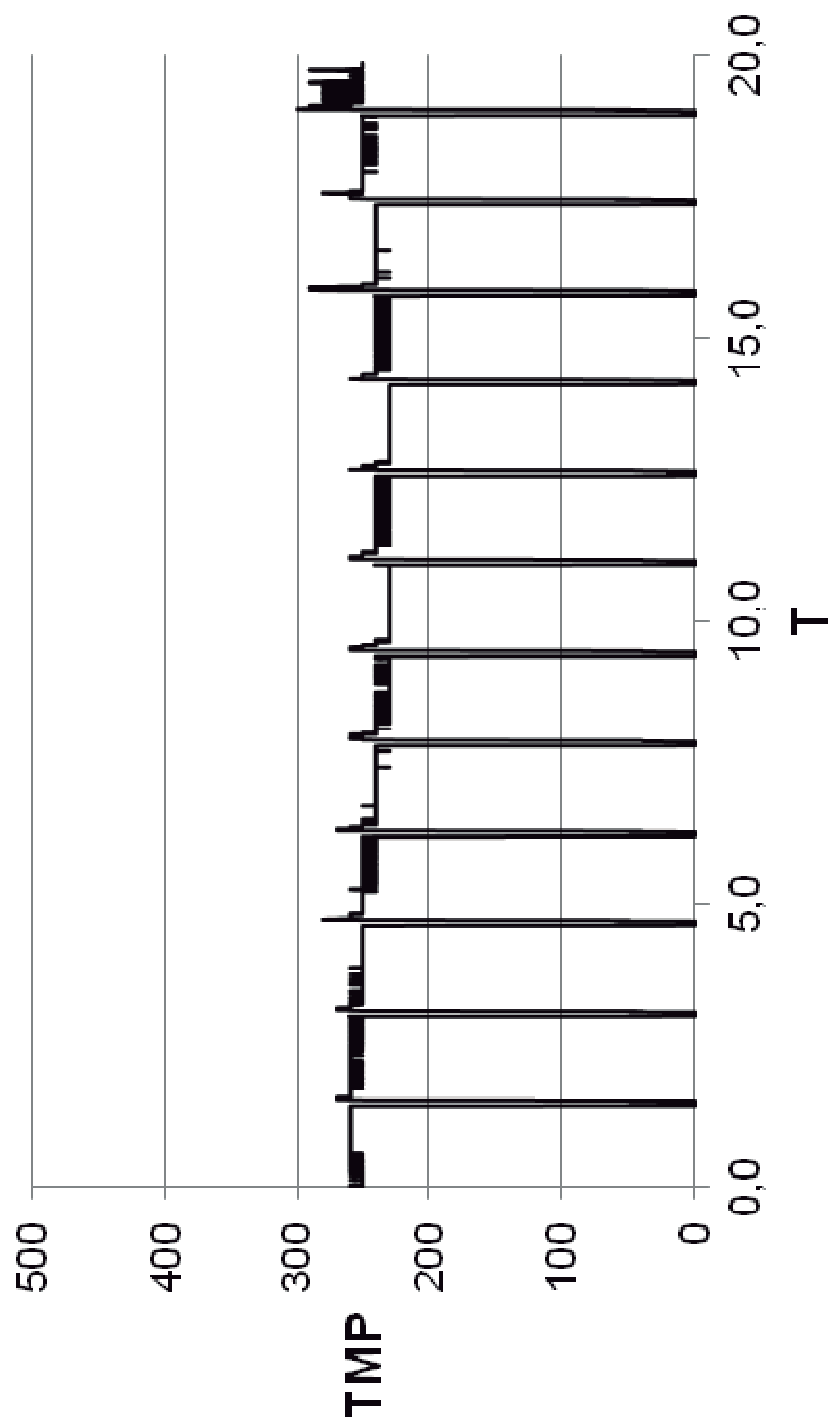


FIG. 3