

Resumen

La escasez de agua constituye uno de los principales desafíos del siglo XXI al que se están enfrentando ya numerosas sociedades de todo el mundo. A lo largo del último siglo, el uso y consumo de agua creció a un ritmo dos veces superior al de la tasa de crecimiento de la población y, aunque no se puede hablar de escasez hídrica a nivel global, va en aumento el número de regiones con niveles crónicos de carencia de agua.

Es por ello que, una de las líneas de investigación del presente proyecto en la que cooperan el Grupo Solvay, Aguas de Barcelona, y la Universitat Politècnica de Catalunya, estudia la valorización de las salmueras de rechazo generadas en las plantas de desalinización para su posterior uso en la industria cloro-álcali.

Actualmente, las celdas de electrólisis empleadas para la producción de cloro y sosa requieren que las salmueras con las que se alimenta el proceso tengan una concentración próxima a la saturación (300 g/L). Sin embargo, el residuo salino de los procesos de desalinización presenta una concentración de cloruro sódico que suele rondar los 60 g/L.

En este sentido resulta imprescindible concentrar y purificar estas salmueras con el fin de utilizarlas como materia prima en el proceso de electrólisis. Para ello, se decide emplear dos etapas intermedias: la nanofiltración y la electrodiálisis y, con el fin de garantizar la efectividad en un terreno experimental, se pone en marcha una planta piloto en El Prat del Llobregat, Barcelona.

El Proyecto Final de Carrera que aquí se presenta tiene por objetivo verificar que, mediante un proceso de purificación y concentración de la salmuera, se revalorizan los residuos procedentes de una planta de desalación. De esta forma, se pretende estudiar la capacidad del sistema de tratamiento para concentrar la salmuera en cloruro sódico y purificarla en elementos como calcio, magnesio y sulfatos.

La experimentación realizada ha indicado que ambas tecnologías podrían ser utilizadas como un primer tratamiento de las salmueras generadas por las desaladoras, evitando que éstas dañen el ecosistema. Asimismo, es posible la reutilización de los subproductos generados por los diferentes procesos para que éste sea más sostenible.





Sumario

RESUMEN	1
SUMARIO	3
1. GLOSARIO	6
2. PREFACIO	8
2.1. Origen del proyecto	8
2.2. Motivación	10
3. INTRODUCCIÓN	11
3.1. Objetivos del proyecto	11
3.2. Alcance del proyecto	12
4. LA CRISIS DEL AGUA: UN PROBLEMA A ESCALA MUNDIAL	13
4.1. Generalidades	13
4.2. Causas de la falta de agua	14
4.2.1. Crecimiento económico	14
4.2.2. Crecimiento de la población	16
4.2.3. Otras causas	17
4.3. Soluciones	18
4.3.1. Desalación	18
4.3.2. Reciclaje de aguas residuales	18
5. TECNOLOGÍAS PARA LA REUTILIZACIÓN DEL RECHAZO DE SALMUERA	19
6. LA INDUSTRIA CLORO-ÁLCALI	21
6.1. Generalidades	21
6.2. Tecnologías de electrólisis	23
6.2.1. Celdas de diafragma	23
6.2.2. Celdas de membrana	24
6.3. Pretratamiento de salmuera	25
7. CASO DE ESTUDIO: VALORIZACIÓN DE SALMUERAS DE DESALACIÓN DE AGUA DE MAR POR OSMOSIS INVERSA	28
7.1. Materia prima	28
7.2. Pretratamiento para la salmuera de desalación	29
7.2.1. Pretratamiento de purificación	30



7.2.2.	Pretratamiento de concentración.....	30
7.3.	Estrategia experimental del proyecto	32
8.	EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA ETAPA DE PURIFICACIÓN DE SALMUERA DE DESALACIÓN DE AGUA DE MAR POR NANOFILTRACIÓN	33
8.1.	Descripción de la tecnología	33
8.1.1.	Características generales de las membranas	34
8.1.2.	Mecanismos de transporte	35
8.1.3.	Parámetros técnicos de interés	35
8.1.4.	Variación del rendimiento con la modificación de ciertos parámetros	36
8.2.	Validación experimental en planta piloto.....	37
8.2.1.	Características principales de la instalación	37
8.3.	Metodología de trabajo	39
8.3.1.	Diseño de experimentos	39
8.3.2.	Explotación de la planta.....	40
8.3.3.	Procesos de operación	41
8.3.4.	Técnicas analíticas	42
8.4.	Análisis de resultados.....	42
9.	EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA ETAPA DE CONCENTRACIÓN DE SALMUERA DE DESALACIÓN DE AGUA DE MAR POR ELECTRODIÁLISIS	45
9.1.	Descripción de la tecnología	45
9.1.1.	Características del stack de membranas.....	47
9.1.2.	Mecanismos de transporte	49
9.1.3.	Parámetros técnicos de interés	50
9.2.	Validación experimental en planta piloto.....	51
9.2.1.	Características principales de la instalación	51
9.3.	Metodología de trabajo	54
9.3.1.	Diseño de experimentos	54
9.3.2.	Explotación de la planta.....	56
9.3.3.	Procesos de operación	56
9.3.4.	Técnicas analíticas	62
9.4.	Análisis de resultados.....	63



10. EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA COMBINACIÓN DE NANOFILTRACIÓN Y ELECTRODIÁLISIS PARA LA REVALORIZACIÓN DE SALMUERA DE DESALACIÓN DE AGUA DE MAR	65
10.1. Orden de tecnologías.....	65
10.2. Análisis de resultados	65
10.2.1. Deterioro de las membranas	67
11. ESTUDIO DE IMPACTO AMBIENTAL	68
11.1.1. Consumo de energía	68
11.1.2. Vertido de salmuera con alta concentración de sal	71
11.1.3. Otros vertidos producidos durante la operación o limpieza	71
11.1.4. Contaminación acústica.....	72
11.1.5. Desmantelamiento.....	72
12. ESTIMACIÓN DE COSTES	73
12.1. Costes de operación	73
12.2. Coste del proyecto	74
CONCLUSIONES	75
AGRADECIMIENTOS	77
BIBLIOGRAFÍA	78



1. Glosario

AGBAR	Aguas de Barcelona
AICS	Membrana selectiva a aniones
C.C.	Corriente continua
CDTI	Centro de Transferencia Tecnológica
CE	Consumo específico (kWh/m ³ o kWh/kg de NaCl)
CF	Factor de concentración
CIMS	Membrana selectiva a cationes
ED	Electrodialisis
I	Intensidad (amperios o kW/m ²)
MD	Destilación con membrana
NF	Nanofiltración
OI	Osmosis Inversa
P	Presión (bar)
P _s	Paso de sales a través de la membrana de nanofiltración
R	Conversión o recuperación de la membrana de nanofiltración
R _s	rechazo de sales de la membrana de nanofiltración
UPC	Universitat Politècnica de Catalunya
V	Voltaje (voltios)
ZDD	Zero Discharge Desalation
ZLD	Zero Liquid Discharge
$\alpha_{A/B}$	Selectividad del ión A respecto B





2. Prefacio

2.1. Origen del proyecto

El ciclo urbano del agua, entendido como el conjunto de actividades necesarias para la captación del recurso, el uso y la devolución del agua al medio en condiciones óptimas para el medioambiente receptor, supone el desarrollo de un gran número de actividades que requieren un alto nivel tecnológico.

La problemática actual por la que transcurre nuestro país concerniente a la disponibilidad de los recursos hídricos y energía, así como al mantenimiento y restauración de agua en un buen estado ecológico, exige la optimización de dicho ciclo urbano del agua.

La tendencia futura de desarrollo debe orientarse pues hacia la obtención de un Ciclo Urbano del Agua Autosostenible, que se cierre realmente sobre sí mismo en cuanto a los flujos de agua, y que minimice los requerimientos de energía y la aportación de residuos al medio natural mediante la potenciación de fuentes no convencionales.

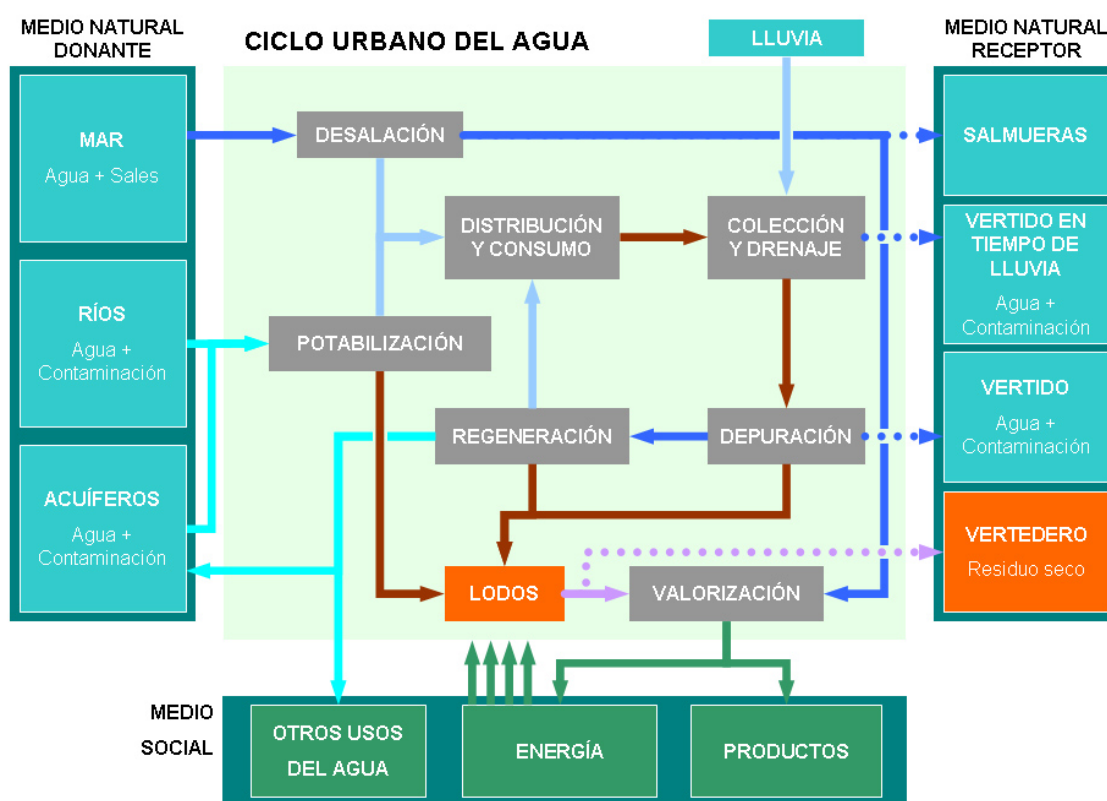


Figura 2.1. Esquema del ciclo del agua autosostenible propuesto (Sostaqua, 2009)



A partir de este concepto, en 2007 se inició el proyecto SOSTAQUA. El proyecto, con una duración de 4 años, ha motivado la participación y colaboración de sectores tanto públicos como privados. Liderado por Aguas de Barcelona (Agbar), la configuración del proyecto SOSTAQUA responde claramente a la tendencia integradora Administración - Universidad (OPI) - Empresa, contando con 15 empresas privadas (10 grandes empresas y 5 PYMES) y 13 OPIs o CTs distintos.

SOSTAQUA, debido al carácter innovador y ambicioso de la multitud de proyectos realizados fue seleccionada por el Centro de Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI) para formar parte dentro del programa CENIT, en el cual se promueve la innovación y el desarrollo tecnológico de las empresas españolas. El proyecto SOSTAQUA finalizó en 2011 pero, debido a las altas expectativas de futuro generadas, se han continuado destinando recursos de I+D lo que ha permitido realizar el presente Proyecto Final de Carrera.

El proyecto está desarrollado sobre diez objetivos (Tabla 2.1) de mejora del ciclo del agua: el agua propiamente, valoración de los residuos obtenidos, minimización de la demanda energética del ciclo y la evaluación del riesgo sanitario – ambiental que comporta.

Agua				Residuos		Energía		M.A.
Incremento de la eficiencia de la desalinización	Valorización del agua residual	Valorización de las aguas pluviales como recurso hídricos	Incremento en la eficiencia en la gestión	Valorización, minimización e inertización de fangos y lodos	Valorización, minimización de salmueras y residuos salinos	Autosuficiencia energética de depuradoras	Aumento de la sostenibilidad energético	Protección de la salud y el medio ambiente

Tabla 2.1. Aspectos para la mejora y desarrollo del ciclo del agua (Sostaqua, 2009)



2.2. Motivación

La desalación es una de las soluciones más adoptadas para obtener agua potable. Sin embargo, se genera un residuo de agua con alta concentración de sales que provoca un importante impacto ambiental modificando el ecosistema. Es por ello que se han de destinar numerosos recursos de I+D que permitan reutilizar la salmuera.

Los procesos electrolíticos cloro-álcali más modernos utilizan membranas y, por lo tanto, es necesaria una pureza muy elevada de la salmuera de alimentación ya que éstas podrían ser dañadas. Además, las celdas utilizadas para la producción de cloro y sosa, requieren que las salmueras tengan una concentración próxima a la saturación (300 g/L).

Debido a este doble requerimiento, se antoja necesario incorporar dos procesos intermedios entre la salmuera de rechazo y el proceso electrolítico. El presente proyecto tiene como objetivo principal la validación de las tecnologías de nanofiltración y electrodiálisis para la purificación y la concentración del rechazo de salmueras para su posterior aplicación en la Industria Electroquímica.

Si los resultados obtenidos durante el trabajo experimental en planta se ajustan a las expectativas previstas, la NF y la ED podría contemplarse como una tecnología viable para la purificación y concentración de salmueras de desalinización y así, mediante la aplicación descrita, contribuir a establecer un ciclo urbano del agua más sostenible. Con este propósito, se inicia el Proyecto Final de Carrera aquí presentado, que ha sido elaborado a continuación de otros proyectos (Morcillo, 2009; Calvo, 2009; Gourbe, 2007) centrados en la puesta en funcionamiento de las plantas piloto y que han permitido recopilar la información necesaria para la validación de la tecnología.



3. Introducción

El presente proyecto tiene como objetivo revalorizar la salmuera de desalación. Para ello y en función de resultados preliminares (Blancke, 2006; Blancke, 2007), en los que se podía concentrar salmuera mediante electrodiálisis, se ha estudiado la posibilidad de utilizar la nanofiltración como tecnología previa a la electrodiálisis.

3.1. Objetivos del proyecto

El principal objetivo del proyecto es validar experimentalmente que las tecnologías de NF y ED son procesos viables para la valorización de salmueras de rechazo. La NF permite separar pequeñas moléculas neutras y moléculas cargadas de una disolución acuosa gracias al paso forzado por presión a través de una membrana porosa. En cambio, la ED es una tecnología de membrana que, bajo la influencia de un campo eléctrico continuo, permite transportar iones de una disolución a otra a través de membranas selectivas de intercambio iónico

Asimismo, se obtendrán los parámetros de trabajo para la obtención de un rendimiento óptimo del sistema. De esta forma, el proyecto queda dividido en tres partes: estudio del arte; explicación y funcionamiento de las plantas; y análisis de resultados.

En el estudio del arte se dará una visión global de la problemática mundial de la crisis del agua. A partir de ella, profundizará en la temática de estudio planteando la posibilidad de estudiar la NF i ED como una posible solución a los rechazos generados cuando se potabiliza agua de mar.

La explicación y funcionamiento de las plantas tendrá como propósito explicar el funcionamiento de la tecnología, el diseño de las plantas y su funcionamiento.

Finalmente, en el análisis de resultados, se determinará un conjunto de conclusiones que permitan, aceptar o denegar la aplicación de la nanofiltración y la electrodiálisis para la revalorización de salmuera procedente de osmosis inversa en la industria cloro-álcali.



3.2. Alcance del proyecto

Para la realización de este proyecto y la consecución de sus objetivos se ha llevado a cabo tanto un estudio teórico como experimental. El estudio teórico corresponde gran parte de la primera fase del proyecto que consiste el aprendizaje del funcionamiento de las dos plantas piloto mediante los manuales relacionados de operación y seguridad de la planta. Además, se definió un programa de experimentos a realizar para la etapa de explotación, así como la definición de las distintas tareas a realizar como son: seguimiento de la operación, tratamiento de datos o recogida de muestras.

A continuación, comienza la parte experimental. Durante la explotación de la planta se recogen una serie de datos, se realizan análisis y se interpretan resultados. Además, se toman decisiones que afectan a la operación de la planta.

De esta manera, se sientan las bases que nos permitirán comprobar que las tecnologías de NF y ED son procesos viables para la purificación y concentración de salmueras en la industria cloro-álcali. Es importante mencionar que el presente proyecto no tendrá en cuenta lo estudiado en proyectos anteriores (Morcillo, 2009; Calvo, 2009; Gourbe, 2007).



4. La crisis del agua: Un problema a escala mundial

4.1. Generalidades

El agua es, literalmente, la fuente de vida en la tierra y su escasez, es uno de los problemas más críticos de la humanidad. El agua dulce es necesaria para el ser humano y, aunque un 70% de la superficie de la tierra es agua, la mayor parte de ésta es oceánica. En volumen, sólo 2,53% de toda el agua del mundo es agua dulce, y en su mayor parte no se halla generalmente disponible. Unas tres cuartas partes de toda el agua dulce se halla inaccesible, en forma de casquetes de hielo y glaciares situados en zonas polares muy alejadas de la mayor parte de los centros de población; sólo un 1% es agua dulce superficial fácilmente accesible en ríos y lagos (UNESCO, 2010).

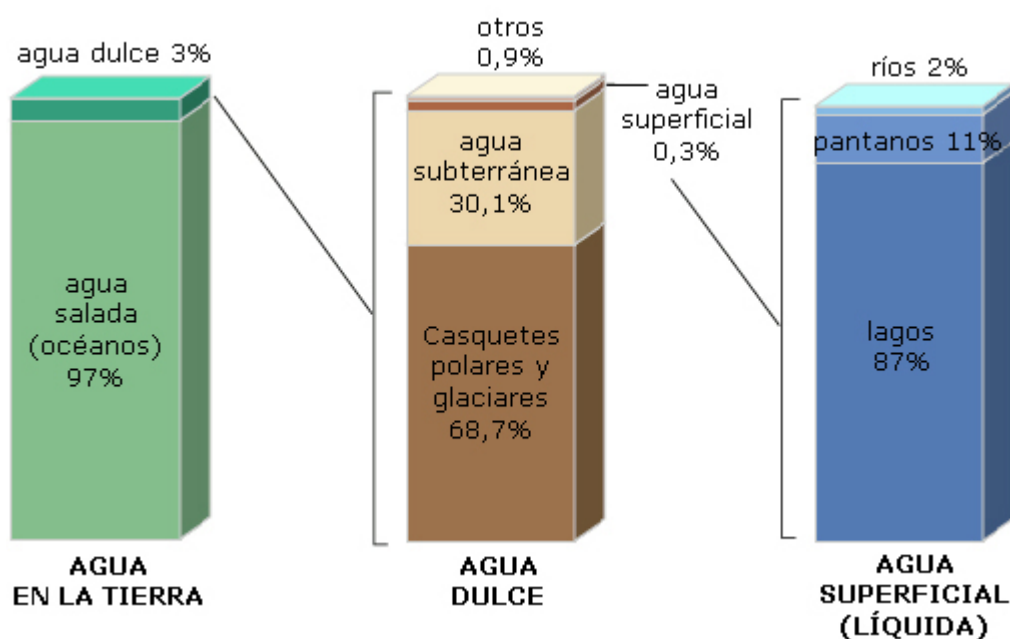


Figura 4.1. Distribución del agua terrestre (Unesco, 2011)

Los recursos hídricos mundiales deben responder a múltiples demandas: agua potable, higiene, producción de alimentos, energía y bienes industriales, y mantenimiento de los ecosistemas naturales. Sin embargo, estos recursos son limitados y están mal distribuidos, ya que el agua no se encuentra repartida homogéneamente a lo largo del globo terráqueo.



Por consiguiente, es un gran desafío gestionar y desarrollar de forma sostenible unos recursos hídricos sometidos a las presiones del crecimiento económico, el gran aumento de la población, el cambio climático y la contaminación (UNESCO, 2010).

Prescindiendo del uso que se le dé al agua hay grandes posibilidades de mejorar su conservación y aprovechamiento. Para ello, es necesaria una dura campaña de concienciación social que permita aplicar e investigar nuevas tecnologías, de tal forma que se evite la reducción de los suministros hidrológicos del planeta.

4.2. Causas de la falta de agua

4.2.1. Crecimiento económico

El nivel de crecimiento económico de una nación se refleja en el volumen de agua dulce que éste consume. El agua es un elemento esencial para la producción de energía, la que a su vez es un factor vital para el desarrollo económico. En consecuencia, la demanda de agua dulce per cápita se eleva considerablemente a medida que los países se desarrollan económicamente (véase Figura 4.2).

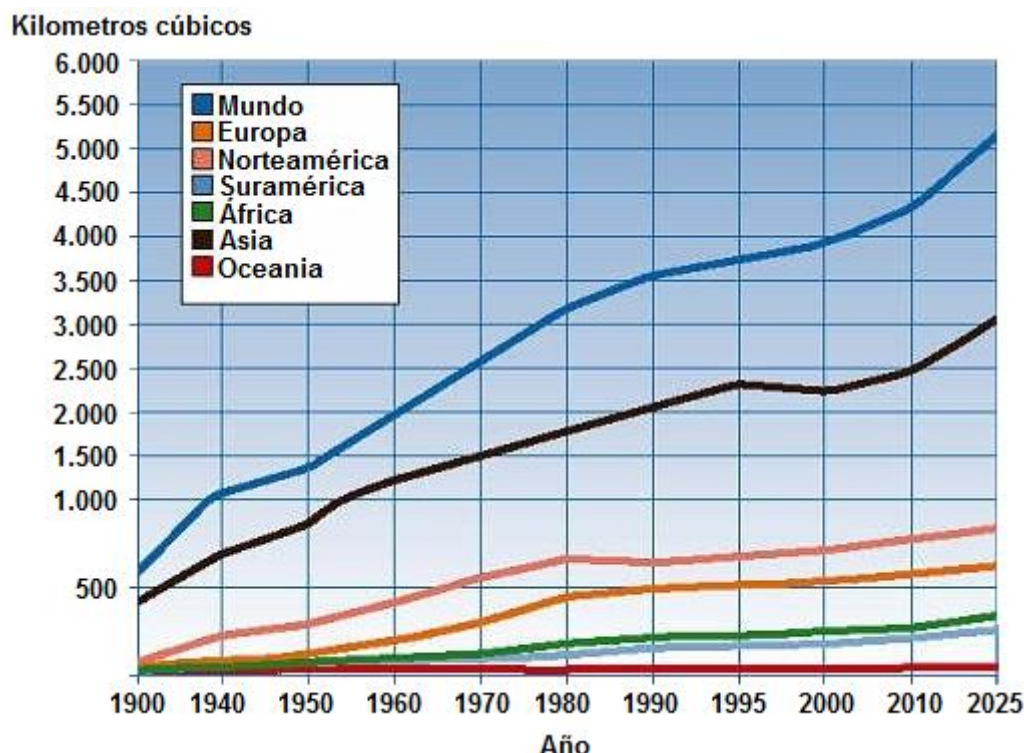


Figura 4.2. Consumo mundial de agua, 1900 - 2025 (Umweltbundesamt, 2011)



Asimismo, la extracción de agua ha aumentado en las tres categorías principales del uso: para satisfacer la creciente demanda industrial, la creciente demanda doméstica, incluidos los servicios municipales, y la creciente dependencia del riego para la producción de alimentos. En concreto, los países en desarrollo dedican una mayor parte del agua disponible a la agricultura que el resto (véase Figura 4.3).

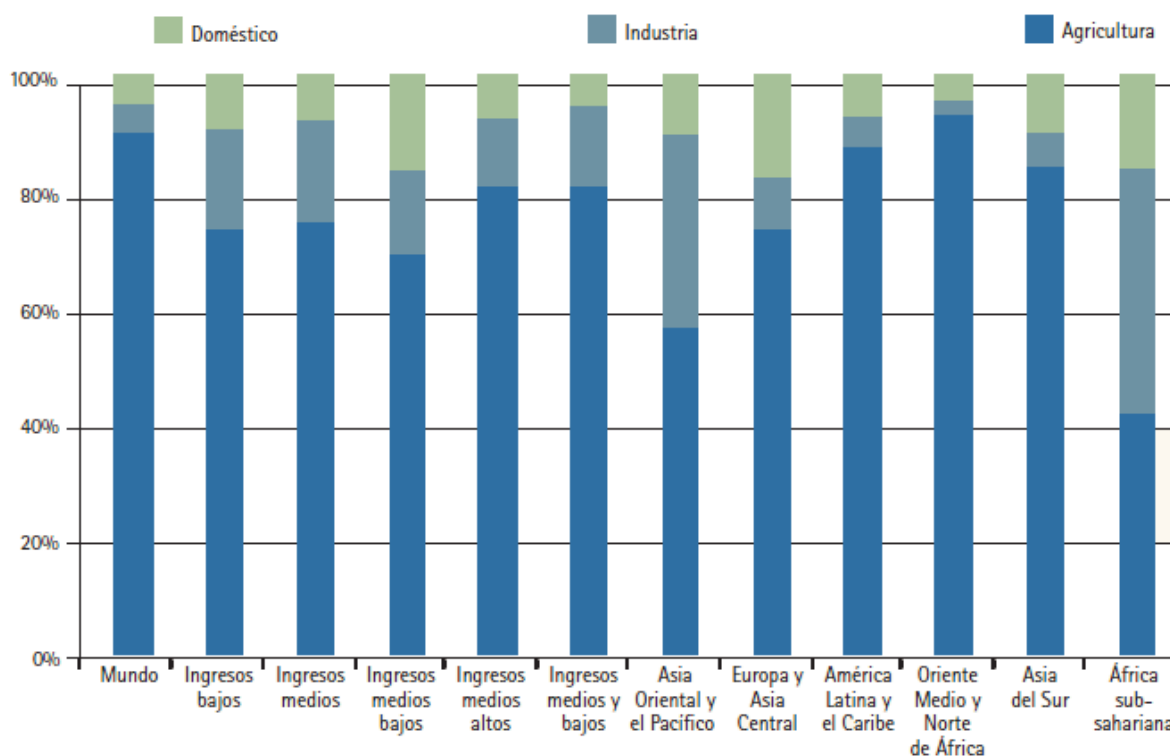


Figura 4.3. Utilización del agua por sector y país (Banco Mundial, 2002)



4.2.2. Crecimiento de la población

La población del mundo, de unos 6.780 millones, está creciendo a razón de unos 80 millones por año (véase Figura 4.4). Por ello, es preciso por ello valorar el papel de esta explosión demográfica, junto al excesivo consumo de los recursos hídricos que realiza la humanidad, ya que a medida que crece la población, se multiplica el consumo de agua dulce, incrementando el número de países que confrontan condiciones de escasez de agua.

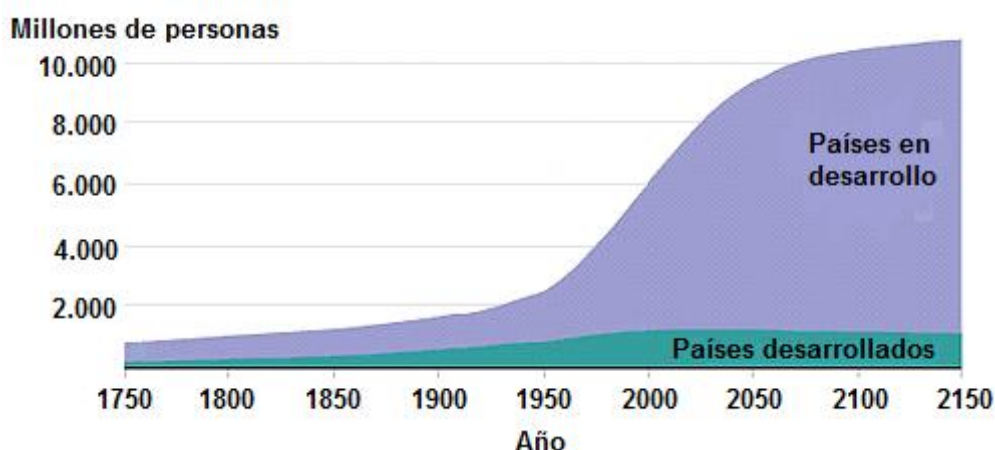


Figura 4.4. Crecimiento de la población, 1750 - 2150 (United Nations, 1998)

En la actualidad, más de 80 países, un tercio de la población mundial, sufren una escasez grave de agua, en las que el consumo supera el abastecimiento. Asia occidental es la región más amenazada, debido a que el consumo de agua supera en un 10% los recursos de agua dulce renovables.

Desde 1950, se ha triplicado con creces el uso del agua en el mundo, disminuyendo así la disponibilidad de agua en un 50% durante el último cuarto de siglo. Si durante los próximos 20 años continúa la tendencia actual, los seres humanos utilizarán un 40% más de agua que en la actualidad.

Según proyecciones, para el año 2025, se predice que 3.500 millones de personas (casi la mitad de la población total), sufrirán problemas con el suministro de agua potable. Así mismo, la cantidad de gente que vive en países con estrés por falta de agua, pasará de los 470 millones actuales a 3.000 millones en el año 2025. La mayor parte de esa gente vive en países en desarrollo (Vörösmarty, 2000).



4.2.3. Otras causas

Cambio climático

Actualmente, existe un fuerte consenso científico que el clima global se verá alterado significativamente, durante el siglo XXI, como resultado del aumento de concentraciones de gases invernadero tales como el dióxido de carbono, metano, óxidos nitrosos y clorofluorocarbonos (Dameris, 2010).

Estos gases están atrapando una porción creciente de radiación infrarroja terrestre y se espera que hagan aumentar la temperatura planetaria progresivamente. Se estima que, desde que el hombre mide la temperatura durante los últimos 150 años, ésta ha aumentado 0,5°C y se prevé un aumento de 1°C en el 2020 y de 2°C en el 2050. Como respuesta a esto, se estima que los patrones de precipitación global, también se alteran (Stainforth, 2005).

El cambio climático y la crisis del agua están íntimamente relacionados. No solamente porque el cambio climático afecta a los sistemas de agua por las sequías y las inundaciones y por tanto a la disponibilidad de este elemento para la vida, sino también porque se viven impactos en su calidad pues, por múltiples razones relacionadas con los impactos del cambio climático, las fuentes de agua se contaminan hoy mucho más rápido que en el pasado (IPCC, 2007).

Contaminación

El incremento de la población y el surgimiento de la actividad industrial ha propiciado, a parte de un incremento en el consumo de agua, la contaminación de ríos, lagos e incluso aguas subterráneas. La contaminación causada por los efluentes domésticos e industriales, la deforestación y las prácticas del uso del suelo, está reduciendo notablemente la disponibilidad de agua utilizable.

Aunque los datos confiables sobre la extensión y gravedad de la contaminación son incompletos, se estima que la producción global de aguas residuales es de aproximadamente 1.500 km³. Asumiendo que un litro de aguas residuales contamina 8 litros de agua dulce, la carga mundial de contaminación puede ascender actualmente a 12.000 km³. Como siempre, las poblaciones más pobres resultan las más afectadas, con un 50% de la población de los países expuesta a fuentes de agua contaminada (IPCC, 2007).



4.3. Soluciones

4.3.1. Desalación

La desalación es una de las soluciones más adoptadas ya que permite convertir de una forma fiable y segura aguas salobres o de mar en aguas aprovechables para el uso humano o industrial. En la actualidad, existen tres procesos por los que se desala el agua del mar: por destilación multiefecto, multifase flash y por ósmosis inversa (OI). Los principales inconvenientes de la desalación son el coste por metro cúbico de agua desalada, el vertido de salmuera y el consumo energético.

Se estima que la producción mundial de agua desalada está alrededor a los 24 millones de m³ diarios mediante unas 12.000 desaladoras. España cuenta con 900 desaladoras de las cuáles un 87% utilizan la tecnología de la ósmosis inversa, produciendo de media 1,5 millones de m³ de agua diarios.

Desde la implementación de la osmosis inversa, en los años 70, hasta la actualidad, estos procesos han minimizado su consumo de 15 kWh/m³ a 3 kWh/m³, mediante la implementación de la turbina Pelton, los intercambiadores de presión o novedosas membranas.

Sin embargo, es necesario investigar nuevas formas de desarrollar el proceso de una forma más sostenible como, por ejemplo, las nuevas tecnologías de reutilización de los rechazos de salmuera (Rubio, 2006).

4.3.2. Reciclaje de aguas residuales

La reutilización de las aguas de desecho recicladas es una respuesta evidente a la escasez de agua, pero si no se las purifica cuidadosamente pueden convertirse en una amenaza a la salud pública, al suelo y el agua.

La crisis del agua requiere que los gobiernos desarrollen medios para asignar costos e ingresos, alentar u obligar a usar novedosos sistemas de reciclaje de agua a aquellos que estaban acostumbrados a no pagar por deshacerse de las aguas residuales (UNESCO, 2010).



5. Tecnologías para la reutilización del rechazo de salmuera

La salmuera, considerada como residuo a gestionar, puede generarse en diversos procesos industriales, tales como la obtención de sales, la minería extractiva, la extractiva de petróleo o gas y la desalinización de aguas salobres o de agua de mar. A ésta última se refiere el presente proyecto dado el desarrollo de gran cantidad de estas operaciones que se está llevando a cabo.

Tal como se ha comentado anteriormente, uno de los problemas más determinantes de la viabilidad de una operación de ósmosis inversa es la gestión del rechazo de salmuera. En gran número de ocasiones el rechazo se vierte al mar si se encuentra próximo, lo cual no es siempre así. El rechazo contiene, no solo las sales del agua bruta, ya sean naturales o generadas en algún proceso de contaminación, también todo aquel compuesto que se utilice como aditivo en el proceso de ósmosis.

Usualmente, las salmueras son utilizadas para producir sal sólida y recuperar agua a través de diferentes tecnologías de concentración / separación como la evaporación, la electrodiálisis, la destilación con membrana o los estanques solares, entre otros (Van der Bruggen, 2003; Kim, 2011)

Los sistemas de Descarga Líquida Cero (DLC) es una tecnología muy esperanzadora para la desalación realizada en lugares donde la eliminación de la salmuera es problemática como, por ejemplo, las zonas no costeras. Estos sistemas combinan diversas etapas de concentración / separación permitiendo evitar el vertido de residuos líquidos generando subproductos sólidos reutilizables. No obstante, la implementación de estos sistemas suele ser difícil debido al alto coste de implementación y de operación.

El sistema de Descarga de Desalación Cero (DDC) fue desarrollado por la Universidad de Carolina (2006) para la desalación de agua de mar en zonas costeras. Esta técnica consiste en combinar la ED y la evaporación de salmuera de OI con la precipitación selectiva para recuperar NaCl y Mg (OH)₂ y la inyección de cloro ayuda a obtener Br₂. La tecnología utilizada en el DDC permite revalorizar y reutilizar la salmuera de manera que no se produzcan residuos líquidos o sólidos (University of South Carolina Research Foundation, 2006).

En los últimos años se ha estudiado la reutilización de salmueras para talasoterapia, así como fluido de enfriamiento o como fluido para recuperar de los humedales, aunque realmente los estudios no han sido aplicados (Canaragua, 2010).



La destilación con membrana (MD) también ha sido estudiada como método de concentración para el rechazo de OI y se ha utilizado en combinación con los sistemas de cristalización para recuperar las sales (Mericq, 2010).

Aquatec desarrolló una tecnología para recuperar cloruro sódico de alta pureza del rechazo de OI mediante la combinación de evaporación, precipitación físico-química con NaOH Y Na_2CO_3 , resinas de intercambio iónico y cristalización. La nanofiltración era utilizada antes del proceso con el fin de eliminar la mayor parte de los iones polivalentes presentes (Aquatec, 2010).

Otra opción estudiada los últimos años han sido los pozos. La acumulación de la salmuera en grandes balsas produce una gradiente de concentración que permite acumular calor. Éste calor puede transformarse en energía mecánica y, posteriormente, en energía eléctrica (Ravizki, 2007).

En Kuwait, el rechazo de OI se reutiliza en la industria cloro-álcali y en la obtención de sal sólida. Para ello, se concentra mediante electrodiálisis hasta 200 g/l de NaCl y a continuación se evapora hasta la saturación de la salmuera (Pereira, 2006). La electrodiálisis ha demostrado ser un buen método para concentrar la salmuera hasta 200 g/l, ya que principalmente concentra iones monovalentes recuperables en forma de sales. Para concentraciones superiores, el consumo de electricidad aumenta y otras tecnologías pueden ser más eficientes (Hayashi, 2000; Tanaka, 2003).



6. La industria cloro-álcali

6.1. Generalidades

La industria cloro-álcali realiza la electrolisis de una disolución salada, generalmente agua con sal disuelta, con el fin de producir cloro (Cl_2) como producto principal y sosa caustica (NaOH) e hidrógeno (H_2) como subproductos (Euro Chlor, 2011).

En un término global, la electrólisis consiste en aplicar una corriente eléctrica a una sustancia iónica, separando sus iones. El proceso se lleva a cabo en una celda de electrolisis (Solvay Ibérica, 2011).

Las principales tecnologías utilizadas en este sector son: la electrólisis en celdas de mercurio, la electrólisis en celdas de diafragma y la electrólisis en celdas de membrana. Las principales características de cada tecnología se encuentran representadas en la Tabla 6.1. En la Figura 6.1 se muestra la evolución de las diferentes tecnologías en Europa.

Fruto de compromiso voluntario del sector cloro-álcali Europeo, en el que las empresas productoras de cloro del sector han de dejar de operar con la tecnología de mercurio antes del año 2020, Solvay realiza un cambio progresivo de celdas de mercurio que operan en la actualidad a celdas de membrana. Esta reconversión gradual se debe a la utilización de materiales sumamente tóxicos, por parte de las celdas de mercurio y diafragma (amiante), que ponen en peligro el medio ambiente.

Las celdas de membranas tienen la ventaja de producir una solución de sosa extremadamente pura y de consumir menos electricidad que los otros procesos. Sin embargo, también tienen inconvenientes, ya que la sosa cáustica obtenida no siempre tiene la concentración deseada o el cloro gas obtenido puede tener demasiado oxígeno. Asimismo, es necesario que la salmuera utilizada en el proceso presente una alta pureza y concentración.

Los productos generados tienen un campo de aplicación muy amplio. Entre otros sectores, la sosa caustica puede ser utilizada en la industria alimentaria y en la textil, el hidrógeno es un valioso combustible y el cloro tiene numerosas aplicaciones en la industria plástica (Ochoa, 1996; Euro Chlor, 2011).



Característica	Diafragma	Membrana
Voltaje de celda (V)	2,9-3,5	3-3.6
Densidad de corriente (kA/m ²)	0,9-2,6	3-5
Eficiencia energética %	96	98,5
Consumo específico de energía (kWh/tNaOH, sosa concentrada a50%)	3580	2970
Pureza del cloro %	98	99,3
Pureza del hidrógeno %	99,9	99,9
Grado de purificación de salmuera	Medio	Alto
Productividad por celda (ton NaOH/año)	1000	100

Tabla 6.1. Datos comparativos de las tecnologías de electrolisis (OCHOA, 1996)

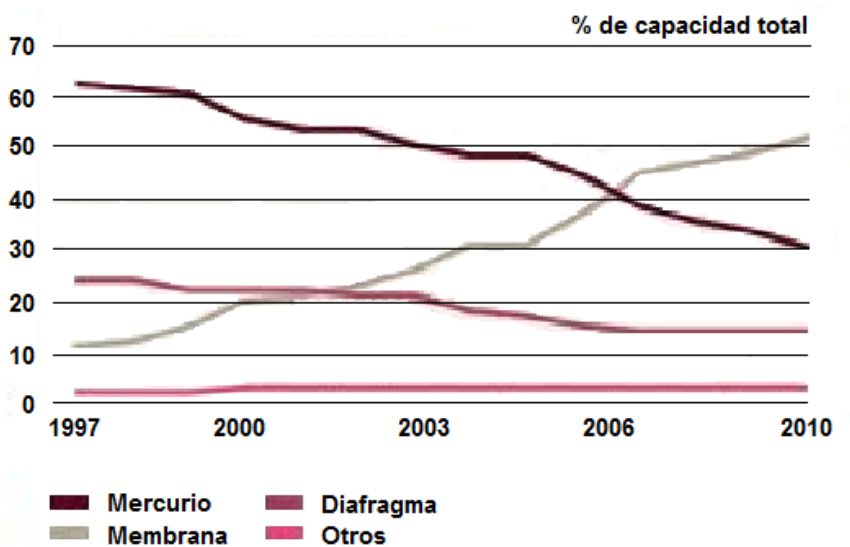


Figura 6.1. Evolución de las diferentes tecnologías de electrolisis en Europa (Eurochlor, 2011)



6.2. Tecnologías de electrólisis

6.2.1. Celdas de diafragma

Fue la primera técnica que se desarrolló en laboratorio. Este procedimiento se implantó principalmente en los Estados Unidos.

En este tipo de célula, los compartimentos anódico y catódico están separados por una lámina porosa, denominada diafragma. El cloro se desprende en el ánodo, mientras que el hidrógeno y la solución alcalina de NaOH se generan en el cátodo (véase Figura 6.2).

Aunque dichas células consumen menos energía que las de mercurio, para obtener una solución de hidróxido sódico comercial (50%) es necesario evaporar el agua y precipitar la sal residual, lo cual eleva excesivamente el coste del proceso.

Además, tienen el inconveniente ecológico-sanitario de utilizar amianto para la construcción de los diafragmas y de que la sosa cáustica obtenida no alcanza el grado de pureza necesaria para determinadas aplicaciones (Euro Chlor, 2011; Ochoa, 1996).

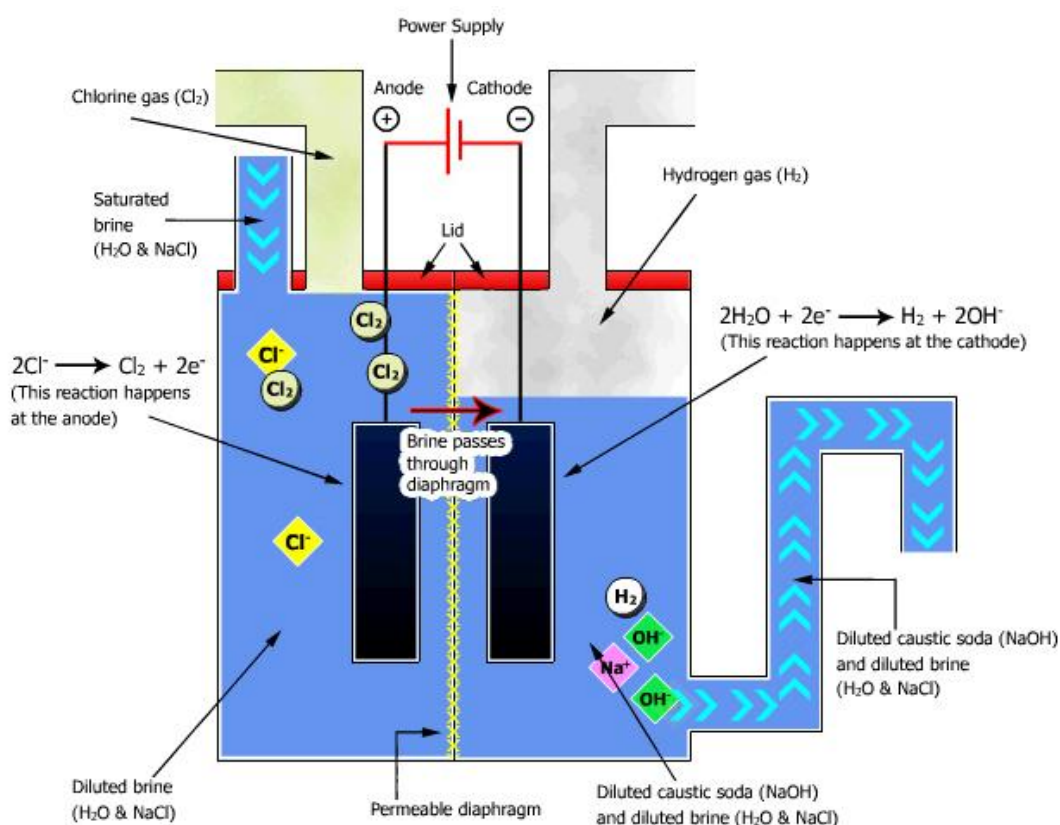


Figura 6.2. Electrólisis con celda de diafragma (Eurochlor, 2011)



6.2.2. Celdas de membrana

Este proceso se empezó a desarrollar en los años 70. La celda está dividida en dos compartimentos por medio de una membrana que permite el paso de iones a través de ella.

La membrana está fabricada a base de polímeros perfluorosulfónicos y es permeable sólo a los cationes (Na^+ , H^+), impidiendo el paso a los aniones (Cl^- , OH^-). De esta manera, se obtiene una disolución de sosa muy pura sin iones de sodio y una pureza del cloro superior al resto de tecnologías (véase Figura 6.3).

Las células de membrana tienen la ventaja sobre las de mercurio y diafragma de que no utiliza ningún material contaminante para la separación de los productos electrolíticos, siendo inferior su consumo energético comparado con los otros métodos. Sin embargo, los costes de fabricación son muy elevados y precisa de una salmuera con un alto grado de pureza para evitar que la presencia de ciertos elementos provoque la disminución de la vida de los ánodos y de las membranas (Euro Chlor, 2011; Solvay Ibérica, 2011)

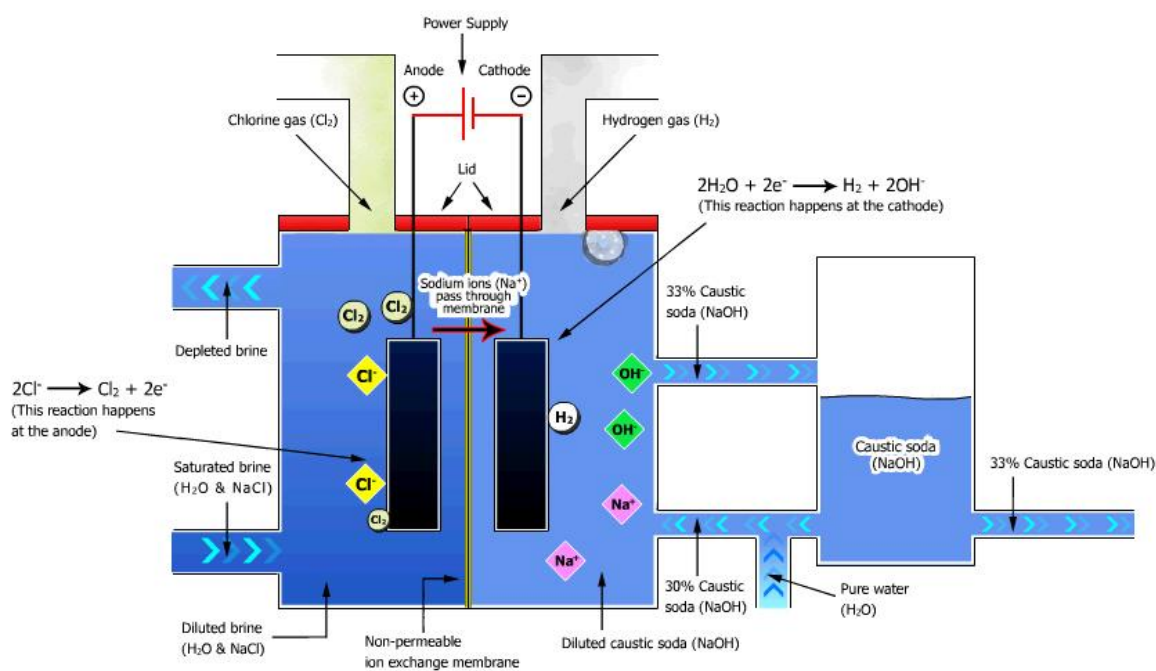


Figura 6.3. Electrólisis con celda de membrana (Eurochlor, 2011)



6.3. Pretratamiento de salmuera

El grado de purificación de salmuera depende del tipo de electrólisis utilizada. Los requerimientos de las celdas de diafragma y membrana (mejores alternativas disponibles debido al uso de mercurio de la otra celda), así como los efectos de las impurezas y sus respectivos métodos de control, se muestran en la Tabla 6.2.

		Celda de diafragma	Celda de membrana		Efecto	Método de control
			Limite ≤ 4 kA/m ²	Limite ≥ 4 kA/m ²		
COMPONENTES	Cl (-I)	151,7 g/kg	151,7 g/kg	151,7 g/kg		
	Na (I)	98,3 g/kg	98,3 g/kg	98,3 g/kg		
	NaCl	250 g/kg	250 g/kg	250 g/kg		
IMPUREZAS	Al (III)	-	100 ppb	100 ppb	Precipitados	Precipitación
	Fe (II) Fe (III)	0,5 ppm	1 ppm	1 ppm	Cubre el ánodo	
	I (-I)		1 ppm	200 ppb	Precipitados	Purga
	Ba (II)	0,01 ppm	< 1 ppm	< 500 ppb	Precipitados	Precipitación o intercambio iónico
	Ca (II)	4 ppm	$\Sigma < 30$ ppb	$\Sigma < 30$ ppb	Reduce la eficiencia	Precipitación, intercambio iónico o nanofiltración
	Mg (II)	1 ppm				
	Ni (II)	0,1 ppm	0,01 ppm	0,01 ppm	Reduce la eficiencia	Nanofiltración
	SiO₂	15 ppm	< 10 ppm	< 6 ppm	Reduce la eficiencia	Precipitación
	S (VI)	5 g/L Na ₂ SO ₄	<10 g/L Na ₂ SO ₄	<8 g/L Na ₂ SO ₄	Reduce la eficiencia	Precipitación, purga o nanofiltración
	Sr (II)		<500 ppb	<400 ppb	Reduce la eficiencia	Intercambio iónico o nanofiltración

Tabla 6.2. Requerimientos de composición de los diferentes procesos electrolíticos (IPPC, 2001)



Tal y como se ha comentado anteriormente, la electrólisis con celda de membrana requiere una salmuera con una pureza muy superior en comparación con las otras tecnologías. De este modo, todos los elementos que puedan precipitar o reducir la eficiencia de la electrólisis, deberán de ser eliminados.

En este sentido, la purificación de la salmuera en los procesos de membrana generalmente consiste en un tratamiento primario que elimine los elementos mayoritarios, como calcio y magnesio, mediante precipitación con Na_2CO_3 y NaOH , y un tratamiento secundario que ablande el agua a los niveles de ppb deseados, realizado habitualmente con resinas de intercambio iónico (véase Figura 6.2). Para otras tecnologías, el tratamiento primario suele alcanzar los requerimientos necesarios para la electrólisis (IPPC, 2001).

Asimismo, para que el proceso sea efectivo en todas las tecnologías, se requiere una alta concentración de sal cercana a la saturación límite. Para ello, se suele añadir sal común o se evapora la salmuera de alimentación. En los últimos años, se han desarrollado numerosos estudios para concentrar de forma alternativa la salmuera como la destilación con membrana, la osmosis inversa o la electrodiálisis (Blancke, 2006; Blancke, 2007).



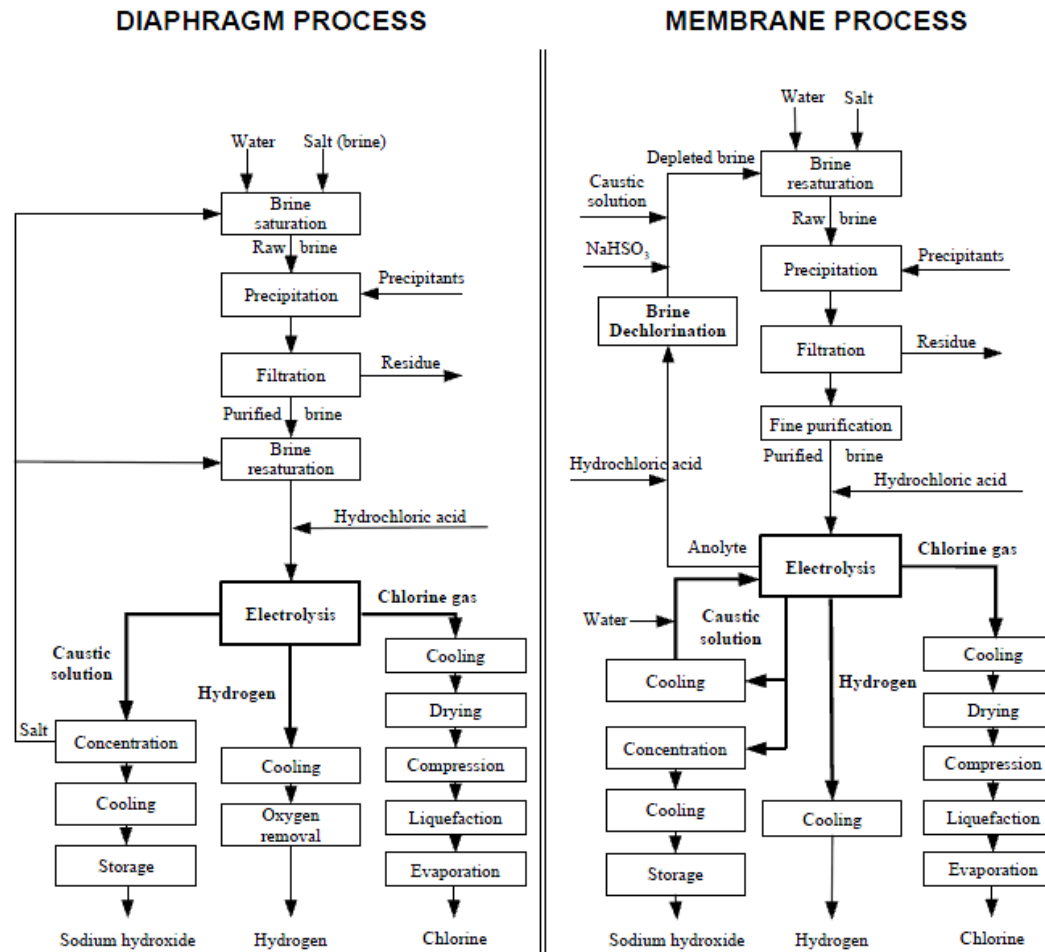


Figura 6.2. Purificación y diagrama de flujo de los diferentes tipos de electrólisis permitidos (IPPC, 2001)

7. Caso de estudio: Valorización de salmueras de desalación de agua de mar por osmosis inversa

7.1. Materia prima

La desalación de aguas procedentes del mar ha creado grandes expectativas de producción de agua dulce, proponiendo un medio alternativo que permita conseguir recursos hídricos de calidad en zonas afectadas por la escasez de agua.

La osmosis inversa es tecnología más utilizada en los últimos años en la zona Mediterránea debido a que consume menos energía, es más rápida y se obtiene una buena calidad del agua en relación a las concentraciones de partida. Sin embargo, existe una creciente preocupación por el vertido de salmuera generado y por el impacto medioambiental que éste genera. A día de hoy, con el fin de revalorizar el vertido de salmuera y evitar así el ya mencionado impacto ambiental, se plantea utilizar los concentrados de las desaladoras en el proceso de producción de cloro de Solvay.

Sin embargo, estos rechazos contienen diversas impurezas que pueden afectar negativamente a las membranas de electrólisis y que se han de tener en cuenta antes de introducirlos en el proceso. Es por ello que es totalmente necesaria la incorporación de una o varias etapas intermedias que permitan utilizar la salmuera en la industria cloro-álcali (Gourbe, 2007).

Para ello, se decide realizar las pruebas en un terreno experimental utilizando el vertido de rechazo de la desaladora de El Prat de Llobregat, Barcelona. La composición química aproximada del rechazo se describe en la Tabla 7.1.

Concentración media					
Componentes		Impurezas			
Cl (-I)	41,5 g/L	Al (III)	< 0,5 mg/L	Br (-I)	130 mg/L
		Fe (II, III)	< 0,2 mg/L	Ca (II)	830 mg/L
Na (I)	22,8 g/L	Ba (II)	< 0,2 mg/L	Mg (II)	2.640 mg/L
		K (I)	750 mg/L	Cu (II)	0,03 mg/L
NaCl	59 g/L	Ni (II)	0,07 mg/L	Cr (III)	0,007 mg/L
		Mn (II)	0,01 mg/L	SiO ₂	< 1 mg/L
		S (VI)	5,41 g/L	Sr (II)	16 mg/L

Tabla 7.1. Composición media del rechazo de OI estudiado.



7.2. Pretratamiento para la salmuera de desalación

Los requisitos de las salmueras de desalación para procesos de electrólisis dependen de la tecnología usada y de la intensidad de corriente aplicada. En este sentido, con el fin de garantizar las exigencias impuestas por la electrólisis con celda de membrana, es imprescindible realizar una comparativa entre la salmuera rechazada por la desaladora de El Prat del Llobregat con la deseada por el proceso electrolítico (véase Tabla 7.2).

Concentración media rechazo OI			Concentración requerida membrana		
<i>Componentes</i>					
Cl (-I)			41,5 g/L	182,0 g/L	
Na (I)			22,8 g/L	117,9 g/L	
NaCl			59 g/L	300 g/L	
<i>Impurezas</i>					
Al (III)	< 0,5 mg/L	0,1 mg/L	Br (-I)	130 mg/L	-
Fe (II, III)	< 0,2 mg/L	1 mg /L	Ca (II)	830 mg/L	Σ < 20 ppb
Ba (II)	< 0,2 mg/L	< 0,5 mg/L	Mg (II)	2.640 mg/L	
K (I)	750 mg/L	-	Cu (II)	0,03 mg/L	0,03 mg/L
Ni (II)	0,07 mg/L	0,01 mg/L	Cr (III)	0,007 mg/L	1 mg/L
Mn (II)	0,01 mg/L	0,1 mg/L	SiO ₂	< 1 mg/L	< 6 mg/L
S (VI)	5,41 g/L	< 8 g/L	Sr (II)	16 mg/L	< 0,4 mg/L

Tabla 7.2. Comparativa entre salmuera de rechazo de OI y salmuera requerida por la electrólisis de membrana.

Tal y como se puede observar, resulta imprescindible incorporar uno o varios tratamientos intermedios que permitan aumentar la concentración de sal de la corriente de rechazo procedente de la OI, así como la eliminación de impurezas (Al (III), Ca (II), Mg (II), Cu (II), Ni (II), Sr II)) con el fin de que el proceso electrolítico se realice con normalidad.



7.2.1. Pretratamiento de purificación

Para el correcto funcionamiento de la celda de electrólisis es necesaria la eliminación de impurezas tales como calcio, sulfato o magnesio. Además el proceso utilizado debería de intentar mantener constante la concentración de cloruro sódico de la salmuera a tratar.

Precipitación y resinas de intercambio iónico

Tal y como se ha comentado en el apartado 6.3, en un gran número de ocasiones se emplea un proceso precipitado seguido de un filtrado. De esta forma, se precipitan los iones de calcio y magnesio en forma de carbonato de calcio (CaCO_3) y de hidróxido de magnesio (Mg(OH)_2). A continuación, con el fin de ablandar el agua y eliminar impurezas de Al, Ni y Sr, entre otros, se suele realizar un tratamiento secundario con resinas de intercambio iónico seguido de una filtración con lechos de tierra para extraer los sólidos generados (Madaeni, 2007).

Nanofiltración

La nanofiltración es una técnica de filtrado con membrana que permite separar moléculas según el tamaño molecular de éstas que presenta mejoras ambientales y económicas respecto a los actuales sistemas de precipitación. Es por ello que, en los últimos años, se ha iniciado el estudio de la nanofiltración como tecnología de eliminación de elementos divalentes para la industria cloro – álcali y será la tecnología empleada en el presente proyecto (Madaeni, 2007).

7.2.2. Pretratamiento de concentración

A continuación, se detallan los principales métodos de concentración de salmuera.

Saturación de la salmuera

Método empleado actualmente en SOLVAY Martorell, que consiste en preparar una disolución saturada en un saturador donde se añade sal procedente las minas hasta alcanzar la concentración necesaria. En este caso sería a partir de salmuera de rechazo con un contenido de aproximadamente 65-70 g/L NaCl a la que se le añadiría sal hasta alcanzar la concentración deseada de 250 g/L NaCl para la ser empleada en el proceso de electrolisis (SOLVAY, 2007).



Evaporación natural

Es una técnica sencilla que consiste en evaporar el agua de una disolución concentrada en sales mediante la energía térmica procedente del sol. Como resultado se obtendría una solución de menor volumen pero con una mayor concentración en sales. En su contra, es un proceso lento y depende de las condiciones climáticas de la zona (Aladjem, 2007).

Destilación

Una de las técnicas más empleadas en desalación hasta el 1980 fue la destilación. Este método de desalación consiste en evaporar el agua de mar y condensando posteriormente el vapor obtenido con menor contenido en sales. Existen dos principales métodos: evaporación súbita multietapa (MSF) y la evaporación múltiple efecto diferenciándose en cómo se lleva a cabo la evaporación. Estos métodos requieren un alto consumo energético lo cual hace que se encarezca dicha tecnología.

Osmosis Inversa

Cuando dos líquidos con diferente concentración están unidos a través de una membrana, existe una circulación natural de la solución menos saturada a la más concentrada para igualar concentraciones finales, lo que conlleva una diferencia de altura y, por lo tanto de presión, denominada osmótica. Si se supera la presión osmótica por del lado de mayor concentración, puede lograrse que el agua pase desde el lado de alta concentración de sales al de baja concentración, obteniendo un líquido más puro. El uso de esta técnica para la concentración de salmuera requiere aumentar la presión de trabajo, lo que supone un aumento de consumo energético. Además, aparece la precipitación de sales con lo que se reduce la vida útil de la membrana (Fariñas, 1999).

Electrodialisis

Consiste en la extracción de iones de una disolución acuosa al atravesar membranas selectivas de intercambio iónico bajo la influencia de un campo eléctrico. Esta es la tecnología presenta numerosas ventajas como el menor consumo energético y su bajo coste operacional, por lo que se decidió aplicarla en el presente proyecto. Sin embargo, la salmuera a concentrar no debe tener impurezas como plancton o materia orgánica ya que pueden reducir la vida útil de las membranas (Ochoa, 1996).



7.3. Estrategia experimental del proyecto

Se validará experimentalmente que las tecnologías de NF y ED son procesos viables para la valorización de salmueras de rechazo. La NF permitirá purificar salmuera eliminando componentes divalentes y manteniendo aproximadamente constante la cantidad de cloruro sódico de ésta. La ED permitirá concentrar salmuera llegando a valores próximos a la saturación.

En una primera etapa, se realiza un estudio más profundo de ambas tecnologías con el fin de saber el funcionamiento de éstas. Asimismo se adquieren conocimientos específicos del funcionamiento de la NF y ED para su posterior aplicación en un campo experimental tales como los mecanismos de transporte o los parámetros técnicos de interés.

En una segunda etapa, se trabajará con ambas tecnologías por separado. Para ello, la NF y la ED serán alimentadas con la salmuera procedente de osmosis inversa de la desaladora de El Prat del Llobregat. De esta forma, se pretende obtener los parámetros de trabajos óptimos para cada sistema.

Finalmente, se prevé combinar ambas tecnologías con la finalidad de garantizar la viabilidad del proceso para la valorización de salmueras de rechazo.



8. Evaluación experimental de la etapa de purificación de salmuera de desalación de agua de mar por nanofiltración

8.1. Descripción de la tecnología

En los años 70 surgió una técnica de filtrado con membrana como alternativa a los métodos más tradicionales y caros, como la evaporación o la destilación, denominada nanofiltración. Esta tecnología permite separar pequeñas moléculas neutras y moléculas cargadas de una disolución acuosa gracias al paso forzado por presión a través de una membrana porosa.

Las características (Yacubowicz, 2005) que definen esta técnica son:

- Las membranas tienen un tamaño de poro equivalente a un peso molecular de 200 a 1.000 dalton, pudiendo concentrar compuestos orgánicos y desmineralizar.
- La presión de trabajo está comprendida entre 10 y 34 bar.
- Separar moléculas orgánicas poco pesadas y sales multivalentes del agua.

En los últimos 30 años, las membranas han evolucionado debido al elevado grado conocimiento que se ha desarrollado en materiales poliméricos. Éstas suelen ser de acetato de celulosa y de polisulfona y su superficie está cargada eléctricamente, lo que juega un papel fundamental en el fenómeno de transporte y separación.

La nanofiltración comparte muchos aspectos similares a otras tecnologías de membranas como, por ejemplo, la osmosis inversa. Sin embargo, la finalidad de las dos tecnologías es completamente diferente ya que, la membrana de OI ideal, debería tener un paso nulo de sales mientras que, la membrana de NF ideal, lograría alcanzar valores nulos o positivos según las necesidades.

Las membranas de nanofiltración son capaces de retener iones monovalentes y rechazar los divalentes (calcio, magnesio, sulfatos, bicarbonatos, etc.) permitiendo suavizar o ablandar el agua factor esencial para el óptimo funcionamiento de una celda de electrolisis de membranas. Además, presenta mejoras ambientales y económicas respecto a los sistemas actuales de precipitación (Bowen, 2002; Dow Water Solutions, 2012).



8.1.1. Características generales de las membranas

Los principales aspectos por los que se caracterizan las membranas son (Yacubowicz, 2005):

- Cada membrana tiene un rechazo de sales diferente.
- Una misma membrana rechaza los distintos iones de diferentes modos. En el proceso de nanofiltración influye tanto la concentración total de sales como la proporción relativa de unos iones sobre los otros.
- Existen iones específicos que tienen limitaciones para su separación.
- El pH óptimo de funcionamiento de las membranas está definido por el fabricante.

Carga eléctrica o electroforética de las membranas

La superficie de las membranas está cargada eléctricamente debido los elementos químicos que intervienen en la fabricación de las mismas. En nuestro caso las membranas están cargas negativamente.

Efecto de polarización en las membranas

A medida que el permeado atraviesa las membranas las sales se depositan en la superficie y deben ser arrastradas por el rechazo. Sin embargo, la velocidad del concentrado cerca de la membrana es prácticamente nula (capa límite), aumentando concentración en unas zonas más que en otras dando lugar al fenómeno conocido como polarización (véase Figura 8.1). En consecuencia, aumenta el riesgo de precipitado y reduce el caudal y aumenta la concentración de permeado. La polarización es un factor complejo que multitud de muchos factores y debe de ser prevenida con la limpieza de las membranas.

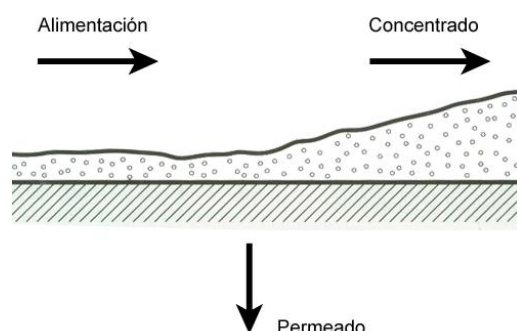


Figura 8.1. Concentración por polarización sobre la membrana (Medina, 1999)



8.1.2. Mecanismos de transporte

Los mecanismos de transporte y eliminación en las membranas de nanofiltración son muy complejos y, actualmente, continúan siendo una fuente de estudio (Hilal, 2004). Existen dos teorías que pretenden modelizar el mecanismo: la teoría de flujo convectivo de Sourirajan y la teoría de difusión de Merten (Medina, 1999).

En primer lugar, Sourirajan establece que hay un flujo convectivo de agua a través de los poros de la membrana. En una primera etapa se absorbe superficialmente el agua para finalmente ser drenada a través de los poros. Según este modelo el tamaño molecular de los componentes del agua tienen un papel fundamental en el rechazo.

En cambio, el modelo de Merten propone una teoría alternativa en donde la membrana no tiene poros y no existe flujo convectivo. El mecanismo de transporte y eliminación se basa en la disolución del agua en la capa superficial de la membrana y en su posterior difusión a través de ella. En este modelo el rechazo depende de la solubilidad relativa del solvente y soluto.

8.1.3. Parámetros técnicos de interés

Flujo

Es el volumen que atraviesa la membrana por unidad de área de la membrana en un periodo y presión determinado. Sus unidades son l/m²h.

Paso de sales

Es el porcentaje de sales que pasan por la membrana

$$P_s = \frac{C_p}{C_a} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 8.1})$$

Rechazo de sales

Es el porcentaje de sales que rechaza la membrana.

$$R_s = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \cdot 100 \quad (\text{Ec. 8.2})$$



Conversión o recuperación

Porcentaje de producto que se obtiene a partir de un volumen de alimentación.

$$R = \frac{Q_p}{Q_a} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 8.3})$$

Selectividad del proceso de separación de especies iónicas

Permite comparar la selectividad de paso de sales de A respecto B. Por cada unidad de pasan de B cuantas pasan de A.

$$\alpha_{A/B} = \frac{100 - R_A}{100 - R_B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (\text{Ec. 8.4})$$

8.1.4. Variación del rendimiento con la modificación de ciertos parámetros

Temperatura

Los fabricantes suelen establecer límites de temperatura donde el límite inferior es de 0 °C mientras que el superior suele estar entre 35 °C y 45 °C. Se deben considerar tres aspectos: la solubilidad de las sales, la viscosidad del agua y la actividad biológica.

- La solubilidad de algunas sales se incrementa con la temperatura reduciendo el riesgo de precipitados. Sin embargo, al incrementar la temperatura, disminuye el rechazo de sales debido a varios factores: dilatación del agua en la membrana, un incremento de la solubilidad de la sal en la membrana, etc.
- Mayor temperatura implica menor viscosidad incrementando así el caudal de agua. Asimismo afecta en la dilatación de las membranas, en las tuberías, en el funcionamiento de las bombas, etc.
- El incremento de temperatura favorece la actividad biológica de microorganismos que ocasionan el fouling y, por lo tanto, el ensuciamiento de las membranas.

Presión

Incrementar la presión de trabajo implica un aumento de la salinidad y del flujo de permeado. Sin embargo, una presión elevada produce una compactación en las capas de la membrana que reduce el caudal.



8.2. Validación experimental en planta piloto

Como se ha explicado anteriormente, resulta necesario comprobar experimentalmente si el rechazo de osmosis inversa puede alcanzar los altos estándares de pureza solicitados por las tecnologías empleadas en la industria cloro-álcali, especialmente en la electrolisis con celda de membrana. En este sentido, se procede a la instalación de una planta piloto de nanofiltración (Morcillo, 2009) en la desaladora situada en El Prat del Llobregat, con el fin de aprovechar el rechazo de salmuera generado.

8.2.1. Características principales de la instalación

La planta piloto de nanofiltración reúne las características técnicas descritas en la Tabla 8.1 y 8.2.

Flujo de entrada	1,25 m ³ /h
Tipo de membranas	NF270 / Experimentales/Carga negativa 4" diámetro 40" longitud A=38m ²
Numero de membranas	5
Cajas de presión	2
Presión máxima de trabajo	41 bar
Material baja presión	PVC
Material alta presión	Acero dúplex
Bomba alta presión	Wanner Hydra-Cell D/G-10-X, 1,25 m ³ /h, 41 bar, 3 kW
Bomba limpieza	Packo FP2/32-160, 3 m ³ /h, 4 bar, 2,2 kW
Bomba dosificación antiincrustante	BT4a, 7,1 l/h, 7 bar, 17 W
Variador de frecuencia	ATCOR GERYMA

Tabla 8.1. Características principales de la planta de NF.



Flujo de alimentación	1 pHmetro
	1 Conductímetro
	1 Indicador temperatura
	1 Indicador de presión
	1 Caudalímetro
Flujo rechazo	1pHmetro
	1 Conductímetro
	1 Indicador temperatura
	1 Indicador de presión
	1 Caudalímetro
Flujo permeado	1 Caudalímetro
	1 Conductímetro
	1 Indicador temperatura

Tabla 8.2. Medidores utilizados en los flujos de la planta de NF.

La distribución de los elementos se muestra en la Figura 8.2 mientras que, la integración de los diferentes componentes, se recoge en la Figura 8.3.

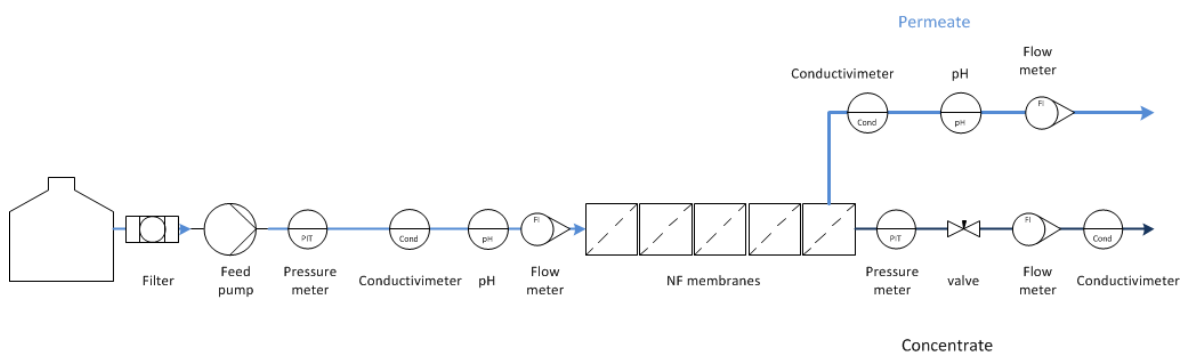


Figura 8.2. Esquema de la planta piloto de Nanofiltración.





Figura 8.3. Fotografía de la planta piloto de Nanofiltración.

8.3. Metodología de trabajo

8.3.1. Diseño de experimentos

El trabajo en la planta piloto de nanofiltración tiene como objetivo fundamental obtener una salmuera purificada que permita ser empleada en la industria cloro-álcali. Por lo tanto, el objetivo principal es optimizar los parámetros de operación de la planta.

Los parámetros de operación que afectan a nuestro estudio son la temperatura, la conductividad, la densidad, el pH, el caudal de alimentación y la presión. El pH deberá mantenerse a 7 (impuesto por el fabricante de las membranas) y se dosificará antiincrustante para evitar precipitaciones, mientras que la temperatura viene marcada por las condiciones atmosféricas. La densidad y la conductividad se mantendrán aproximadamente constantes en el estado estacionario. El caudal de alimentación ha sido establecido en 1250 l/h (Morcillo, 2009). Por lo tanto, la presión será el parámetro a modificar a lo largo del procedimiento experimental.



Los experimentos realizados en la planta piloto de NF durarán cinco días (aproximadamente a las 48 horas se alcanza el estado estacionario) y consistirán en modificar la presión de entrada a las membranas en un rango de 8 a 20 bares. La planta opera 24 horas al día con un control automático de los parámetros de operación principales. Se toman muestras del permeado y del concentrado cada 24h. La rutina de trabajo se muestra en la Tabla 8.3.

		Día				
		1	2	3	4	5
Normal	Circulación de agua	Toma de datos y muestras			Toma de datos y muestras	
	Puesta en marcha				Limpieza <u>Ácida</u> o Básica	
	Toma de datos y muestras				Circulación de agua	
					Circulación de Bisulfito	
		Parada de la planta				
Anormal			STOP-ALARMA			
			Resolución del problema			
			Limpieza Ácida/Agua/ Bisulfito o Puesta en marcha			

Tabla 8.3. Rutina de trabajo de cada experimento.

8.3.2. Explotación de la planta

A continuación se detalla la explotación de la planta de nanofiltración:

- La planta está en estado de producción durante 24 h/día. Para ello se hace pasar la salmuera procedente del rechazo de la osmosis inversa con un caudal de 1250 l/h a presión por las membranas.
- Cuando se realice cualquier tipo de parada, se debe realizar un flushing con agua potable para evitar cualquier tipo de daño en la membrana. Estos flushings se realizan a 3 m³/h y 3 bares de presión durante 30 minutos aproximadamente.
- Cuando sea necesario, han de realizarse limpiezas químicas con ácidos o bases siguiendo el mismo procedimiento que un flushing durante 1-2h.
- Las membranas deben de llenarse con una dilución de metabisulfito sódico al 1% o 1,5% cuando las paradas sean superiores a 48 horas.



8.3.3. Procesos de operación

8.3.3.1. Producción

Durante la producción, el tanque de alimentación T100 se llena constantemente mediante un sistema de boya con la salmuera a tratar. Esta salmuera es bombeada por la bomba de limpieza que a su vez alimenta a la bomba de alta presión hacia las membranas de NF, con el caudal y la presión determinados.

Para asegurar el correcto funcionamiento de la planta, se controla el pH, la temperatura, la conductividad, la presión y el caudal de todos los circuitos. Asimismo, se dosifica antiincrustante en la alimentación para evitar precipitaciones en las membranas o en el sistema. El rechazo de la nanofiltración se envía a drenaje mientras que el permeado se recoge en un tanque. Periódicamente se toman muestras de todos los circuitos.

8.3.3.2. Flushing

Inmediatamente después de una parada se debe realizar un flushing. Para ello, se vacía el depósito de alimentación y se llena con el permeado de OI (agua desmineralizada) o se usa directamente agua de red según se disponga. A continuación, se impulsan 3 m³/h de agua a través de la bomba de limpieza a una presión máxima de 3 bares durante 30 minutos.

Durante todo el proceso la bomba de alta presión es by-pasada. Además, tanto el permeado como el concentrado es recirculado continuamente al tanque de alimentación.

8.3.3.3. Limpieza química (CIP)

Para la limpieza de los circuitos y de las membranas hace circular una solución ácida o básica, según convenga, a través de la bomba de limpieza durante 1h-2h. La solución se prepara manualmente en el tanque T100 y pudiéndose regular su temperatura mediante la resistencia instalada. Durante toda la operación la bomba de alta presión deber ser by-pasada. El concentrado y el permeado han de recircularse al tanque T100.

8.3.3.4. Llenado de las membranas

Para pausas de más de 48h, las membranas se conservan con una solución de metabisulfito sódico al 1% o 1,5%, preparada anteriormente en el tanque de alimentación y bombeada con la bomba de limpieza.



8.3.4. Técnicas analíticas

Los niveles de cloruro de sodio, sulfatos, calcio y magnesio han sido determinados a través de diferentes técnicas analíticas. Los cloruros de cuantificaron mediante la precipitación con AgNO_3 y un electrodo de cloruro de plata en un potenciómetro *METHROM 721*. El calcio y el magnesio se analizaron mediante absorción atómica mediante *AAAnalyst 300 Perkin Elmer*. Los sulfatos fueron analizados por cromatografía iónica usando *761 Compact IC Methrom*. El cloruro de sodio se determinó por balance químico de los iones principales de la solución. Los niveles de metales como aluminio, cobre, níquel y estroncio se midieron con un *ICP-OES Variant 725*, al igual que los niveles de potasio.

8.4. Análisis de resultados

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8.4. En la Figura 8.4 y Figura 8.5 se representan los valores de rechazo de los elementos mayoritarios y minoritarios según la presión de entrada aplicada.

P (bar)	Q _p (L/m ² h)	R (%)	$\alpha_{\text{Cl}/\text{SO}_4}$	%R _s								
				Ca (II)	Mg (II)	S (VI)	K (I)	Al (III)	Sr (II)	Cu (II)	Ni (II)	NaCl
7,5	8,7	25	4,2	28	55	77	4	>33	33	17	0	4
9,3	13,9	42	4,4	40	56	79	5	>33	41	23	0	7
11	15,7	46		44	62	-	4	>33	47	33	10	9
14,5	19,7	62	4,8	50	65	80	-	-	-	-	-	10
17,8	23,7	74	8	50	70	89	4	>33	70	66	23	12
20	25	76	9,8	50	71	91	5	>33	70	66	35	12

Tabla 8.4. Resultados obtenidos por la planta de NF.



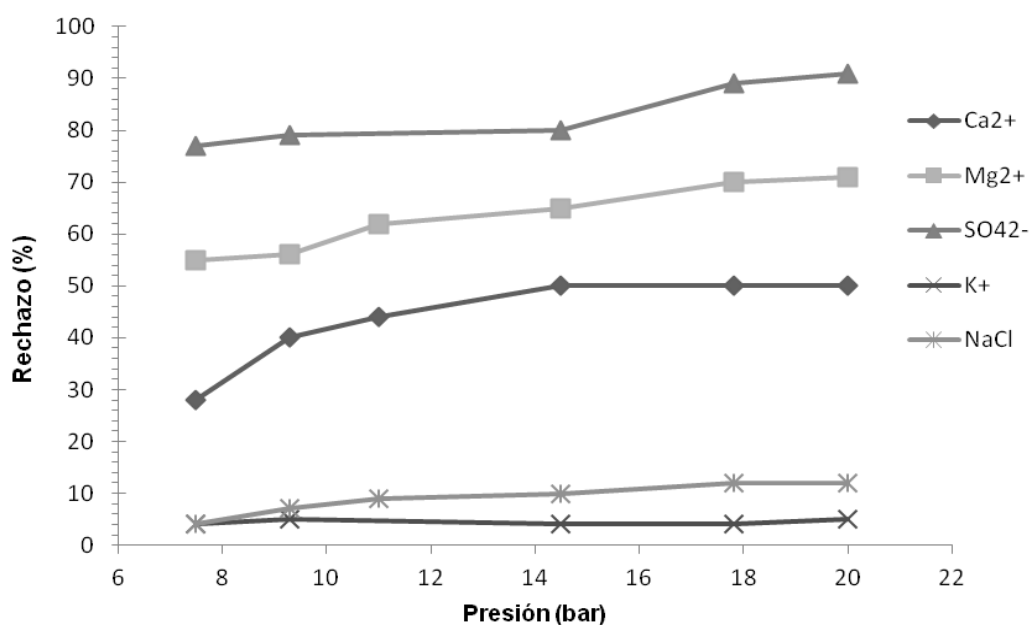


Figura 8.4. Rechazo de los componentes mayoritarios según la presión aplicada.

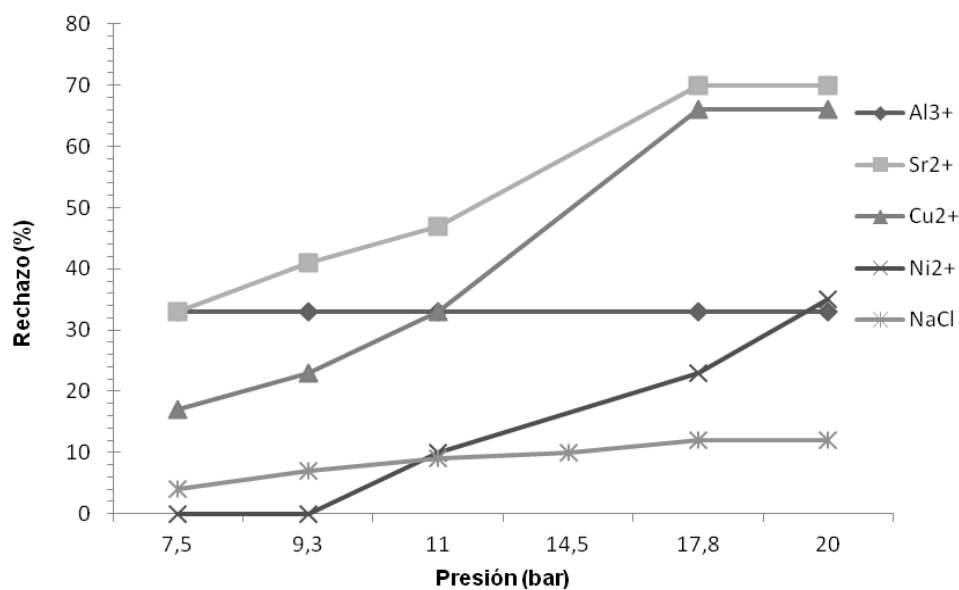


Figura 8.5. Rechazo de los componentes minoritarios según la presión aplicada.



Tal y como se puede observar en la Tabla 8.4, el cabal de permeado aumenta con la presión. El rechazo de los iones polivalentes es superior al de los monovalentes (véase Figura 8.4 y Figura 8.5). En general, un aumento de presión conlleva un aumento del rechazo de iones tanto los polivalentes (deseado) como los monovalentes (indeseado en el caso del cloruro sódico con un máximo del 12% a 20 bares). Como la membrana está cargada negativamente se ha obtenido un alto rechazo para los aniones (sulfatos).

Los rechazos dependen de la temperatura de entrada y del fenómeno de polarización. Es por ello que, en todos los experimentos realizados, se consideró flujo y composición constante para que los resultados pudieran ser comparables. En este sentido, los rechazos más elevados se obtuvieron a 20 bares. Asimismo, el flujo de permeado en este punto es el más alto. Es por ello que este valor considera la presión óptima de operación.

Composición de salmuera	Unidades	Rechazo OI	Presión (bar)					Requerida por electrólisis de membrana
			8	10	12	18	20	
NaCl	(g/L)	59	57	55	54	52	52	300
K (I)	(g/L)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	-
Ca (II)	(mg/L)	830	598	498	465	415	415	0,02
Mg (II)	(mg/L)	2.600	1.200	1.160	1.000	920	760	
S (VI)	(g/L)	5,4	1,2	1,1	1,1	0,6	0,5	8
Al (III)	(mg/L)	0,3	DL	DL	DL	DL	DL	0,1
Ni (II)	(mg/L)	0,07	0,03	0,03	0,027	0,023	0,015	0,01
Sr (II)	(mg/L)	16	9,2	8,1	7,3	6,6	6,5	0,4
Cu (II)	(mg/L)	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01

Tabla 8.5. Comparación de salmuera de OI, salmuera de NF y salmuera requerida.

Si se observa la Tabla 8.5, a 20 bares el rechazo obtenido tiene aproximadamente 415 mg/L de calcio, 760 mg/L de magnesio, 500 mg/L de sulfato y 52 g/L de NaCl (concentraciones están muy lejos de requeridas por la celda de electrólisis de membrana). No obstante, la nanofiltración se puede considerar un pretratamiento de purificación eficaz que puede ser combinado con otras tecnologías como la electrodiálisis, ya que se disminuiría la precipitación y el ensuciamiento de sus membranas.



9. Evaluación experimental de la etapa de concentración de salmuera de desalación de agua de mar por electrodiálisis

9.1. Descripción de la tecnología

La electrodiálisis (ED) es una tecnología de membrana que, bajo la influencia de un campo eléctrico continuo, permite transportar iones de una disolución a otra a través de membranas selectivas de intercambio iónico (Ochoa, 1996).

Así, una celda de electrodiálisis está formada por membranas selectivas a cationes (CIMS) y aniones (AICS) dispuestas alternativamente. De esta forma, cuando se aplica un diferencial de potencial, los cationes se mueven hacia el polo negativo (cátodo) y los aniones hacia el polo positivo (ánodo), pudiendo cruzar los aniones las membranas selectivas a aniones pero no las selectivas a cationes, ocurriendo lo contrario con los cationes. Como resultado se forman dos soluciones entre las membranas: una más diluida (el permeado) y otra más concentrada que la disolución de alimentación (véase Figura 9.1).

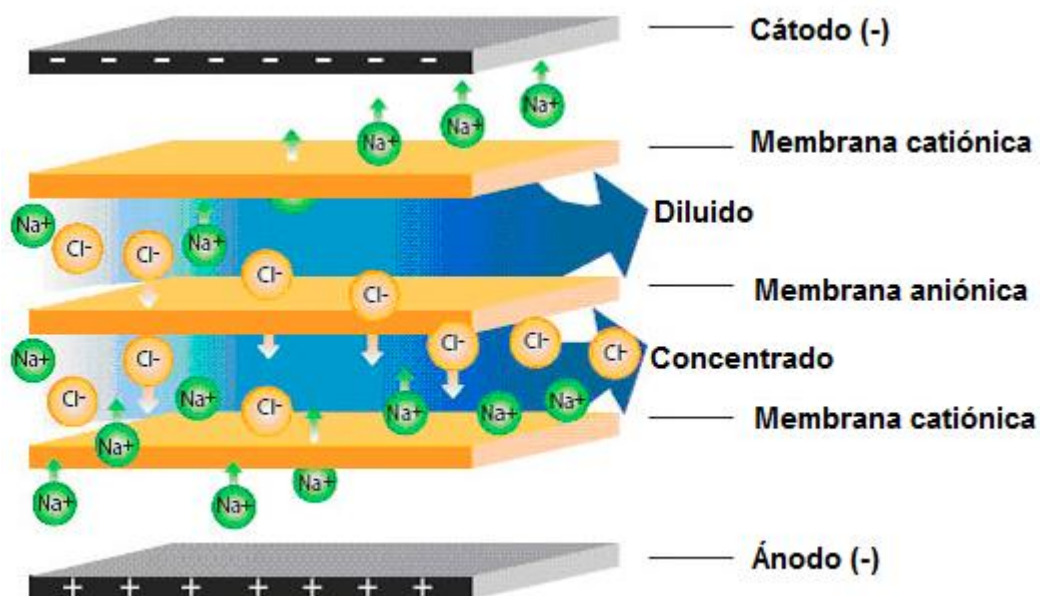


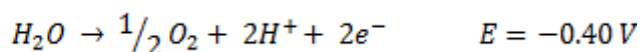
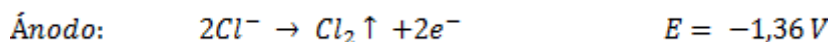
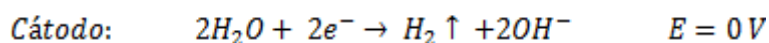
Figura 9.1. Esquema del proceso de electrodiálisis (Ionics, 2002)



Además, cuando se aplica un potencial de C.C. se produce un intercambio de electrones entre los electrodos del stack.

En el ánodo, al tener la disolución cloruros, dos átomos de cloruro ceden dos electrones para formar una molécula de cloro gas. Si la disolución no contuviera cloruros, en el ánodo tendría lugar la semireacción de oxidación del agua. Esta semireacción también aparece en caso de haber iones cloruro pero se trata de una semireacción secundaria muy minoritaria, puesto que la semireacción de cloro gas tiene un potencial de oxidación inferior.

Estos dos electrones son atraídos hacia el cátodo, donde tiene lugar la disociación del agua relacionada con la ganancia de electrones (reducción del agua) para producir hidrógeno gas.



El proceso de electrodiálisis es aplicable para soluciones ionizantes, como es el caso de la salmuera de rechazo. Es por ello que, aplicando un campo eléctrico y utilizando membranas selectivas que permitan sólo el paso de los iones en una solución electrolítica como es el agua salada, este proceso permite que los cationes (Na⁺) se desplacen hacia el cátodo y los aniones (Cl⁻) hacia el ánodo, obteniendo como resultado de este flujo de iones una corriente concentrada y otra corriente diluida (véase Figura 9.2).

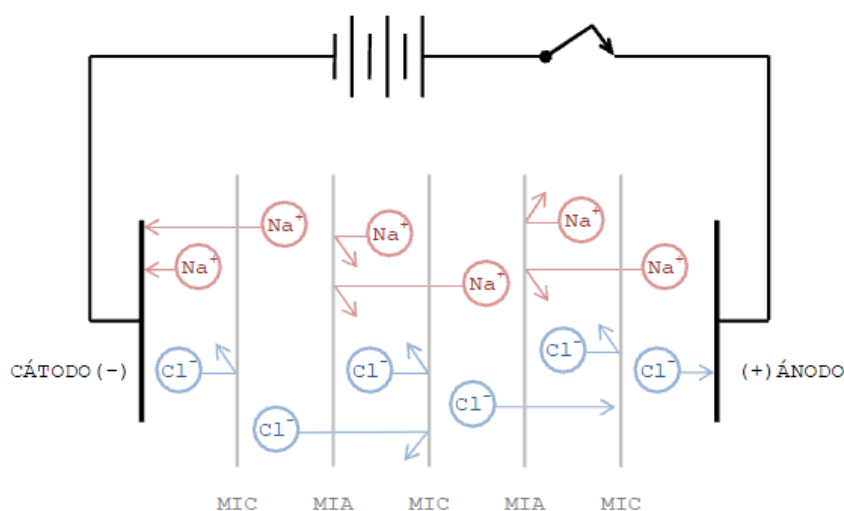


Figura 9.2. Stack de ED en funcionamiento alimentado con una disolución de cloruro sódico.



9.1.1. Características del stack de membranas

El stack o pila de membranas es el bloque de construcción básico de un sistema ED en el que existe una repetición de AICS y MICS. La disposición de las membranas da lugar a compartimentos estancos que representan los caminos de los flujos concentrados y diluidos, y están formados por separadores de plástico llamados espaciadores de flujo concentrado y diluido respectivamente que están todos. Los espaciadores de diluido están conectados entre sí, al igual que todos los flujos de concentrado. Se denomina para de celdas a la sección repetitiva del stack compuesta por una AICS, una MICS, un espaciador de diluido y un espaciador de concentrado.

Durante la electrodiálisis, una corriente de agua fluye sólo por los compartimentos de diluido mientras que, la otra corriente, circula a través de los compartimentos de concentrado. Cuando ambos flujos atraviesan el stack, los iones son eléctricamente transferidos a través de las AICS y MICS desde los compartimentos de diluido a los de concentrado bajo la influencia del potencial de C.C.

El agua que circula por los compartimentos contiguos a los electrodos, localizados en los extremos del stack, tienen como función dar salida a los gases producidos en la reacción de los electrodos. Cada uno de los dos compartimentos de electrodos está formado por un electrodo, un espaciador de flujo de electrodo y una MICS (Tanaka, 2010).

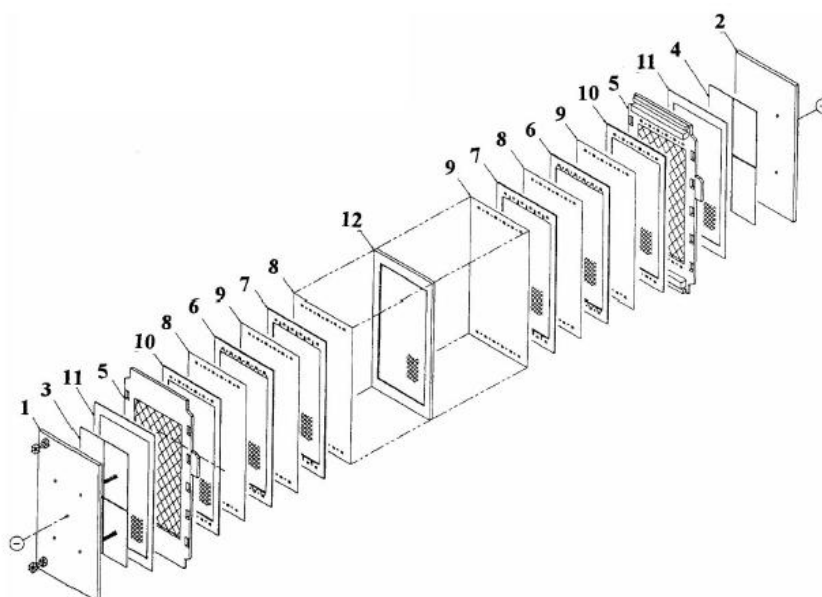


Figura 9.3. Composición de un stack de ED. 1: Cámara del cátodo, 2: Cámara del ánodo, 3: Plato catódico, 4: Plato anódico, 5: Placa de empacamiento, 6: Espaciador de flujo diluido, 7: Espaciador de flujo concentrado, 8: MICS, 9: AICS, 10: Espaciador de flujo de electrodo, 12: Membrana/espaciador cualquiera del stack (Tanaka, 2010).



9.1.1.1. Membranas de intercambio iónico

Son membranas sintéticas permeables a iones positivos o negativos en disolución (membranas porosas) que suelen fabricarse con un espesor de entre 50 y 200 μm (AEDyR, 2009). Son insolubles en disolución acuosa y presentan baja resistencia a fin de garantizar que la intensidad de corriente que circule sea lo suficientemente elevada para facilitar la migración iónica (Davis, 2006).

La selectividad a cationes y aniones es consecuencia de la presencia de cargas iónicas fijadas en la matriz de la membrana. Las MICS contienen cargas iónicas negativas fijas en su estructura, tales como grupos sulfónico ($-\text{SO}_3^-$) o carboxilo ($-\text{COO}^-$). La carga de estos grupos está neutralizada por contraiones (iones de carga opuesta). Las AIMS están formadas por cargas iónicas positivas, generalmente grupos de amonio cuaternario ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+$) y, por tanto, los contraiones son negativos.

En las membranas de intercambio iónico, la unión entre los iones fijados y sus contraiones puede disociarse, de modo que estos últimos son móviles y pueden ser sustituidos por otro ion. Es por ello que la membrana resulta ser permeable a los contraiones y repele a los cationes (iones de igual signo al de los iones fijados). Este efecto se conoce como exclusión de Donnan (Strathmann, 2004).

9.1.1.2. Espaciadores

Los espaciadores son láminas de polietileno o polipropileno colocadas entre las membranas de intercambio iónico para evitar que éstas se toquen y cortocircuiten.

Los espaciadores también originan los caminos por los que el agua circula entre las membranas. Estos caminos suelen presentar forma ondulatoria (espaciadores de tipo tortuoso), puesto que de esta manera se consigue crear una mayor turbulencia en el agua, lo cual ayuda a la transferencia de iones a través de las membranas. Esta turbulencia también permite aumentar la corriente eléctrica por unidad de área de la membrana, así como reducir las incrustaciones en la superficie de las mismas. Todo ello contribuye a conseguir un mayor rendimiento por unidad de área de las membranas (AEDyR, 2009).



9.1.1.3. Electroodos

Los electrodos metálicos suelen ser láminas de titanio recubiertas de platino y se encuentran localizados en los extremos del stack, son usados para conducir la C.C. Su vida útil depende generalmente de la composición iónica del flujo por electrodo y del amperaje transportado por unidad de área del electrodo. En general, altos amperajes y aguas con contenido elevado de cloruros o alta tendencia incrustante tenderán a acortar la vida del electrodo.

El espaciador de electrodo tiene un espesor varias veces mayor al de uno normal lo que permite circular un mayor caudal de agua de tal forma que se reducen las incrustaciones y desgastes en el electrodo (AEDyR, 2009).

9.1.2. Mecanismos de transporte

Un balance de masa en un par de celdas del stack debe de contemplar los siguientes mecanismos de transporte de materia (véase Figura 9.4) (Fidaleo, 2005; Hirayama, 1993):

- Migración iónica: cantidad de iones eléctricamente transferidos debido al movimiento de iones como consecuencia de la aplicación de un potencial de C.C.
- Electro-ósmosis: moléculas de agua que se transfieren por ósmosis acompañando a los iones que migran. Los iones forman complejos con las moléculas de solvente, agua en este caso. Cuando los iones son atraídos hacia los electrodos, arrastran en su movimiento a las moléculas de agua que forman parte del complejo.
- Difusión iónica y ósmosis: La migración de los iones y la disposición de las membranas permiten que ciertos compartimentos del stack de ED se vayan concentrando, mientras que otros se van desmineralizando, creando alternativamente disoluciones concentradas y disoluciones diluidas y, por lo tanto, existe un gradiente de concentración entre ambos lados de las membranas. Cuando la concentración de iones en los compartimentos de concentrado es sustancialmente más alta que la de los compartimentos de diluido, se genera un flujo de partículas que tiende a homogenizar las disoluciones y uniformizar su concentración. Se inicia un proceso de difusión. Así, aparece un flujo de iones que se mueve desde los compartimentos de más concentración a los menos concentrados en contra de la fuerza ejercida por la tensión de C.C. (difusión iónica), al mismo tiempo que un flujo de moléculas de agua difunde desde las disoluciones más diluidas a las más concentradas (osmosis).



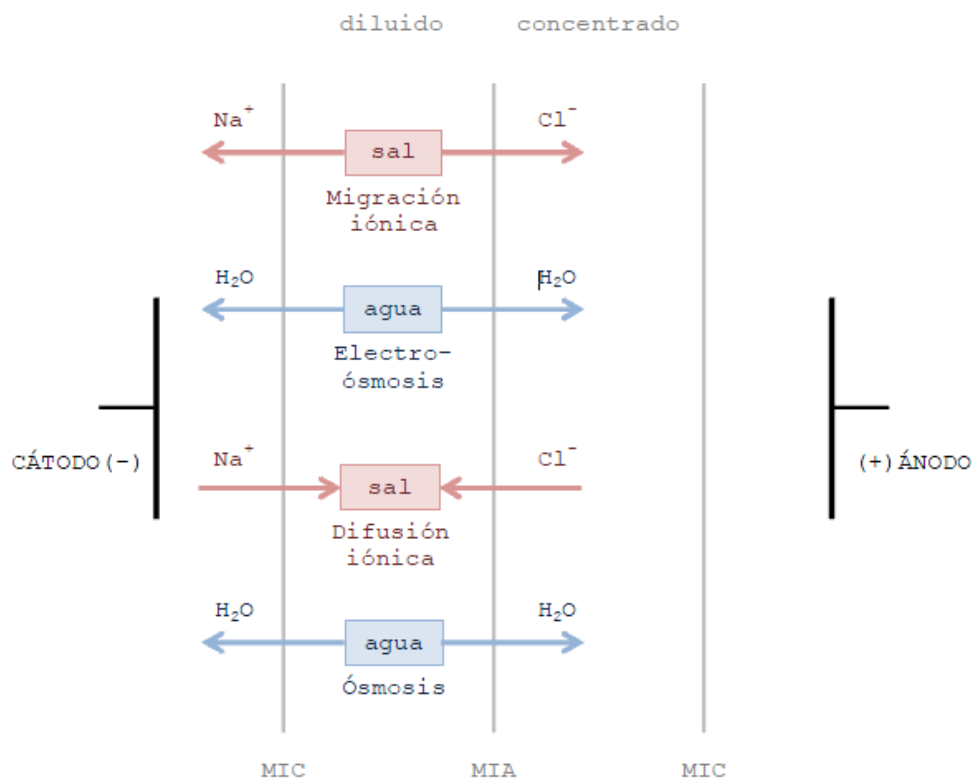


Figura 9.4. Mecanismos de transporte en un par de celdas de ED.

9.1.3. Parámetros técnicos de interés

Factor de concentración (FC)

Permite comparar la capacidad de concentración con diferentes condiciones de operación.

$$CF_A = \frac{C_A(t)}{C_{A,0}} \quad (Ec. 9.1)$$

Selectividad de la membrana (S_B^A)

Ecuación propuesta por Van der Bruggen (Van der Bruggen, 2004), si el ion A es transportado más lento que el B la selectividad será positiva, en caso contrario, será negativa.

$$S_B^A = \frac{CF_A - CF_B}{(1 - CF_A) + (1 - CF_B)} \quad (Ec. 9.2)$$



9.2. Validación experimental en planta piloto

Con el objetivo de corroborar experimentalmente que el rechazo de osmosis inversa puede ser concentrado para emplearlo posteriormente en la industria cloro-álcali, se instala una planta piloto de electrodiálisis (Calvo, 2009) en la desaladora situada en El Prat del Llobregat. Se pretende concentrar una salmuera de 60 g/L de NaCl hasta la concentración máxima de sal posible.

9.2.1. Características principales de la instalación

La planta piloto de electrodiálisis y las membranas utilizadas reúnen las características técnicas descritas en la Tabla 9.1 y en la Tabla 9.2, respectivamente. La Figura 9.5. muestra en detalle los separadores tortuosos y las membranas utilizadas.

Flujo a tratar	500 l/h
Tipo de membranas	Membranas de Intercambio Iónico Neosepta AICS, CIMS
Numero de celdas de ED	50
Stack	SV10-50 Eurodia Aqualizer(c)
Superficie efectiva membranas	1000 cm ² cada una
Espaciadores	Tipo tortuoso SV10W 1,7 m de longitud
Electrodos	Type DSE, Titanio cubierto de oxido de metal
Potencia	400V a 50 Hz. Total: 2,5kW
Rango de tensión / intensidad	25 Volts a 65 Volts; 0 a 60 A máximo
Presión máxima admisible	3 bar
Máxima presión entre circuito de concentrado y diluido	0,3 bar
Dimensiones	620 x 450 x 313 mm

Tabla 9.1. Características principales del stack de ED.



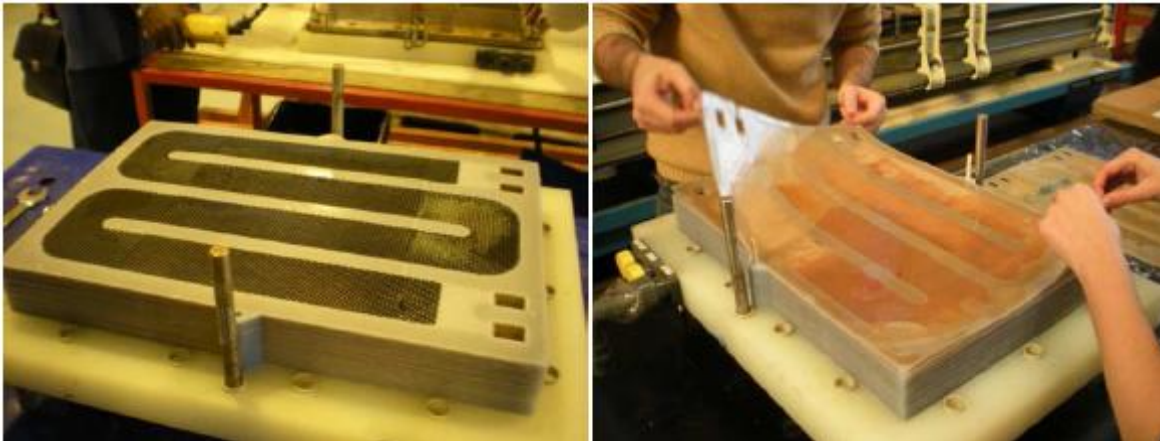


Figura 9.5. Fotografías de los separadores y membranas utilizadas.

Característica	AICS	CIMS
Tipo	Permeable a mono-aniones fuertemente básicos	Permeable a mono-cationes fuertemente ácidos
Resistencia eléctrica (ohm/cm²)*	3,8	1,8
Grosor	0,18	0,15
Aplicaciones	Purificación de productos farmacéuticos, eliminación de nitratos del agua, desalinización de aminoácidos, vinagre y salsa de soja	Desacidificación de soluciones metálicas

*Solución 0,5 M NaCl a 25°C.

Tabla 9.2. Características principales de las membranas.



La distribución de los elementos se muestra en la Figura 9.6 mientras que, la integración de los diferentes componentes, se recoge en la Figura 9.7.

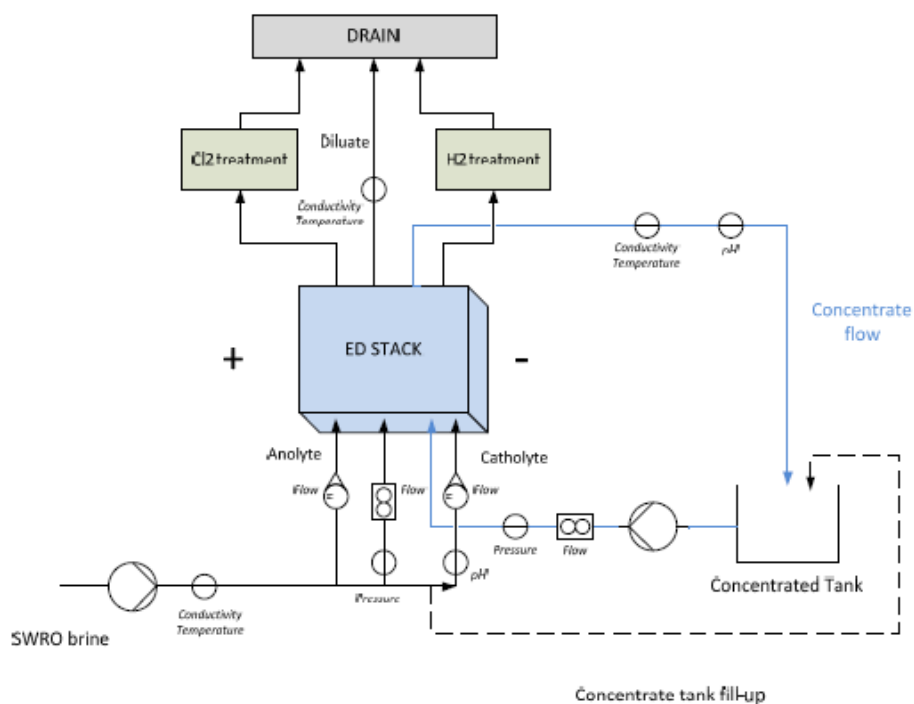


Figura 9.6. Esquema de la planta piloto de Electrodiálisis.



Figura 9.7. Fotografía de la planta piloto de Electrodiálisis.



9.3. Metodología de trabajo

9.3.1. Diseño de experimentos

El trabajo en la planta piloto de electrodiálisis tiene como objetivo fundamental obtener una salmuera concentrada que permita ser empleada en la industria cloro-álcali. Por lo tanto, el objetivo principal es optimizar los parámetros de operación de la planta.

Los parámetros de operación que afectan a nuestro estudio son el voltaje de la celda, el pH del circuito de concentrado, del diluido y del catolito, la densidad del concentrado y del diluido, la conductividad del concentrado y del diluido, la temperatura del concentrado, el caudal del circuito de concentrado, del diluido y del catolito y el volumen del tanque de producto.

El voltaje es uno de los parámetros más importantes que se debe controlar. El correcto funcionamiento de las membranas de la celda pasa por mantener una corriente constante regulando las posibles subidas de tensión. La manera de controlarlas es mediante la dosificación de ácido en la entrada de la celda y en el catolito. Depende intrínsecamente de la intensidad de corriente aplicada, valor modificable desde el panel de control.

Los valores más adecuados de pH en los circuitos son:

- Circuito de diluido → 7 - 8
- Catolito → 3 - 4
- Concentrado → 4 - 5

La densidad del diluido ha de ser constante y la del concentrado instantáneo ha de ser mayor que la del concentrado. Debe observarse en la tabla de operación que su evolución sea la correcta, comparándola con los datos teóricos según la temperatura de operación, y siempre observar que a medida que se van tomando muestras la densidad del concentrado vaya aumentando.

La conductividad de alimentación debe ser más o menos constante, pero puede variar en función de la calidad de la salmuera de un día u otro. La conductividad del circuito de concentrado se mide en la entrada del tanque de concentrado y en la entrada de la celda. Se puede observar el correcto funcionamiento de los circuitos si la conductividad del concentrado instantáneo aumenta gradualmente durante el experimento y la del diluido instantáneo es inferior a la de entrada.

La temperatura afecta directamente a la operación de la planta (consumo y capacidad de concentración) y depende de las condiciones ambientales.



Un parámetro muy importante para un correcto funcionamiento de la celda es el caudal que pasa por ella. Según datos del fabricante, la celda está diseñada para un caudal de alimentación de 500 l/h, y este debe ser aproximadamente constante durante la operación.

El volumen de agua del tanque de concentrado aumenta de forma gradual durante el experimento debido a la mayor diferencia de concentración de corrientes. Midiendo el caudal de rebose del tanque parámetro se puede calcular la migración de agua durante la operación.

Como se ha podido observar, la mayoría de los parámetros de operación de la planta vienen definidos por el fabricante o por el medio ambiente y no pueden ser modificados a nuestro antojo exceptuando la intensidad de operación. Por lo tanto, la intensidad será el parámetro a modificar a lo largo del procedimiento experimental.

Los experimentos realizados en la planta piloto de ED consistirán en modificar la intensidad de entrada en un rango de 30 a 60 kA/m²) finalizando el experimento en la concentración máxima de sales permitida para cada corriente. La planta opera 8-10 horas diarias con un control automático de los parámetros de operación principales. Se toman muestras del diluido, del concentrado instantáneo y del tanque cada 2h. La rutina de trabajo se muestra en la Figura 9.8.

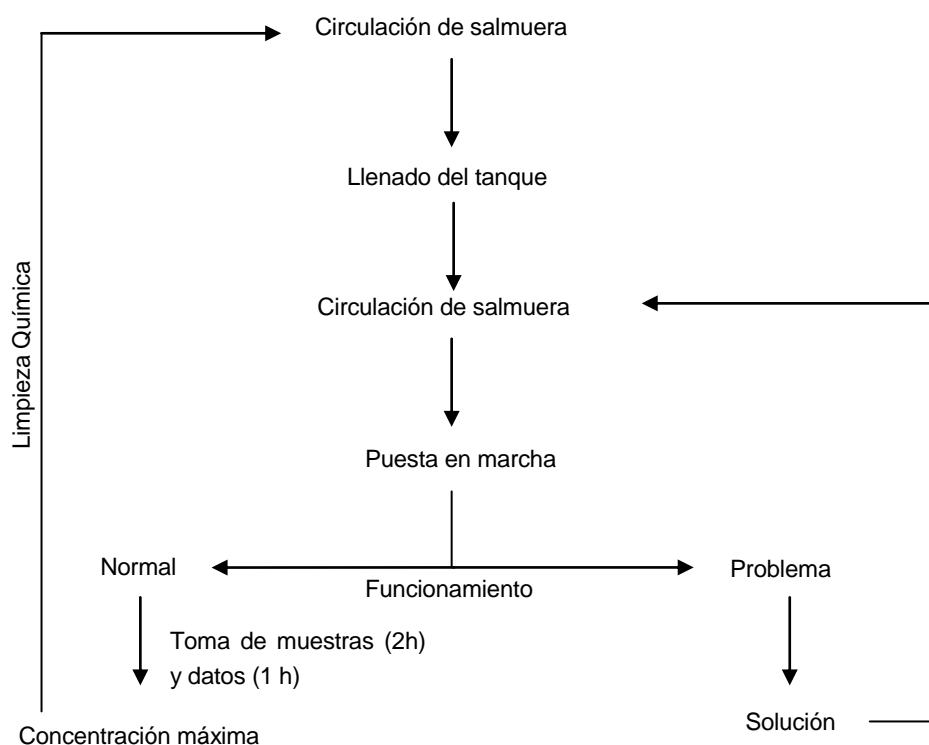


Figura 9.8. Rutina de trabajo de cada experimento.



9.3.2. Explotación de la planta

La explotación de la planta de electrodiálisis es la siguiente:

- La planta está en un estado de producción durante 8-10 h/día. Para ello se hace pasar la salmuera de procedente de osmosis inversa con un caudal de 800 l/h (500L/h diluido + 300 L/h electrodos) así como se permite el paso de la corriente.
- Durante 16 h/día se opera en stand-by, esto quiere decir se hace pasar salmuera pero el estado no es de producción. Este proceso se lleva a cabo para que las membranas no se sequen. El caudal circulante de salmuera es de aproximadamente 500 l/h en total y no pasa corriente. Esto se hace cuando las paradas son de menos de 48 h.
- Para paradas de más de 48 h (fines de semana) hay que llevar a cabo una limpieza química con HCl 2N y dejar la planta parada de tal forma que las membranas queden aisladas y húmedas.
- La planta trabaja con no-recirculación debida a la gran disponibilidad de la salmuera, es lo que se conoce como “single pass configuration”.

9.3.3. Procesos de operación

9.3.3.1. Producción

Cuando la planta de electrodiálisis opera en estado de producción hay tres circuitos de los que se toman muestras periódicamente.

a) Circuito de alimentación

La alimentación se realiza con el rechazo de OI que provee salmuera al circuito de electrodos (80 - 250 L/h) y entra como diluido al stack (500 L/h). Tras pasar por la pila de ED, se convierte en una corriente menos concentrada en NaCl (permeado o diluido), que se vierte al colector de rechazo (no recirculación).

Esta salmuera, que se almacena en un depósito con un controlador de nivel, alimenta al circuito mediante una bomba centrífuga (P101) con variador (SC) controlado por FIT FI101. Asimismo, la corriente circula a través de un filtro de cartucho de 10 micras equipado con un diferencial de presión (DP P102).



Para asegurar el correcto funcionamiento de la planta, la presión de entrada a la celda debe de ser controlada en todo momento mediante PI104, PIT101, PI103 para evitar que se supere la presión máxima admisible en la celda de 3 bar. Además se debe controlar que la diferencia de presión entre el circuito de concentrado y diluido (DPT P201) no sea mayor a 0.3 bar. También se debe controlar el caudal (FIA301, FIA 401, FI101) que no debe ser menor a 400L/h en el diluido y 80L/h en los electrodos. Por todo ello existe la instrumentación necesaria en el circuito para mantener este control, tal y como se muestra en la Figura 9.9.

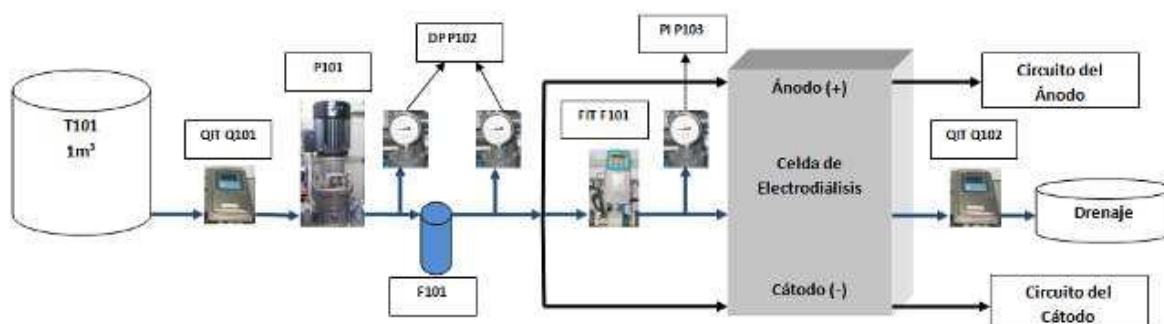


Figura 9.9. Circuito de alimentación y diluido.

b) Circuito de concentrado

El circuito de concentrado opera recirculando el rechazo de OI, almacenado previamente en un tanque T201 a través de la bomba P101, que se va concentrando a través de numerosos pasos por el proceso de electrodiálisis.

Esta salmuera, es impulsada con un flujo superior a 400 L/h por la bomba de recirculación P201 hacia el stack a la misma presión que en el circuito de diluido (PI203). La bomba tiene un variador (SC) controlado por el DPT201, PIT202 y el FIT201. Finalmente, el rebose del tanque de concentrado será la producción de salmuera concentrada a 220-240 g/L NaCl.

Para evitar que se produzcan precipitaciones en el stack se ha de asegurar un pH ácido en todo momento. Para ello, un transmisor de pH (QIT 201) controla la bomba de dosificación (P502) de ácido clorhídrico 15% al tanque de concentrado. En la se detalla la configuración del circuito así como la instrumentación necesaria (véase Figura 9.10).



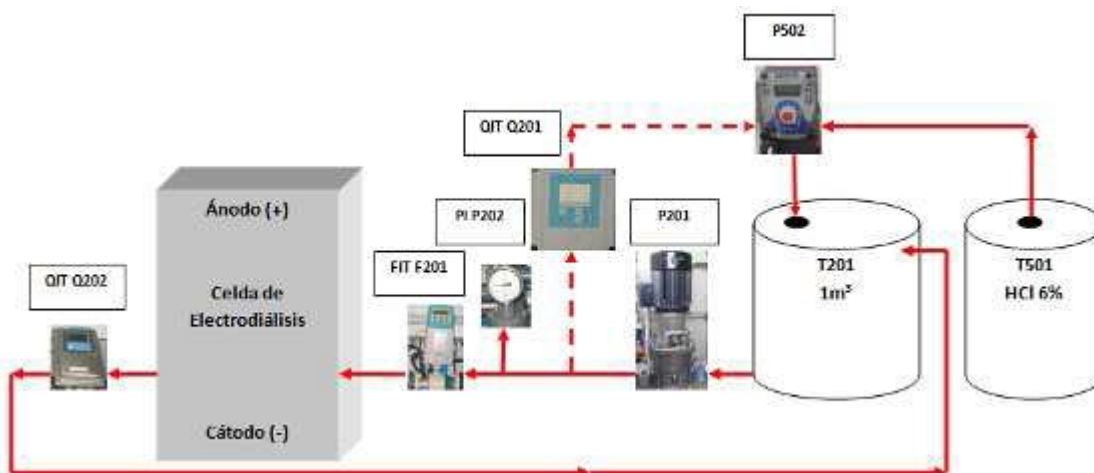


Figura 9.10. Circuito de concentrado.

c) Circuito de electrodos.

El circuito de electrodos se alimenta con el rechazo de osmosis inversa a través de la bomba P101. Tal y como se ha comentado anteriormente, debido a las reacciones en los electrodos, se produce H_2 en el cátodo y Cl_2 en el ánodo. Estos gases deben ser correctamente eliminados debido al riesgo que acarrearán.

- **Circuito catódico.**

Alargar la vida útil de las membranas conlleva evitar precipitaciones y acumulación de hidrógeno. Por esta razón, se dosifica HCl en el circuito catódico mediante la bomba P501 que está controlada por el pH QIT 401 con el fin de tener un pH ácido en todo momento.

Para eliminar correctamente el hidrógeno gas producido, la corriente catódica se introduce en un separador de gases (T401) donde se evacua el hidrógeno mediante la ventilación (K401) del depósito con aire. El líquido restante se vierte al colector de rechazo (véase Figura 9.11).



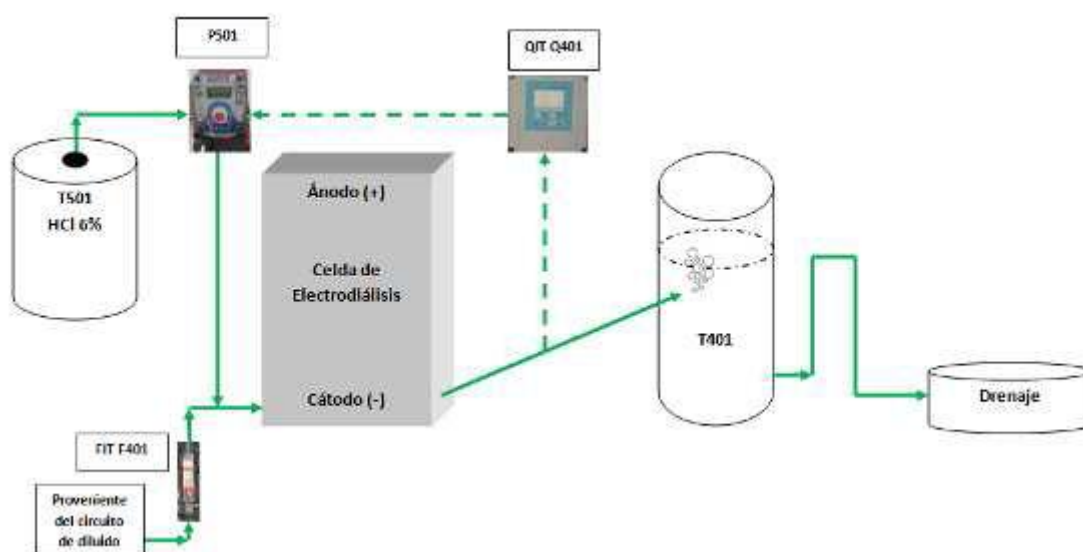
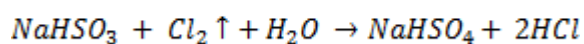


Figura 9.11. Circuito catódico.

- **Circuito anódico.**

La neutralización del cloro generado en el ánodo se lleva a cabo en un mezclador estático (M301) que asegure el contacto del cloro gas con bisulfito sódico. Para certificar la neutralización total del cloro es imprescindible controlar la bomba de dosificación de bisulfito P601 a partir del potencial redox de la corriente de salida vertida al colector de rechazo (véase Figura 9.12). La reacción de neutralización se muestra a continuación:



El bisulfito sódico 35% se encuentra almacenado en el tanque T601 y alimenta a la corriente que procede catódica con un caudal fijo de 1L/h.



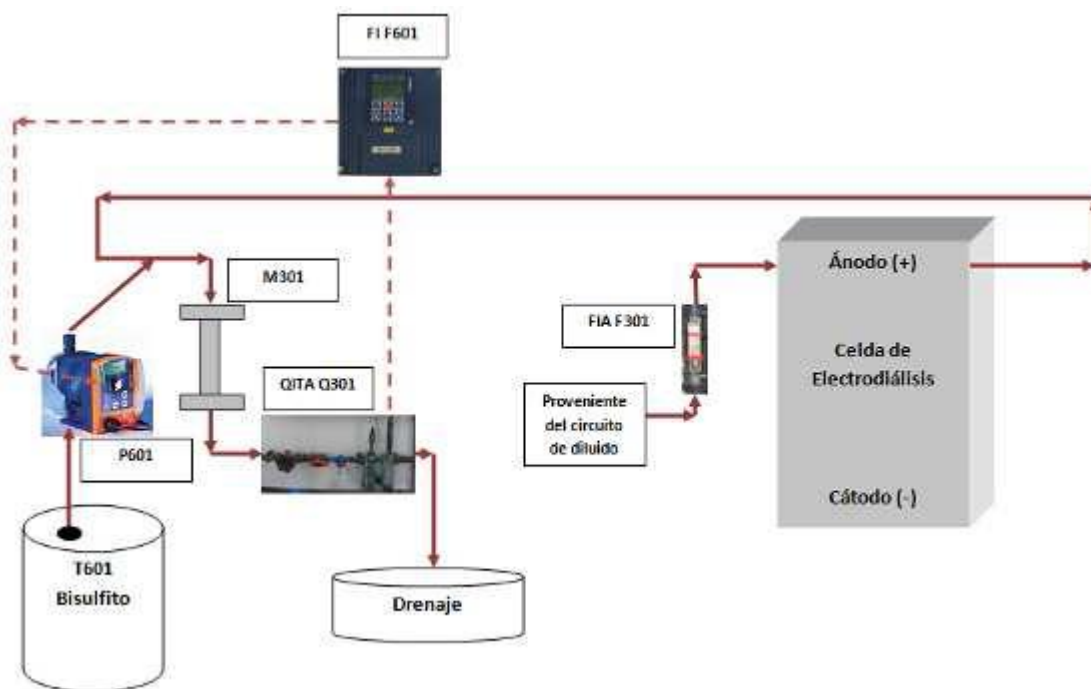


Figura 9.18. Circuito anódico.

9.3.3.2. Limpieza

a) Limpieza inicial

Este proceso consiste en la limpieza de los circuitos y depósitos con agua desmineralizada por los circuitos partiendo de un estado en el cual la planta está totalmente parada.

Primero se llena el tanque de concentrado T201 bombeando agua desmineralizada con la bomba P101 a un caudal fijado de 100-1550 l/h. Una vez que el depósito está la mitad de su nivel aproximadamente, se deben estabilizar la presión en las bombas P101 y P201. A continuación, se bombea con P101 desde el tanque de salmuera y con P201 desde el tanque de concentrado al stack. Recirculando el concentrado.

Como consecuencia se va llenando de separador de gases T401, y cuando llega a la mitad se deja de recircular el concentrado, enviándolo a drenaje, y la planta sigue funcionando hasta que el tanque de concentrado se vacíe.



b) Limpieza química (CIP)

Para la limpieza de los circuitos y del stack se hace circular una solución ácida en todos los circuitos durante 2 h aislando el tanque de concentrado mediante el by-pass.

En esta limpieza se utilizará la solución ácida que se encuentra en el depósito T502 trabajando en recirculación. Por ello, lo primero es cerciorarse de que este tanque está lleno. Este tanque se llenará de forma manual con HCl 15%.

9.3.3.3. Paradas de la instalación

Cada vez que se realiza una parada de la instalación debe realizarse una limpieza de todos los circuitos con HCl y se debe llenar el stack con una dilución de HCl.

Para evitar realizar este proceso diariamente, ya que la planta piloto operará durante 8 - 10 horas diarias, se hace circular salmuera por todos los circuitos durante las horas restantes, sin corriente eléctrica y a un caudal bajo de salmuera para evitar que las membranas se sequen.

Por lo tanto existen dos tipos de paradas dependiendo de las horas que esté parada la planta.

a) Paradas de menos de 48 horas

Primero se deja de pasar corriente, tras este paso se paran las bombas y se cierran las válvulas correspondientes, aislando el taque de concentrado mediante el by-pass. Se desconectan también los electrodos.

Una vez efectuada la parada se procede a la circulación de bajos caudales de salmuera bombeándola con la bomba P101 con caudales inferiores aproximados a 200 l/h. Es importante comprobar que la presión sea estable y controlar también los caudales de todas las corrientes.

b) Paradas de más de 48 horas.

Se deja de pasar corriente, después se paran todas las bombas, y se cierran las válvulas necesarias. Se desconectan también los electrodos.

Una vez todo parado se lleva a cabo la limpieza química con ácido clorhídrico. Para ello hay que asegurarse que el tanque de CIP esté lleno y se hace circular la solución contenida en dicho tanque mediante la bomba P101. Se hace pasar está disolución durante 2 h, a través de los circuitos.



Por último se llena el stack con una dilución de HCl, para ello se hace circular agua dosificando HCl a las corrientes de entrada de la celda poniendo la bomba P105 al máximo. Se deja circular durante unos 20 min. Finalmente se paran todas las bombas y se cierran todas las válvulas del circuito de tal forma que el stack quede totalmente aislado y húmedo.

9.3.4. Técnicas analíticas

Los niveles de cloruro de sodio, sulfatos, calcio y magnesio han sido determinados a través de diferentes técnicas analíticas. Los cloruros se cuantificaron mediante la precipitación con AgNO_3 y un electrodo de cloruro de plata en un potenciómetro *METHROM 721*. El calcio y el magnesio se analizaron mediante absorción atómica mediante *AAAnalyst 300 Perkin Elmer*. Los sulfatos fueron analizados por cromatografía iónica usando *761 Compact IC Methrom*. El cloruro de sodio se determinó por balance químico de los iones principales de la solución. Los niveles de metales como aluminio, cobre, níquel y estroncio se midieron con un *ICP-OES Variant 725*, al igual que los niveles de potasio.



9.4. Análisis de resultados

La planta piloto de ED trabajó usando intensidades de corriente de 0,3 a 0,6 kA/m² manteniendo constantemente un pH ácido. Dos experimentos (Calvo, 2009) (0,3 y 0,4 kA/m²) se realizaron previamente a este proyecto con un tanque de 250L y a bajas temperaturas mientras que los otros tres (0,35 y 0,5 y 0,6 kA/m²) se realizaron en un tanque de 100L y temperaturas superiores. No se pudieron usar intensidades de corriente superiores a 60A ya que se superaría el máximo voltaje permitido por la celda. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.3.

	0,30 kA/m ² 14°C (Calvo, 2009)			0,4 kA/m ² 10°C (Calvo, 2009)			0,35 kA/m ² 28°C			0,5 kA/m ² 28°C			0,60 kA/m ² 28°C		
g/L	Co	Cf	CF	Co	Cf	CF	Co	Cf	CF	Co	Cf	CF	Co	Cf	CF
NaCl	71,5	239	3,3	57,7	264	4,5	65	210	3,2	65	244	3,8	65,1	261	4
K (I)	0,89	3,33	3,7	0,68	3,55	5,2	0,7	3,1	4,4	0,77	3,2	4,2	0,74	3,5	4,7
Mg (II)	2,5	1,3	0,5	2,5	1,2	0,5	2,2	1,1	0,5	2,3	1,3	0,6	0,7	0,3	0,4
Ca (II)	0,8	0,7	0,9	0,8	0,7	0,9	0,6	0,4	0,6	0,7	0,3	0,4	0,7	0,3	0,4
S (VI)	4,7	1,4	0,3	4,9	1,0	0,2	5,4	1,7	0,3						
mg/L															
Al (III)	0,05	DL	-	0,03	DL	-	0,28	0,17	0,6	0,11	0,1	1	0,08	DL	-
Ni (II)	0,06	0,14	2,3	0,05	0,12	2,4	0,06	0,11	1,8	0,06	0,2	3,3	0,06	0,12	2,0
Sr (II)	15,0	12,7	0,9	14,7	10,7	0,7	13,2	13,2	1,0	14,0	14	1,0	13,6	13,0	0,9
Cu (II)	0,02	0,03	1,5	0,03	0,04	1,3	0,02	0,2	10	0,03	0,2	6,6	0,02	0,13	6,5
Tiempo (h)	35			38			15			14			13		

Tabla 9.3. Resultados de los experimentos realizados por la planta piloto de ED.

Debido a la selectividad de las membranas para el transporte de iones monovalentes, el factor de concentración de estos iones es superior al de los polivalentes. Es importante mencionar que los CF y la concentración final de sal, aparte de depender de la densidad de corriente, están fuertemente condicionados por la temperatura de la salmuera utilizada. Con temperaturas inferiores es de esperar un aumento de la concentración de iones ya que el cambio de densidad hace que migre menos agua a través de las membranas debido a que hay menos osmosis por el cambio de viscosidad, con lo que el concentrado se diluye menos, entre otros factores. Además, el consumo con temperaturas inferiores aumenta ya que, a menor temperatura, menor conductividad del agua y resistencia superior con lo que se incrementa el voltaje.



En general, los iones polivalentes se diluyen o se mantienen constantes. Níquel y cobre no siguen esta tendencia y en todos los experimentos se han concentrado. Esta excepción se debe a que, en el pH estudiado (4-7), la mayoría de níquel y cobre presente en la salmuera están en forma NiCl^+ y CuCl^+ , iones univalentes que atraviesan la membrana. En general, la concentración de cobre es superior a la de níquel debido a que la fracción de CuCl^+ , en el pH estudiado, es superior a la fracción de NiCl^+ . Además, la degradación de los cables de cobre que medían el potencial dentro del stack ha influido notablemente.

	0,30 kA/m² 14°C (Calvo, 2009)	0,4 kA/m² 10°C (Calvo, 2009)	0,35 kA/m² 28°C	0,5 kA/m² 28°C	0,60 kA/m² 28°C	Requerimientos celda electrolítica
g/L						
NaCl	239	264	210	244	261	300
K (I)	3,33	3,55	3,1	3,2	3,5	-
Mg (II)	1,3	1,2	1,1	1,3	0,3	20 ppb
Ca (II)	0,7	0,7	0,4	0,3	0,3	
S (VI)	1,4	1	1,7			8
mg/L						
Al (III)	DL	DL	0,17	0,1	DL	0,1
Ni (II)	0,14	0,12	0,11	0,2	0,12	0,01
Sr (II)	12,7	10,7	13,2	14	13	0,4
Cu (II)	0,03	0,04	0,2	0,2	0,13	0,01

Tabla 9.4. Comparación entre las salmuera obtenido por la ED y la requerida por la membrana.

En la Tabla 9.4 se comprara las concentraciones de salmueras obtenidas con las requeridas por la electrolisis de membrana. Se puede observar, que en todos los casos se necesitaría un tratamiento de purificación y la adición de una pequeña cantidad de cloruro sódico. En general, cuanto más intensidad de corriente más rápida y más elevada ha de ser la concentración. Trabajar con altas intensidades tiende a aumentar la acumulación de hidrógeno en el cátodo y que las membranas se estropeen, por lo que se necesita estar muy pendiente de que el voltaje en la celda no se dispare de forma incontrolada.



10. Evaluación experimental de la combinación de nanofiltración y electrodiálisis para la revalorización de salmuera de desalación de agua de mar

10.1. Orden de tecnologías

Una vez realizados los experimentos de concentración y purificación se plantea cuál será el orden de los elementos en nuestro proceso de revalorización de salmuera. Finalmente, el orden escogido es NF + ED. Las razones se detallan a continuación:

- La NF elimina compuestos polivalentes por lo que el proceso de ED debería mejorar debido a que las membranas de ED ensuciarían en menor grado.
- La NF reduce la concentración de NaCl por lo que sería contraproducente situar la NF antes que la ED.
- La ED, a parte aumentar la concentración de NaCl, concentra otros elementos como el níquel o el cobre por lo que se necesitaría más presión de entrada en la alimentación de la NF, lo que haría aumentar el consumo eléctrico.
- Al aumentar la ED la concentración de ciertos elementos, se incrementaría la polarización en la NF y se reduciría el rechazo de sales

10.2. Análisis de resultados

Solo se realizó un experimento de NF+ED que fue comparado con los resultados normales. La planta piloto de ED trabajó a $0,6 \text{ kA/m}^2$ manteniendo constantemente un pH ácido. Se realizaron dos ensayos con salmuera a 20°C y permeado de NF a 20°C obtenido a la presión de 20 bares. La comparación de ambos resultados (véase Tabla 10.1) indica que:

- Debido a que la salmuera procedente de NF contiene menor concentración de iones el voltaje es ligeramente inferior ya que, en este caso, existe menor precipitación de iones en el electrodo.
- Ambos sistemas siguen el mismo perfil de concentraciones (véase Figura 10.1).



- Existe una tendencia de aumento de la concentración de los elementos polivalentes como el Ca, lo que implica la **posibilidad de un deterioro de las membranas**. Concentración de Ca menor en salmuera procedente de NF. La concentración de NaCl no llega a ningún caso a 260 g/L (experimento apartado 9.4) debido al estado de las membranas.
- Concentración de Mg menor en salmuera procedente de NF.
- El proceso mejora con salmuera NF (menor voltaje y menos limpiezas).

ED 60A con salmuera NF 20 bar 20°C					ED 60A con salmuera OI 20°C			
Horas	Voltaje	NaCl (g/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Voltaje	NaCl (g/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)
0	36,4	63,56	516,05	1.162,78	39,9	64,26	901,75	2.403,87
1	34,5	90,52			38,8			
2	33,2	113,41	614,83	1.123,38	38,1	107,70		
3	32,5	132,49			38,1			
4	31,8	148,73	643,42	1.015,56	35,9	140,14	1.001,53	2.230,56
5	32,2				35,2			
6	32,2	170,68			36	170,34		
7	32,5				36,6			
8	31,3				35,9	195,83	1.082,65	1.961,00
9	31,9	191,63	657,56	881,90	40,3			
10	32,4				34,6	209,44		
11	32,8	200,49	735,62	859,25	35,1			
12	33,2				34	219,57	1.154,69	1.743,04
13	33,2	209,32			35,5			
14	34				44	230,00	1.479,60	1.753,95
15	39,7	222,70	792,17	855,83	44,3			
16	34,8				42,9	239,55		
17	34,4	219,04			44	244,74	1.405,81	1.558,59
18	34,3							
19	34,5	231,15	744,96	829,43				
20	38,1							
21	34	239,03						
CF	34,4	3,76				3,81	1,56	0,65

Tabla 10.1. Comparación entre ED a 60A con salmuera procedente de OI y NF.



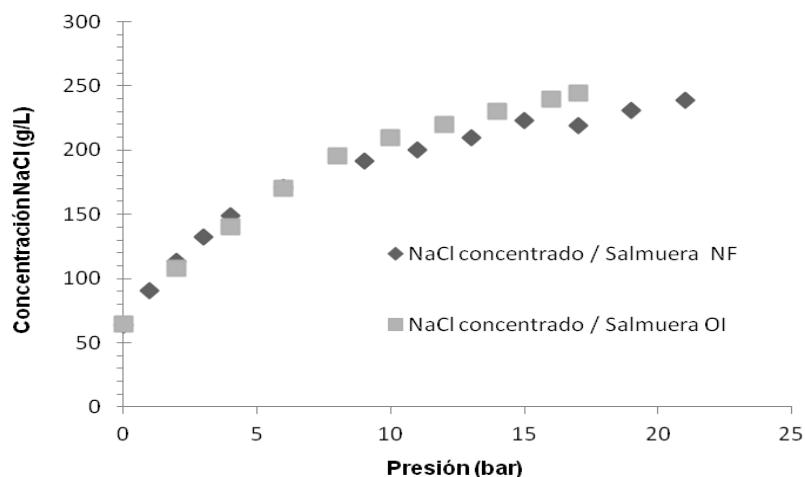


Figura 10.1. Perfil de concentraciones de NaCl a 60 A para salmuera procedente NF y OI.

10.2.1. Deterioro de las membranas

Como se ha podido constatar en el apartado anterior, existe la posibilidad de que un deterioro de las membranas haya afectado a los últimos experimentos realizados. Lo que implica que los resultados no se puedan considerar del todo válidos, así que se procede a abrir el stack de ED y comprobar el estado de las celdas. Tal y como se observa en la Figura 10.2 se han quemado las membranas cercanas al cátodo debido a la acumulación de hidrógeno, es por ello que deberán de ser substituidas para la realización de futuros experimentos.

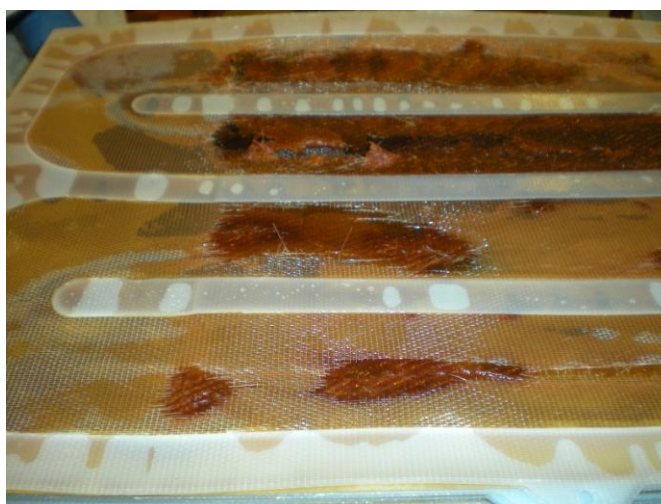


Figura 10.2. Detalle de las membranas a substituir.



11. Estudio de impacto ambiental

Las plantas de NF y ED pueden causar un efecto negativo de forma directa o indirecta sobre el medio ambiente. Los factores susceptibles a ello son:

- El consumo de energía.
- El vertido de salmuera con alta concentración de sal.
- Otros vertidos producidos durante la operación o limpieza.
- La contaminación acústica.
- El desmantelamiento.

11.1.1. Consumo de energía

11.1.1.1. Planta de NF

El consumo energético de la planta de NF depende de la presión aplicada. Tal y como se observa en la Figura 11.1, el consumo de energía disminuye cuando la presión aumenta, así como la cantidad de permeado producido aumenta. Aunque no haya podido demostrarse en este trabajo, a altas presiones el consumo de energía debería incrementarse. La presión óptima es de 20 bares con un consumo de 3,3 kWh/m³.

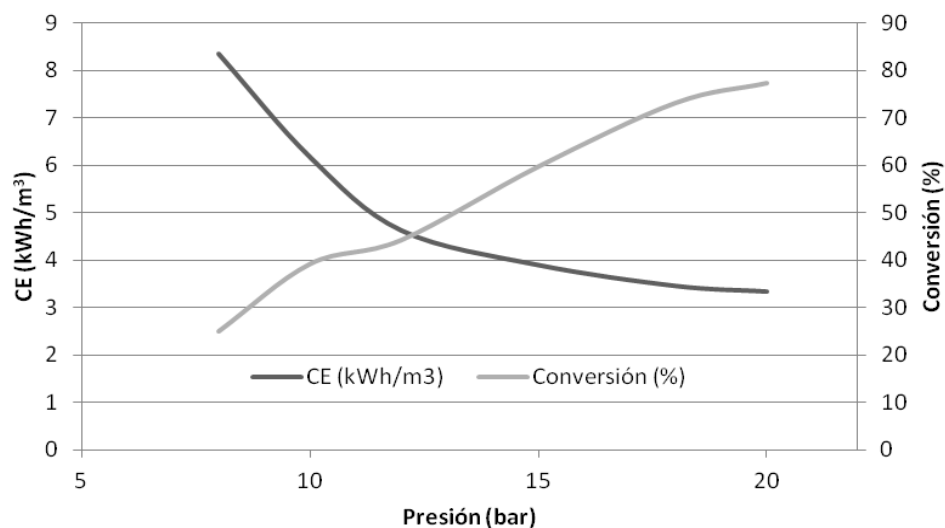


Figura 11.1. Energía consumida y recuperación en función de la presión aplicada.



En la Tabla 11.1 y Tabla 11.2 se muestran los consumos para los diferentes experimentos realizados por la planta de NF para evaluar su viabilidad técnica como pretratamiento del rechazo generado por la osmosis inversa. Mencionar que los experimentos para calcular el consumo duraron un día mientras que los de viabilidad duraron 5 días cada uno. Se ha considerado que 1 kWh equivalen a 0,402 kg de CO₂. La producción de dióxido de carbono generado por la NF asciende a 1.033,62 kg. Los consumos energéticos podrían disminuirse con recuperadores de energía.

Presión (bar)	CE (kWh/m ³)	Conversión (%)	Qp (m ³ /h)	Consumo (kWh)	kg CO ₂
8	8,35	24,90	0,31	62,10	24,97
10	6,17	39,12	0,48	72,15	29,00
12	4,62	44,18	0,55	61,03	24,53
15	3,89	59,68	0,74	69,32	27,87
18	3,45	73,09	0,91	75,31	30,27
20	3,33	77,27	0,96	76,80	30,87
Total				416,71	167,52

Tabla 11.1. Consumo eléctrico y producción de CO₂ realizado para el experimento de cálculo de consumos.

Presión (bar)	CE (kWh/m ³)	Conversión (%)	Qp (m ³ /h)	Consumo (kWh)	kg CO ₂
8	8,35	25	0,33	331,15	133,12
10	6,17	42	0,53	391,26	157,29
12	4,62	46	0,60	330,99	133,06
15	3,89	62	0,75	349,21	140,38
18	3,45	74	0,90	372,66	149,81
20	3,33	76	0,95	379,21	152,44
Total				2.154,49	866,10

Tabla 11.2. Consumo eléctrico y producción de CO₂ realizado para la evaluación de NF como pretratamiento.



11.1.1.2. Planta de ED

El cálculo del consumo específico se realiza teniendo en cuenta la migración de cloruro sódico del experimento para una determinada cantidad de salmuera (volumen del tanque de concentrado). La ecuación para hacer dicho cálculo es la siguiente:

$$CE \left(kWh/kg_{NaCl} \right) = \frac{\bar{V} \cdot I \cdot t}{\Delta[NaCl] \cdot V_{tanque}} \quad (Ec. 11.1)$$

Donde V es la media de voltaje del experimento, I es la intensidad de corriente aplicada, t es el tiempo en horas, $\Delta[NaCl]$ es la variación concentración de NaCl y V_{tanque} es el volumen del tanque empleado (30 y 40 A es 250 L y 35, 50 y 60 A es 100L).

En la Tabla 11.3 se muestran los consumos para los diferentes experimentos realizados por la planta de ED para evaluar su viabilidad técnica como pretratamiento del rechazo generado por la osmosis inversa. Se ha considerado que 1 kWh equivalen a 0,402 kg de CO₂. La producción de dióxido de carbono generado por la ED asciende a 72,38 kg.

Intensidad (A)	Tiempo (h)	Voltaje (v)	Migración de NaCl (kg)	CE (kWh/kgNaCl)	Consumo (kWh)	kg CO2
30 [14]				0,84	35,18	14,14
40 [14]				1,07	55,19	22,18
35	24	21,95	14,50	1,27	18,44	7,41
50	27	27,19	17,90	2,05	36,71	14,76
60	18	31,99	19,59	1,76	34,55	13,89
Total					180,05	72,38

Tabla 11.3. Consumo eléctrico y producción de CO₂ realizado por la planta de ED.



11.1.1.3. Combinación NF + ED

En la Tabla 11.4 se muestran los consumos para el experimento NF+ED. La NF estuvo 10 días encendida para asegurar que la salmuera utilizada por la ED tuviera una composición homogénea. Se ha considerado que 1 kWh equivalen a 0,402 kg de CO₂. La producción de dióxido de carbono generado por la ED asciende a 337,68 kg.

NF						
Presión (bar)	CE (kWh/m ³)	Conversión (%)	Qp (m ³ /h)	Consumo (kWh)	kg CO2	
20	3,33	76	0,95	758,42	304,84	
ED						
Intensidad (A)	Tiempo (h)	Voltaje (V)	Migración de NaCl (kg)	CE (kWh/kgNaC)	Consumo (kWh)	kg CO2
NF 60	21	33,84	17,55	2,43	42,64	17,14
OI 60	17	38,29	18,05	2,16	39,06	15,70
Total					840,11	337,68

Tabla 11.4. Consumo eléctrico y producción de CO₂ realizado por la planta de NF + ED.

11.1.2. Vertido de salmuera con alta concentración de sal

El rechazo producido por la planta piloto puede causar un problema medioambiental en los organismos marinos. El impacto ambiental no ha sido reducido, pero jamás podrá ser disminuido en una planta piloto ya que se trabaja experimentalmente. Sin embargo, gracias a estos experimentos, podrá reducirse cuando se trabaje en escala industrial.

Las producciones de las plantas pilotos operadas son insignificantes en comparación con las grandes plantas desaladoras (más de 3.000 m³/día). Es por ello que ambos contextos son incomparables, por lo que la influencia de la actividad sobre el medio ambiente es mínima.

11.1.3. Otros vertidos producidos durante la operación o limpieza

Para el correcto funcionamiento de la planta es imprescindible el uso de antiincrustantes y disoluciones de limpieza. Estos vertidos pueden afectar gravemente al ecosistema pero, como se mezclan con salmuera de OI, la afectación en el ecosistema será mínima.



11.1.4. Contaminación acústica

Ambas planta piloto no están en un recinto cerrado y las fuentes emisoras de sonido no superan los 90 dB.

11.1.5. Desmantelamiento

Se deberán reciclar todos los elementos posibles como las tuberías de PVC y de acero. Los elementos a tratar por un gestor de residuos son las bombas, motores, cuadros eléctricos, autómatas, membranas, stack e instrumentación.



12. Estimación de costes

12.1. Costes de operación

En la Tabla 12.1 se muestran los costes de operación del proyecto en los que se incluyen coste de materia prima, coste de reactivos, coste eléctrico y coste del personal.

Materia prima					
Descripción					Coste
Salmuera OI					0 €
Reactivos					
Descripción	Cantidad (kg)	Coste Unitario (€/kg)		Coste	
Ácido sulfúrico 6%	1000	0,24		240 €	
Hidróxido de sodio 25%	200	0,43		86 €	
Metabisulfito sódico 35%	1000	0,3		300 €	
Antiincrustante	100	5,38		538 €	
Electricidad					
Procedencia	Cantidad (kWh)	Coste unitario (€/kWh)		Coste	
Nanofiltración	3.329,62	0.1154		384,24€	
Electrodialisis	261,75			30,21 €	
Personal					
Cargo	Titulación / Nivel	Nº de personas	Coste unitario (€/mes)	Meses	Coste
Coordinador	Lic. Ingeniería química	1	950	5	4.750 €
Becario	Bachiller	2	600	5	6.000 €
Coste de la materia prima					0 €
Coste de los reactivos					1.164 €
Coste eléctrico					414,45 €
Coste del personal					10.750 €
COSTE TOTAL					12.328,45 €

Tabla 12.1. Costes de operación del proyecto.



12.2. Coste del proyecto

En la Tabla 12.2 se muestran los costes de realización a nivel personal tanto de las horas de trabajo en la planta como de realización de la presente memoria. Se ha considerado un precio de 8 €/hora.

Actividad	Duración (h)
Búsqueda y estudio bibliográfico	50
Desplazamientos	50 aprox.
Trabajo en planta	550
Estudio y tratamiento de datos	80
Confección de la memoria	70
TOTAL	800 horas = 6.400€

Tabla 12.2. Coste del proyecto a nivel personal.



Conclusiones

La escasez de agua es uno de los problemas más críticos de la humanidad debido a que los recursos hídricos mundiales son limitados, están mal distribuidos y deben responder a múltiples solicitudes. En consecuencia es imprescindible gestionar de forma sostenible los suministros hidrológicos del planeta. En la actualidad está en auge la desalación de agua de mar, mediante osmosis inversa, como una eficaz alternativa para obtener agua potable de una forma fiable y segura. Asimismo, estos procesos generan un rechazo de salmuera, generalmente vertido al mar, suponiendo un problema medioambiental, por lo que se dedican numerosos esfuerzos en investigación de nuevas tecnologías de reutilización de estas salmueras. Un claro ejemplo de esto, es el intento de implementar eficazmente estos rechazos en la industria cloro-álcali. Sin embargo, los rechazos de osmosis inversa contienen un elevado número de impurezas que impiden utilizar esta salmuera directamente, por lo que es imprescindible incorporar una o varias etapas que permitan purificar el agua al igual que aumentar su concentración de sales.

La primera etapa de este proyecto fue identificar que técnicas son las adecuadas para poder reutilizar el rechazo de osmosis inversa en la industria cloro-álcali con electrolisis por membrana. Para ello, se realizó un análisis de la salmuera obtenida con la requerida por la industria y se concluyó que se necesitaría una etapa de purificación mediante nanofiltración y una etapa de concentración mediante electrodiálisis. Con el fin de corroborar que ambas tecnologías obtienen resultados satisfactorios, se decidió realizar pruebas experimentales con plantas piloto utilizando el vertido de rechazo de la desaladora de El Prat de Llobregat, Barcelona.

La planta piloto de nanofiltración operó en un rango de 8 a 20 bares de presión. Como era de esperar, el rechazo de los iones polivalentes es superior al de los monovalentes (una de las características de la tecnología) por lo que la concentración de sal no disminuye excesivamente. Asimismo, al estar cargada la membrana negativamente, los sulfatos son los elementos más rechazados por éstas. La presión óptima de trabajo se estableció en 20 bares ya que, en el rango de presiones estudiado, se obtuvieron los rechazos más elevados y el consumo mínimo ($3,3 \text{ kWh/m}^3$ que podría ser reducido mediante recuperadores de presión). De todas formas, el rechazo obtenido a 20 bares obtuvo concentraciones muy alejadas de las requeridas por la celda de electrolisis de membrana. Sin embargo, la nanofiltración se puede considerar un pretratamiento de purificación eficaz que puede ser combinado con otras tecnologías.



La planta piloto de electrodiálisis trabajó con intensidades de corriente de 0,3 a 0,6 kA/m². Como se suponía, debido a la selectividad de las membranas para el transporte de iones monovalentes, el factor de concentración de estos iones es superior al de los polivalentes (excepto níquel y cobre que, entre pHs 4 y 7, forman iones monovalentes con los cloruros). Aunque, en el experimento con mayor intensidad no se obtuvo el mayor factor de concentración de sales, la intensidad de corriente óptima de trabajo se estableció en 0,6 kA/m² debido a que los factores de concentración también dependen de la temperatura de la salmuera que se está concentrando. Igual que en el caso de la nanofiltración, se necesitaría un tratamiento de purificación adicional además de una pequeña adición de cloruro sódico con el fin de cumplir los requisitos de la electrolisis por membrana.

Para finalizar los experimentos, se decidió experimentar con ambas tecnologías a la vez, es decir, concentrar mediante la electrodiálisis la salmuera de osmosis inversa nanofiltrada. Aunque los resultados no fueron muy concluyentes debido al mal estado de las membranas, se pudo observar una menor precipitación de iones en el electrodo lo que se tradujo en trabajar con voltajes inferiores y menor número de limpiezas.

La salmuera requerida por los procesos de electrolisis con membrana requiere un alto nivel de pureza y una máxima concentración de cloruro sódico. Pese a que, con los métodos de pretratamiento experimentados, no hemos alcanzado estos estándares es importante mencionar que la nanofiltración y la electrodiálisis no han de ser excluidos ya que siempre se podría incorporar una pequeña adición de sal que saturara la salmuera y un tercer tratamiento de purificación como, por ejemplo, la precipitación y/o resinas de intercambio iónico. Además, la combinación de ambas tecnologías, es una forma ecológica y sostenible de reaprovechar los rechazos de salmuera generados por la osmosis inversa protegiendo, de esta forma, el ecosistema.



Agradecimientos

A José Luis Cortina, por permitirme participar en este proyecto.

A Sandra Casas, por todo. Por su apoyo constante, por sus sugerencias, por su implicación, por su amabilidad, etc.

A mis compañeros de planta, Marina Rubio, Pau Barrado y Neus Gasulla, por haber compartido estos meses de proyecto conmigo.

A mi familia y amigos, que siempre me dieron su apoyo y confiaron en mí.

A todos, gracias.



Bibliografía

- Aladjem, C. “Propuesta de proyecto de tesis”, Servicio de Publicaciones UPC. Barcelona, Junio 2007.
- Aquatec (2010) “Method for treatment and purification of seawater to recover high purity sodium chloride for industrial usage” Patent WO2010/135561A2.
- Asociación Española de Desalación y Reutilización (AEDyR). Desalación AEDyR 2009. Dossier de las jornadas de desalación celebradas del 1 al 5 de junio y del 15 al 19 de junio de 2009 a Madrid.
- Badia Guitart, J; La salinització de la conca del Cardener-Llobregat al Bages, Butlletí de la Institució Catalana de la Història Natural, 2001.
- Baker R.W. (2004) “Membrane Technology and Applications” Second Edition. John Wiley & Sons Ltd.
- Blancke W. (2006) UNITA DI RICERCA ELETTROLISI ROSIGNANO. “Production of NaCl concentrated brine from seawater for chlor-alkali membrane electrolysis: 4 months exploitation of an Asahi Glass micro pilot cell” SOLVAY
- Blancke W. (2007) UNITA DI RICERCA ELETTROLISI ROSIGNANO. “Production of NaCl concentrated brine from seawater for chlor-alkali membrane electrolysis: exploitation of saturated super purified seawater in a chlor-alkali micro pilot cell “ SOLVAY
- Bowen W.R., Welfoot J.S; Modelling the performance of membrane nanofiltration—critical assessment and model, development, Chem. Eng. Sci. 57, p1121–1137, 2002.
- Calvo L; Planta piloto de electrodiálisis para la concentración de salmueras procedentes de desalinización. Proyecto Final de Carrera dirigido por J.L. Cortina, 2009.
- Canaragua (2010) “Brine reuse” Sostaqua Project. Results obtained in line 1D of the project [en línea, consulta 5 de diciembre de 2011]. Disponible en: <<http://www.sostaqua.com/publications/publications.php?act=1&task=11>>.



- Dameris, M; Climate Change and Atmospheric Chemistry: How Will the Stratospheric Ozone Layer Develop? *Angewandte Chemie International Edition*, 49: 8092–8102. doi: 10.1002/anie.201001643, 2010.
- Davis T.A., Grebenyuk V.D. y Grebenyuk O. *Membrane Technology in the Chemical Industry*. 2a Edición. WILEY-VCH, 2006, p. 259-280.
- Dow Water Solutions; FILMTEC Reverse Osmosis Membranes, Technical Manual [en línea, consulta 2 de octubre de 2011]. Disponible en: <http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0344/0901b80380344689.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/609-00071.pdf&fromPage=GetDoc>
- Euro Chlor; Información múltiple del cloro [en línea, consulta 23 de septiembre de 2011]. Disponible en: <<http://www.eurochlor.org>>
- Fariñas, M. Ósmosis Inversa. “Fundamentos, tecnología y aplicaciones”. McGrawHill, 1999, capítulo 2.
- Fidaleo M. y Moresl M. Optimal strategy to model the electro-dialytic recovery of a strong electrolyte. *Journal of Membrane Science* 260, 2005, p. 90-111.
- Gourbe, M; Evaluación de la reutilización de residuos salinos en la industria cloroálcali. Proyecto Final de Carrera dirigido por J.L. Ochando, 2007.
- Hayashi Y, Fukui S., Nakamura Y. (2000) “Method of and apparatus for producing potable water and salt” US Patent 6.030.530
- Hilal N, Al-Zoubi H, Mohammad A.W., Darwish N.A (2005) “Nanofiltration of highly concentrated salt solutions up to seawater salinity” *Desalination* 184, pp. 315–326.
- Hilal, N; Al – Zoubi, H; Darwish, N.A; Mohammad, A.W; Abu Arabi, M. A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy. *Desalination*, 2004, vol. 170, p. 281 – 308.
- Hirayama K., Hanada F., Sata T. y Mizutani Y. Analysis of properties of advanced ion-exchange membranes: Neosepta® CIMS and ACS-2. *Seven Symposium on Salt*, Vol. II, 1993, p. 53-58.



- IPCC, 2007: Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático [Equipo de redacción principal: Pachauri, R.K. y Reisinger, A. (directores de la publicación)]. IPCC, Ginebra, Suiza, 104 págs.
- IPPC Integrated Pollution Prevention and Control (2001), "Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing industry". PONER REF CRUZADA
- Kim D.H. (2011) "A review of desalting process techniques and economic analysis of the recovery of salts from retentates" Desalination doi:10.1016/j.desal.2010.12.041.
- Madaeni, S.S; Kazemi, V. Treatment of saturated brine in chlor – alkali process using membranes. Separation and Purification Technology, 2007, vol. 61, p. 72 – 78.
- Medina, J. A. Desalación de aguas salobres y de mar. Ósmosis inversa. Madrid: Mundi – Prensa, 1999. ISBN 84-7114-849-8.
- Mericq J-P., Laborie S., Cabassud C. (2010) "Vacuum membrane distillation of seawater reverse osmosis brines" Water Research 44, pp. 5260 -5273
- Morcillo, G; Diseño y construcción de una planta piloto de nanofiltración para la purificación de salmueras. Proyecto Final de Carrera dirigido por J. L. Cortina, 2009.
- Ochoa, J. R; Electrosíntesis y Electrodiálisis: Fundamentos, aplicaciones tecnológicas y tendencias, Madrid: 1996, a p136 - p144, b p76.
- Pereira S., Peinemann K-V. (2006) "Membrane Technology in the Chemical Industry" 2nd Edition. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany pp. 274-280.
- Ravizki A, Nadav N (2007) "Salt production by the evaporation of SWD-RO brine in Elliat. A success story" Desalination 205, pp. 374-379
- Rubio, M; Zarza D. Congreso Nacional del Medio Ambiente. Cumbre del desarrollo sostenible. Madrid, diciembre de 2006.
- Solvay Ibérica; El Cloro, cómo se fabrica el cloro [en línea, consulta: 23 de septiembre de 2011]. Disponible en: <<http://www.solvayiberica.es>>



- Solvay Martorell; Procesos de fabricación [en línea, consulta: 24 de septiembre de 2011]. Disponible en: <<http://www.solvaymartorell.com>>
- SOLVAY S.A., Documentos internos Martorell, Historia de la Fábrica y Procesos de Fabricación, Barcelona, 2007.
- Stainforth, D.A; Aina, T; Christensen, C; y otros; Uncertainty in predictions of the climate response to rising levels of greenhouse gases, *Nature* 433 (7024): 403-406, doi:10.1038/nature03301, ISSN 0028-0836, 2005.
- Strathmann H. Ion-exchange membrane separation process. Ed. Elsevier, 2004, p. 51-53, 72-73, 80-81.
- Tanaka Y. A computer simulation of ion exchange membrane electro dialysis for concentration of seawater. *Membrane Water Treatment* 1, 2010, p. 13-37.
- Tanaka Y., Ehara R., Itoi S., Goto T. (2003) "Ion-exchange membrane electro dialytic salt production using brine discharged from a reverse osmosis seawater desalination plant" *Journal of Membrane Science* 222, pp. 71-86.
- UNESCO; Water, a shared responsibility. The United Nations World Water Development Report 2., 2010.
- University of South Carolina Research Foundation (2006) "Zero Discharge Seawater Desalination: Integrating the Production of Freshwater, Salt, Magnesium and Bromine" Desalination and Water Purification Research and Development Program.
- Van der Bruggen B. , Koninckx A., Vandecasteele C. (2004) "Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electro dialysis and nanofiltration" *Water Research* 38, pp. 1347–1353.
- Van der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C. (2003). "Reuse, Treatment, and Discharge of the Concentrate of Pressure-Driven Membrane Processes " *Environmental Science and Technology* 37, no.17. pp. 3733–3738.
- Vörösmarty, C. J; Green, P; Salisburyand, J; Lammers, R. B; Global Water Resources: Vulnerability from Climate Change and Population Growth, 2000.
- Yacubowicz, H; Yacubowicz, J; Nanofiltration: properties and uses. *Filtration + Separation*, vol. 42, num 7, 2005. p. 16 – 21.

