

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author

Doctorado de Ingeniería de Proyectos:
Medioambiente, Seguridad, Calidad y Comunicación



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE
CATALUNYA
BARCELONATECH

Producción de salmuera saturada a partir de rechazo de desaladora o residuo de actividad minera

Autor: Carlos Aladjem Talvy
Director: Lázaro V. Cremades Oliver

Departament de Projectes d'Enginyeria
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona (ETSEIB)
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

Barcelona, enero de 2011



Doctorado de Ingeniería de Proyectos:
Medioambiente, Seguridad, Calidad y Comunicación



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE
CATALUNYA
BARCELONATECH

Producción de salmuera saturada a partir de rechazo de desaladora o residuo de actividad minera

ANEXO I: APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA DEL CLORO-SOSA
ANEXO II: DEFINICIÓN Y DIMENSIONAMIENTO DE LA PLANTA PILOTO DE ED
ANEXO III: CONSTRUCCIÓN Y PUESTA EN MARCHA DE LA PLANTA PILOTO DE ED
ANEXO IV: MODELOS TEÓRICOS DE MODELIZACIÓN DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN
ANEXO V: IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO. ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD Y LA SENSIBILIDAD
ANEXO VI: EXPLOTACIÓN PLANTA PILOTO DE ED
ANEXO VII: EJECUCIÓN DEL MODELO. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

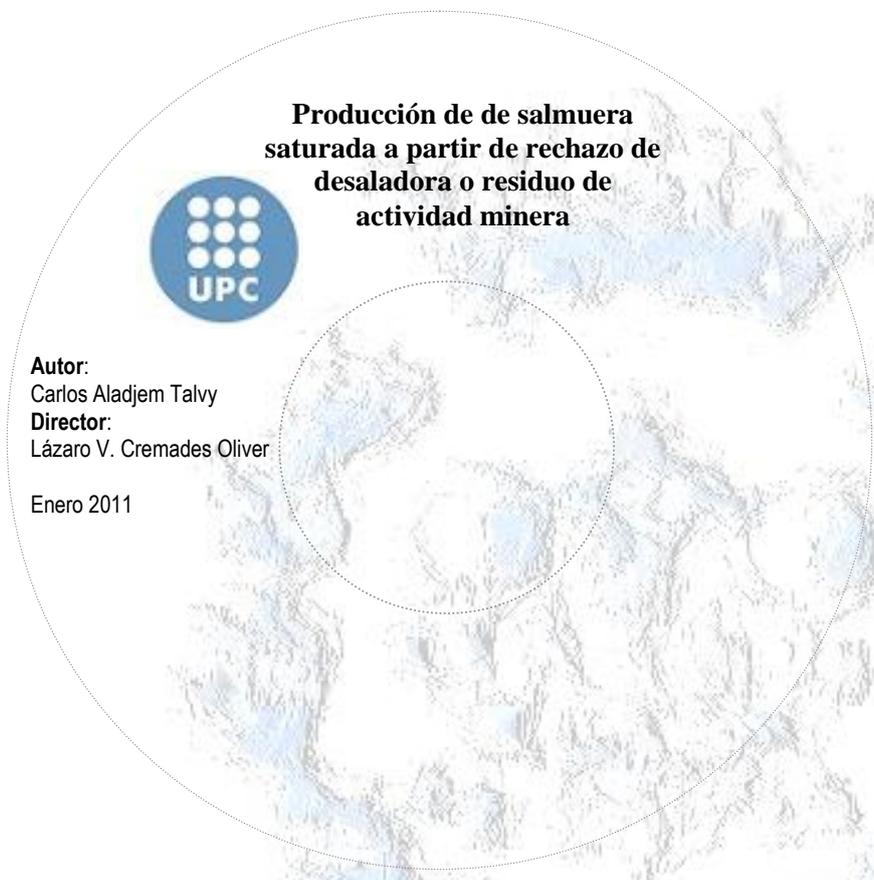
Autor: Carlos Aladjem Talvy
Director: Lázaro V. Cremades Oliver

Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



Etiqueta de la carpeta

Etiquetas dels CD's



SUMARIO

GLOSARIO

1	DEFINICIÓN DE LA TESIS	7
1.1	Introducción.....	7
1.2	Justificación.....	10
1.3	Objetivos	13
1.3.1	Objetivos generales.....	13
1.3.2	Objetivos específicos.....	13
1.4	Alcance.....	14
2	REQUERIMIENTOS DE CALIDAD DE SALMUERA PARA USO EN UNA ELECTRÓLISIS DE PRODUCCIÓN DE Cl_2-$NaOH$	15
3	CARACTERIZACIÓN DE FUENTES POSIBLES DE SALMUERA EN EL AREA GEOGRÁFICA DE BARCELONA	19
3.1	Salmueras de industrias mineras	19
3.2	Agua de mar.....	23
3.2.1	Generalidades	23
3.2.2	Análisis.....	24
3.3	Residuos de plantas de desalación	26
4	INTRODUCCIÓN A LOS PROCESOS DE CONCENTRACIÓN DE SALMUERAS	31
4.1	Destilación múltiple-etapa flash (MSF).....	32
4.2	Destilación múltiple efecto (MED)	33
4.3	Sistemas solares de desalinización con plantas MSF y MED.....	34
4.4	Procesos de membranas.....	38
4.4.1	Ósmosis inversa	39
4.4.1.1	Fenómeno de ósmosis y ósmosis inversa.....	39
4.4.1.2	Tipo de membranas	41
4.4.1.3	Componentes básicos de una planta de ósmosis inversa.....	44
4.4.2	Electrodialisis.....	50
4.5	Comparación de técnicas	51
5	ELECTRODIÁLISIS EN LA CONCENTRACIÓN DE SALMUERAS	53

5.1	Introducción	53
5.2	Fundamentos teóricos de la electrodiálisis	55
5.2.1	Stack de membranas	58
5.2.2	Membranas de intercambio iónico.....	61
5.2.3	Espaciadores.....	63
5.2.4	Electrodos.....	64
5.2.5	Principios electroquímicos de la electrólisis	66
5.2.5.1	Transferencia de masa	66
5.2.5.2	Voltaje del stack	73
5.2.5.3	Polarización por concentración. Disociación del agua.....	74
5.2.5.4	Intensidad de corriente límite	75
5.2.6	Ensuciamiento de las membranas: fouling y scaling	76
6	MODELO DE CONCENTRACIÓN DE SALMUERA EN EL CASO DE ESTUDIO	79
6.1	Hipótesis de partida	79
6.2	Volumen de control.....	80
6.3	Ecuaciones del modelo	81
6.3.1	Balance de masa.....	81
6.3.2	Voltaje del stack	86
6.4	Consumo energético	88
7	DESCRIPCIÓN PLANTA EXPERIMENTAL DE CONCENTRACIÓN DE SALMUERA	91
7.1	Stack de membranas.....	92
7.2	Circuitos	94
7.2.1	Circuito de alimentación.....	95
7.2.2	Circuito de concentrado	96
8	ENSAYOS PRELIMINARES DE CONCENTRACIÓN DE SALMUERA	99
8.1	Primer ensayo de concentración.....	99
8.2	Experimento preliminar de obtención de máxima concentración	103
8.3	Experimentos preliminares de optimización de consumo energético.....	109
8.4	Experimentos preliminares para medir la migración de agua	115
8.4.1	Experimento 04/11/09	117
8.4.2	Experimento 17/11/09	117

9	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CONCENTRACIÓN DE SALMUERA EN CONDICIONES DE OPERACIÓN REALES	123
9.1	Experimento de concentración en condiciones reales nº 1.....	123
9.2	Experimento de concentración en condiciones reales nº 2.....	130
10	VALIDACIÓN DEL MODELO TEÓRICO	137
10.1	Experimento de concentración nº 1	138
10.2	Experimento de concentración nº 2	140
11	IMPACTO AMBIENTAL	143
12	CONCLUSIONES	147
12.1	Conclusiones sobre el funcionamiento de la electrodiálisis	147
12.2	Conclusiones sobre el modelo teórico de la electrodiálisis	148
12.3	Ventajas competitivas de la Electrodiálisis para concentración de salmuera rechazo de OI frente a sistemas alternativos de concentración.....	149
12.4	Propuestas de continuidad	150
13	BIBLIOGRAFÍA	151
ANEXO I	APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA DEL CLORO-SOSA	
ANEXO II	DEFINICIÓN Y DIMENSIONAMIENTO DE LA PLANTA PILOTO DE ED	
ANEXO III	CONSTRUCCIÓN Y PUESTA EN MARCHA DE LA PLANTA PILOTO DE ED	
ANEXO IV	MODELOS TEÓRICOS DE MODELIZACIÓN DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN	
ANEXO V	IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO. ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD Y LA SENSIBILIDAD	
ANEXO VI	EXPLOTACIÓN PLANTA PILOTO DE ED	
ANEXO VII	EJECUCIÓN DEL MODELO. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	

GLOSARIO

En la tesis se hace referencia a abreviaturas o siglas para sintetizarlo al máximo. A continuación se reseñan dichas abreviaturas.

Agbar	Sociedad General de Aguas de Barcelona (Grupo Agbar).
AGC	Asahi Glass Co
CC	Corriente Continua
CENIT	Consortios Estratégicos Nacionales en Investigación Técnica
CIP	Cleaning-in-place
CV	Evaporación por vacío
DSA	Ánodo Dimensionalmente Estable
ED	Electrodiálisis
EDR	Reverse Electrodiálisis o Electrodiálisis Inversa
ETSEIB	Escola Tècnica Superior d' Enginyers Industrials de Barcelona
ICP	Inductively Coupled Plasma. Espectrómetro de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente
MIA	Membrana de Intercambio Aniónico
MIC	Membrana de Intercambio Catiónico
MSF	Destilación Súbita Multietapa
MED	Destilación Multiefecto
NF	Nanofiltración
OI o RO	Ósmosis Inversa
PSS	Partículas y Sólidos en Suspensión
PVC	Poli-Cloruro de Vinilo

Sostaqua	Proyecto con SOLVAY, Agbar y UPC que tiene como objetivo mejorar el ciclo sostenible del agua
UE-M	Unidad de Electrólisis para la producción de Cl ₂ -NaOH mediante tecnología de membrana
UF	Ultrafiltración
UPC	Universitat Politècnica de Catalunya.

1 DEFINICIÓN DE LA TESIS

1.1 Introducción

Uno de los problemas más importantes en países con clima típicamente mediterráneo como España, es resolver el problema de la escasez de agua para el consumo humano. Actualmente, se plantea la necesidad de recurrir a recursos no naturales como la desalación que permite garantizar el suministro de caudales constantes con una alta calidad independientemente de la climatología frente a otras opciones como son los trasvases entre ríos, que generan tensiones geo-políticas y dependencias de recursos naturales entre regiones.

En general, podemos definir la desalación como el proceso de separación de las sales disueltas del agua del mar o de las aguas salobres para hacerlas potables o útiles para otras finalidades. El proceso de desalación se conoce desde la antigüedad. Actualmente, el desarrollo tecnológico alcanzado permite la producción a gran escala del agua dulce.



Figura 1.1 Esquema general de desalación

Según el grado de concentración de Sólidos Disueltos Totales (SDT) presentes en el agua, podremos distinguir entre:

- Agua dulce: <1 g/L de SDT

- Agua salobre: 1 a 5 g/L de SDT
- Agua de mar: 30 a 40 g/L de SDT
- Salmuera: >40 g/L de SDT.

El agua del mar Mediterráneo presenta un contenido de sales entre 36 y 40 g/L, de las cuales el 85% corresponden a cloruro sódico y el resto mayoritariamente a sales de calcio y magnesio.

Los aspectos ambientales de la desalación han sido relativamente poco estudiados hasta el momento. Tradicionalmente se ha considerado que los beneficios (el propio hecho de poder disponer de nuevos recursos hidráulicos) superan a los inconvenientes. Sin embargo, el grado creciente de conciencia medioambiental ha despertado el interés de los sectores implicados. Aspectos como la utilización intensiva de energía, los vertidos de salmueras o de los propios productos químicos utilizados en los procesos, provocan preocupación ambiental en la sociedad.

El residuo de las desaladoras, la salmuera, muy concentrada en sales, presenta diferencias también de pH y temperatura respecto del agua original y contiene productos químicos como biocidas, anti-incrustantes, anti-espumantes y metales pesados, que son vertidos al mar.

En el ciclo auto sostenible del Agua Agbar incorpora la desalación como una fuente de agua más que aporta caudales de agua a la red de abastecimiento y que está integrada con los demás recursos naturales existentes en la zona (recursos superficiales y recursos subterráneos).

En la Figura A.1 se muestra el ciclo urbano del agua convencional. De los ríos y acuíferos el agua se toma el agua necesaria para el consumo urbano y para las industrias que posteriormente es tratada y finalmente enviada al medio natural receptor. Las actividades que se llevan a cabo dentro del este ciclo (potabilización, distribución, colección, drenaje y después depuración) requieren una gran cantidad de energía. Esto añadido a la problemática actual en cuanto a la escasez y sobre

explotación de los recursos hídricos y los aspectos negativos para la salud y medio ambiente hace necesario la optimización de dicho ciclo.

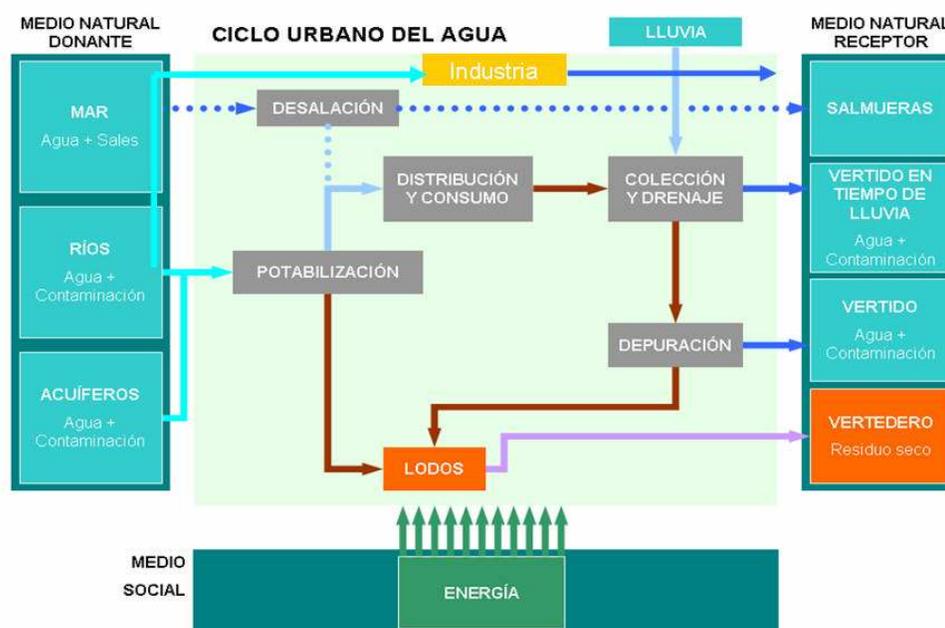


Figura 1.2 Esquema del ciclo urbano del agua convencional [Sostaqua, 2007]

El ciclo urbano del agua autosostenible significa la reutilización del residuo salino (desalación y/o industria minera). La aplicación más importante de las soluciones salinas de cloruro sódico es la electrólisis de sal que produce estequiométricamente cloro (Cl_2), sosa cáustica ($NaOH$) e hidrógeno (H_2). Como cifras globales, por cada 1,9 t de cloruro sódico se obtiene 1 t de cloro, 1,13 t de sosa cáustica y 315 m³ de hidrógeno. El cloro es un producto fundamental en el tratamiento del agua tanto en su forma de cloro gas como de hipoclorito sódico en disolución líquida, sin olvidar otras aplicaciones de la industria química de base como por ejemplo el proceso de cloración del etileno para la producción de PVC. La sosa cáustica diluida al 50% se utiliza ampliamente en la industria del papel, aluminio, textil, detergencia y el tratamiento de aguas. El hidrógeno es un gas muy valioso por su utilidad como combustible “limpio” o en diversas aplicaciones industriales y farmacéuticas.

Los métodos de electrólisis han variado significativamente en los últimos años, desde las células de mercurio hasta las actuales células de membrana a partir de polímeros perfluorosulfónicos que no

utilizan ningún material contaminante en la separación de los productos electrolíticos, pero que requieren una mayor calidad de salmuera de alimentación.

Esta tesis pretende explorar la valorización de residuo salino procedente de rechazo de desalación en un proceso electrolítico basado en la tecnología de membrana (UE-M).

1.2 Justificación

Como solución a la problemática existente del agua en España nace el proyecto "Desarrollos Tecnológicos para el Ciclo Urbano del Agua Autosostenible" SOSTAQUA, siendo el primer proyecto del sector del agua que ha sido seleccionado por el CDTI (Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial) durante la segunda convocatoria del concurso CENIT, uno de los principales instrumentos del Estado Español que financia grandes proyectos de investigación industrial. El proyecto SOSTAQUA, liderado por Aguas de Barcelona y que se lleva a cabo desde el año 2007 hasta 2010, elabora un análisis de la sostenibilidad de los procesos del agua de abastecimiento urbano desde cuatro direcciones complementarias: Agua, Residuo, Energía y Salud y Medio Ambiente, tal y como se muestra en la Figura 1.3.

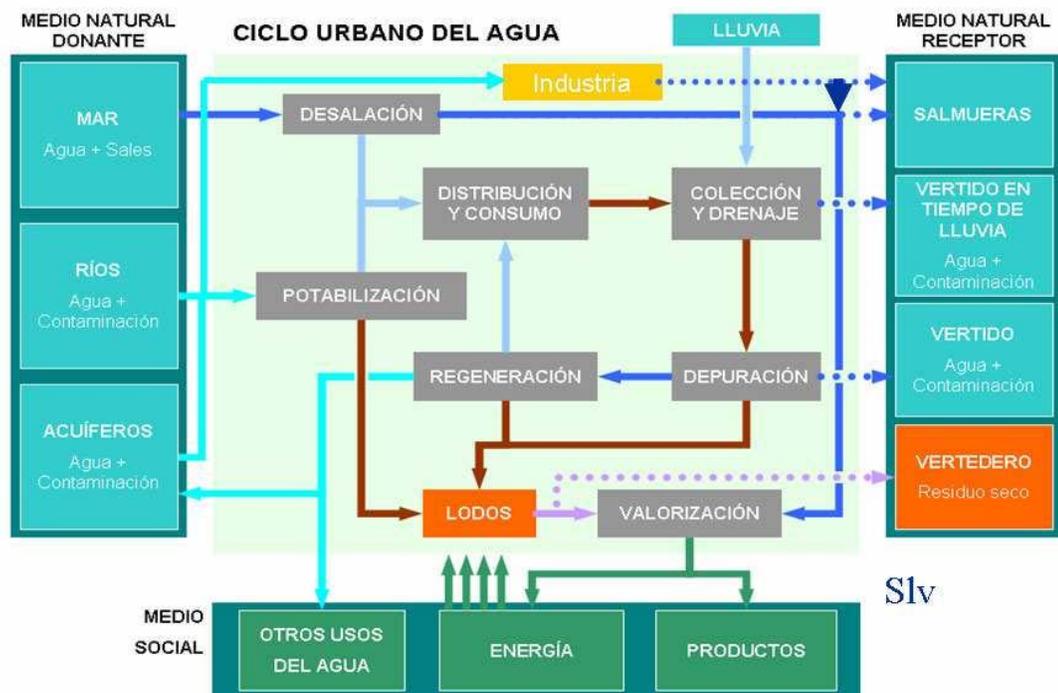


Figura 1.3 Ciclo urbano del agua autosostenible [Sostaqua, 2007]

En el proyecto SOSTAQUA participa una agrupación de 16 empresas de distintas disciplinas abarcando desde el sector servicios a ingenierías y fabricantes. Todos ellos con reconocida actividad en I+D: Aguas de Barcelona, Clabsa, Emuasa, Labaqua, Canaragua, Degrémont, Dow, Ciments Molins, Solvay, Sener, CRIC Remosa, Sineria, Enviros, Auma y STC.

Para alcanzar el objetivo de auto sostenibilidad se llevan a cabo desarrollos tecnológicos que permitan una mayor disponibilidad de recursos hídricos, una menor producción e impacto ambiental de los residuos, todo ello con una menor demanda energética y una mayor protección de los aspectos sanitarios y medioambientales [Strathmann, 2004]. Para ello, se plantean soluciones tecnológicas desde diferentes enfoques: agua, residuos, energía, salud y medio ambiente; desarrollando 10 actividades para lograr alcanzar los objetivos marcados.

En la Tabla 1.1 se muestran las diferentes actividades que abarca el proyecto SOSTAQUA.

VECTOR	OBJETIVO	ACTIVIDAD
AGUA	INCREMENTO DE LA EFICIENCIA DE LA DESALINIZACIÓN	1. DESALINIZACIÓN: NUEVOS PRETRATAMIENTOS, ELIMINACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA, CONTROL DEL FOULING, REUTILIZACIÓN Y/O ELIMINACIÓN DEL RECHAZO
	VALORIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL	2. NUEVOS TRATAMIENTOS AVANZADOS EN DEPURACIÓN Y REGENERACIÓN. INERTIZACIÓN BIOLÓGICA
	VALORIZACIÓN DE LAS AGUAS PLUVIALES COMO RECURSO HÍDRICO	3. VALORIZACIÓN DE AGUAS PLUVIALES
	INCREMENTO EN LA EFICIENCIA EN LA GESTIÓN	4. EXPLOTACIÓN INTEGRAL OPTIMIZADA DE LOS RECURSOS HIDRICOS EN TIEMPO REAL
RESIDUOS	VALORIZACIÓN, MINIMIZACIÓN E INERTIZACIÓN DE FANGOS Y LODOS	5. MAXIMIZACIÓN DE LA VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE LA MATERIA ORGÁNICA DE LOS LODOS DE DEPURADORA 6. MINIMIZACIÓN, INTERTIZACIÓN Y VALORACIÓN ÚLTIMA DE LOS FANGOS Y LODOS
	VALORIZACIÓN – MINIMIZACIÓN DE SALMUERAS Y RESIDUOS SALINOS	7. VALORIZACIÓN Y MINIMIZACIÓN DE SALMUERAS Y OTROS RESIDUOS SALINOS
ENERGÍA	AUTOSUFICIENCIA ENERGÉTICA DE DEPURADORAS	8. AUTOSUFICIENCIA ENERGÉTICA DE DEPURADORAS. VALORIZACIÓN DEL BIOGÁS Y DEL CO ₂
	AUMENTO DE LA SOSTENIBILIDAD ENERGÉTICA	9. EFICIENCIA ENERGÉTICA. ENERGIAS RENOVABLES Y ACUMULACIÓN DE ENERGÍA
SALUD Y MEDIO AMBIENTE	PROTECCIÓN DE LA SALUD Y EL MEDIO AMBIENTE	10. EVALUACIÓN Y CONTROL DE RIESGOS Y BENEFICIOS SANITARIO – AMBIENTALES

Tabla 1.1 Actividades del proyecto SOSTAQUA [Sostaqua, 2007]

La presente tesis se enmarca en la línea 7A del proyecto de investigación SOSTAQUA.

La coordinación de la línea 7A corre a cargo de la empresa Solvay con la colaboración del departamento de Ingeniería Química de la ETSEIB - Universitat Politècnica de Catalunya (UPC).



La línea 7 y por tanto esta tesis doctoral encuentran su justificación en la incertidumbre sobre el impacto ambiental de la salmuera producida por una planta desaladora, en un momento en el que se

prevé la proliferación de la capacidad de desalación el país. Por ello se plantea la posibilidad de aprovechamiento de residuo salino en un proceso industrial.

Finalmente cabe mencionar que tras el arranque de la desalinizadora del Llobregat de ATLL, Barcelona tiene capacidad para abastecerse en un 30% por agua de desalación. Como orden de magnitud la planta producirá residuo salino 10 veces superior al necesario para alimentar la planta de electrolisis de Solvay en Martorell que es la mayor del país.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivos generales

Como consecuencia tanto de la actividad de desalación como de la explotación minera para la extracción de potasa, en la comarca del Bages se generan aguas residuales con alto contenido salino que no son valorizadas en la actualidad. El objetivo general perseguido por esta tesis es el estudio de la posible reutilización de este vertido de salmuera por parte de la industria electroquímica.

1.3.2 Objetivos específicos

La salmuera rechazo de desaladora presenta una concentración de 70 g NaCl/kg, en el caso de residuo de actividad minera se alcanzan los 120 g NaCl/kg, todavía lejos de la concentración de saturación (250 g/kg) necesaria para el proceso electrolítico de membrana.

Los objetivos específicos de esta tesis son:

- El 1º objetivo realizar una revisión del estado del arte de las tecnologías de acondicionamiento de salmueras en la industria cloro-álcali con énfasis en lo que respecta a sistemas de concentración.
- El 2º objetivo es obtener una base de datos suficientemente fiable que permita evaluar la calidad del residuo salino de desalación y de actividad minera para su valorización en las celdas electrolíticas de membrana.
- El 3º objetivo consiste en el diseño del sistema más eficiente para concentrar el residuo salino producido por una planta de desalación para poder ser utilizado en una planta de electrolisis con celdas de membranas. El estudio se basará en la tecnología de la Electrodiálisis y estudiará su viabilidad a escala industrial.

1.4 Alcance

El presente trabajo empieza por caracterizar las fuentes disponibles de residuo salino en la comarca de Barcelona. Posteriormente esta tesis ha estudiado de manera teórica y experimental el sistema más eficiente para concentrar la salmuera.

- Para la caracterización de las salmueras hemos tenido el apoyo del laboratorio del complejo petroquímico de Solvin en Martorell.
- Para las pruebas experimentales de concentración tuvimos el apoyo de la Unita Di Recerca Elettrolisi situada en la planta de Solvay Chimica en Rosignano Italia quien nos ayudó a diseñar nuestra planta piloto para probar la eficiencia del sistema de Electrodiálisis para la concentración de salmuera rechazo de desaladora.

Esta tesis no ha abordado el estudio de los sistemas de depuración de la salmuera para hacerla apta a un proceso electrolítico de producción de Cl_2 y NaOH , ya que dicho estudio forma parte de otra tesis se está llevando a cabo en el Departamento de Ingeniería Química de la UPC.

2 REQUERIMIENTOS DE CALIDAD DE SALMUERA PARA USO EN UNA ELECTRÓLISIS DE PRODUCCIÓN DE Cl₂-NaOH

El usuario principal de salmuera en la industria química son las plantas electrolíticas de producción de Cl₂-NaOH. Por otro lado, las directivas europeas promovidas por la organización Eurochlor, prevén que la totalidad de las plantas de electrolisis en Europa en 2020 funcionen con la tecnología de membranas que es más exigente en cuanto a la calidad de salmuera de alimentación. Por tanto, para esta tesis se plantea como especificación de referencia de la salmuera más exigente que es la necesaria para alimentar una electrolisis con celdas de membrana.

El primer requisito es que la salmuera de alimentación esté saturada en NaCl para que el proceso de producción de Cl₂, NaOH e H₂ sea eficiente y minimizar el consumo de electricidad por tonelada de Cl₂-NaOH-H₂ producidas. Con respecto al nivel admisible de impurezas, se debe tener en cuenta que el proceso de concentración comporta el incremento de sustancias que dañan la membrana. De hecho, el proceso de producción de cloro y sosa por membrana es muy sensible a todos aquellos elementos que puedan colmatar la membrana o destruirla.

[2] OPERATING CONDITION OF THE MEMBRANE

1. SPECIFICATION of FEED BRINE

Acidification with HCl		No		Yes	
Current density	kA/m ²	5 or less	Between 5 and 6	5 or less	Between 5 and 6
Ca + Mg	ppb as Ca	20 or less	20 or less	20 or less	20 or less
SO ₄	g/l	between 5 and 8			
ClO ₃	g/l	15 or less	15 or less	15 or less	15 or less
Sr	SiO ₂ 15 ppm or less	ppb	20 or less	20 or less	20 or less
	SiO ₂ 5 ppm or less	ppb	60 or less	60 or less	60 or less
	SiO ₂ 1 ppm or less	ppb	100 or less	100 or less	100 or less
SiO ₂	ppm	15 or less	15 or less	10 or less	5 or less
I	ppm	0.50 or less	0.50 or less	0.20 or less	0.20 or less
Ba	ppm	1.0 or less	0.50 or less	0.50 or less	0.10 or less
Al	ppm	0.10 or less	0.10 or less	0.10 or less	0.10 or less
Fe	ppm	1.0 or less	1.0 or less	1.0 or less	1.0 or less
Ni	ppb	10 or less	10 or less	10 or less	10 or less
Mn	ppb	50 or less	50 or less	50 or less	50 or less
Cr	ppm	1.0 or less	1.0 or less	1.0 or less	1.0 or less
Cu	ppb	10 or less	10 or less	10 or less	10 or less
Hg	ppm	10 or less	10 or less	10 or less	10 or less
F	ppm	0.50 or less	0.50 or less	0.50 or less	0.50 or less
Other Heavy Metals	ppm as Pb	0.10 or less	0.10 or less	0.10 or less	0.10 or less
Insoluble	ppm	0.50 or less	0.50 or less	0.50 or less	0.50 or less
Total Organics	ppm	10 or less	10 or less	10 or less	10 or less

Tabla 2.1 Especificaciones para la membrana Asahi Glass Flemion 8020

Los límites establecidos para ciertos componentes dependen de la densidad de corriente utilizada y del fabricante; los efectos de estos sobre el proceso o las membranas se detallan a continuación.

Table 2
Brine Impurities That Effect Performance of Nafion® Membrane

Impurities	Typical Limits ≤ 4 kA/m ²	Typical Limits > 4 kA/m ²	Physical Effects	Performance Effects	Typical Control
Calcium	<30 ppb Combined Ca and Mg	<20 ppb Combined Ca and Mg	Precipitates in membrane.	May reduce CE to 80%.	Ion exchange treatment.
Magnesium	See Calcium	See Ca	Precipitates in membrane.	Increases voltage.	Flocculation and settling in Primary Brine Treatment, filtration in Secondary Treatment, and Ion Exchange Treatment.
Strontium	<500 ppb	<400 ppb	Precipitates in membrane.	Less severe than Ca.	Ion exchange treatment (Sr may break through resin beds sooner than Ca and Mg).
Barium	<1 ppm	<500 ppb	Precipitates in membrane.	Less severe than Ca and Sr.	Settling in Primary Brine Treatment and some Ion Exchange resins will remove Barium.
Sodium Sulfate	<10 gpl as Na ₂ SO ₄	8 gpl as Na ₂ SO ₄ ⁽¹⁾	Diffuses through membrane; some precipitates in membrane.	Concentrations in excess of 10 gpl can cause CE decline.	Barium or calcium precipitation or brine purge.
Iodine	<1 ppm	<200 ppb	Is oxidized to iodate in the anolyte, and to periodate if it enters the membrane. At higher concentrations, sodium paraperiodate will precipitate damaging the membrane. At lower concentrations Iodine may precipitate with alkaline earth cations.	Reduces CE to 80- 85%. Less severe CE reduction.	Methods for removing iodine from brine are not known. Purging can provide some reduction.
Aluminum Silica	Al<100 ppb SiO ₂ <10 ppm	Al<100 ppb SiO ₂ <8 ppm	Under acidic conditions aluminum will dissolve and combine with silicates and precipitate in membrane.	May reduce CE to 90-93%.	Careful settling in Primary Brine Treatment and subsequent filtration helps control clays.
Iron	Fe<1 ppm	Fe<1 ppm	Iron oxide forms in anolyte, collects on anode and membrane surfaces, and can cause anode side blinding.	May increase voltage and reduce CE below 90%.	Limit in salt supply; sodium ferrocyanate (YPS) is common anti-caking agent.
Sodium Chlorate	<20 gpl	<20 gpl	Interferes with NaCl measurement.	Increases chlorates in caustic.	Purge, or destroy in recirculation loop.

⁽¹⁾ A lower limit of 4g/L after achieving steady state of operations is recommended to reduce the synergistic effects of barium and iodide.

Tabla 2.2 Especificaciones y efecto de las impurezas sobre la membrana Nafion®

Será necesaria una purificación exhaustiva previa para reducir la concentración de aquellos compuestos que superen el límite establecido para el buen funcionamiento del proceso electrolítico de membranas. Así, cada salmuera deberá ser tratada para eliminar los componentes que puedan dañar las membranas según sus especificaciones (ver Tabla 2.1).

Como veremos a continuación, el presente doctorado confirma la tesis de que la calidad del rechazo de desaladora se acerca más que el residuo del salmueroducto a la especificación de las células electrolíticas de membrana.

3 CARACTERIZACIÓN DE FUENTES POSIBLES DE SALMUERA EN EL AREA GEOGRÁFICA DE BARCELONA

Este capítulo tiene por objeto caracterizar las fuentes alternativas de la comarca de Barcelona que se podrían aprovechar en un proceso de electrólisis mediante membrana.

Diferenciaremos los análisis que se encuentra en la literatura y los que vienen de laboratorios SOLVAY en Rosignano (ITALIA) y de la fábrica de Martorell.

3.1 Salmueras de industrias mineras

La extracción de potasa en la explotación minera de Suria y Sallent, produce gran cantidad de residuos salinos, que son depositados en escombreras. Parte de estos residuos salinos son aprovechados y valorizados por SOLVAY, para obtener sal industrial, necesaria para su proceso electrolítico.

Estos depósitos son los residuos sólidos que se producen de la flotación del material en la industria minera de producción de potasa. Estos residuos están formados básicamente por cloruro sódico con un pequeño porcentaje de cloruro potásico, cloruro de magnesio y restos insolubles. El lixiviado que generan estas escombreras antes de 1989 iba a parar al río Llobregat lo que hacía aumentar la salinidad de ríos y acuíferos.

A partir de 1989, la construcción del colector de salmuera de la cuenca del río Llobregat ha supuesto una gran mejora para la calidad del agua de la zona y del suministro a Barcelona. Este colector recoge el vertido salino de las minas del Bages y filtraciones salinas de diferentes orígenes,

entre ellas las filtraciones de las escombreras, transportando así un caudal de unos 150 l/s de salmuera al mar Mediterráneo.

El colector consta de dos conducciones (Figura 3.1), una de ellas transcurre por la zona del río Cardener, con una longitud de 38 km capta las salmueras residuales de escorrentía y de la minería de Cardona y Suria. La conducción de la zona del río Llobregat tiene una longitud de 23 km y capta las de Balsareny y Sallent. Ambas conducciones confluyen en Castellgalí en una única tubería que transporta la salmuera hasta Sant Boi de Llobregat, donde recoge los vertidos de la fábrica de Solvay-Martorell, y finalmente es enviada a través de emisario al mar. El colector funciona por gravedad (exceptuando los bombeos internos de las minas para llenar sus balsas de regulación del efluente) y su presión se regula mediante arquetas o torres de rotura de carga distribuidas a lo largo de su recorrido.

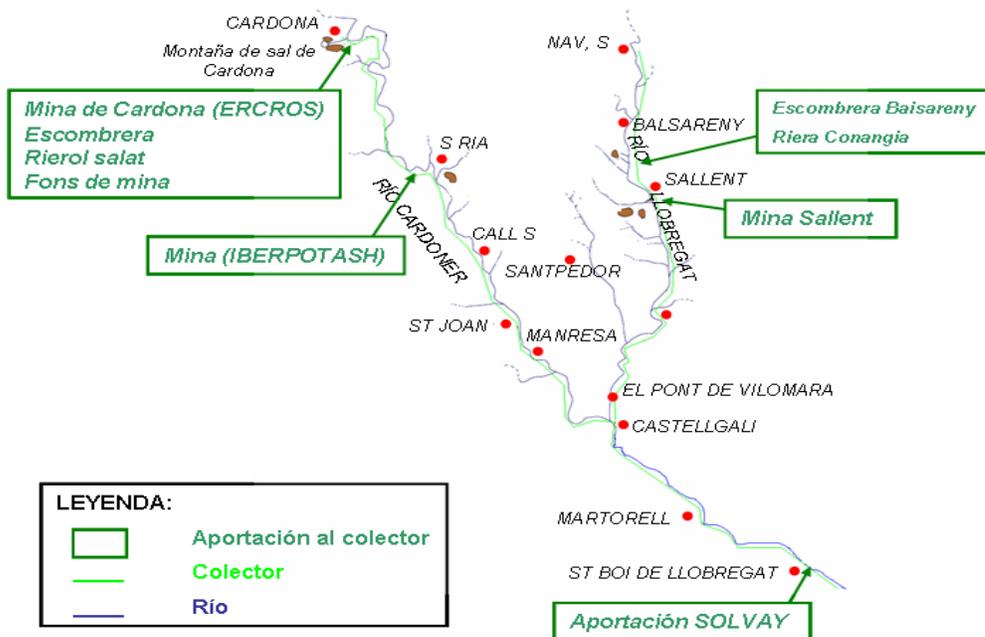


Figura 3.1 Esquema del Colector de Llobregat.

Debido a la composición del suelo, rico en carnalita y halita y a la industria minera de la zona, la salmuera que se transporta por el colector tiene una elevada concentración de cloruro sódico, cloruro de magnesio, cloruro de potasio y sulfatos.

A continuación se muestran sus principales componentes donde se observa que la composición de la salmuera del colector es variable ya que presenta un fuerte componente estacional.

	Maximo	Mediana	Minimo
Alcalinitat (g CaCO ₃ /L)	0,15	0,13	0,11
Conductivitat (S/cm)	0,44	0,36	0,06
pH	7,89	7,20	6,44
Terbolesa (NTU)	1800,00	122,54	1,00
Bromuros (g/L)	0,38	0,30	0,24
Calcio (g/L)	1,00	0,84	0,69
Magnesio (g/L)	7,00	5,20	3,50
Cloruros (g/L)	180,00	123,00	90,00
Potasio (g/L)	24,00	18,00	10,00
Sodio (g/L)	80,00	57,00	22,00
Sulfatos (g/L)	6,50	5,70	4,70
Caudal (L/s)	119,50	103,30	95,00

Tabla 3.1 Composición del agua del colector a su paso por Sant Boi de Llobregat. [Sostaqua, 2007]

De hecho, gran parte del caudal y de la carga proviene de las minas de potasa del Bages (77% del volumen y un 67% de las toneladas aportadas en el 2005) y que se mantienen más o menos estables a lo largo del año. Aunque otra parte proviene de las escorrentías del agua de lluvia y de las infiltraciones de las minas que dependen mayoritariamente de la época del año y de la solubilidad del terreno. Además, se presentan máximos puntuales debido a averías en la industria minera o mínimos debido a roturas o saturación del colector (Figura 3.2).

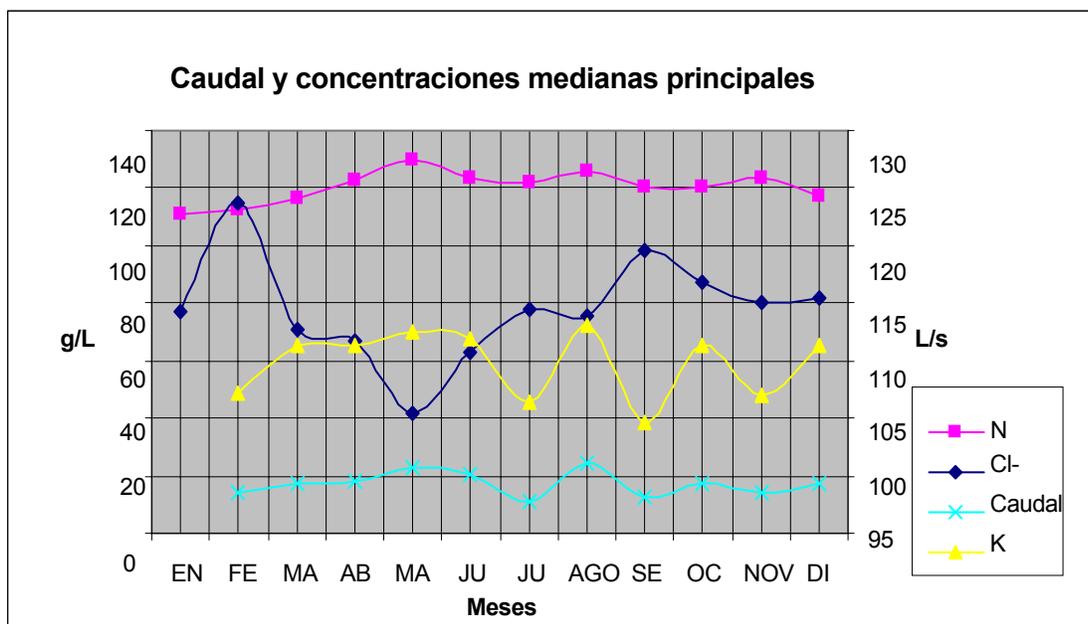


Figura 3.2 Evolución mensual de las concentraciones de los principales elementos del colector en Sant Joan Despí (Datos AGBAR 2005-2006)

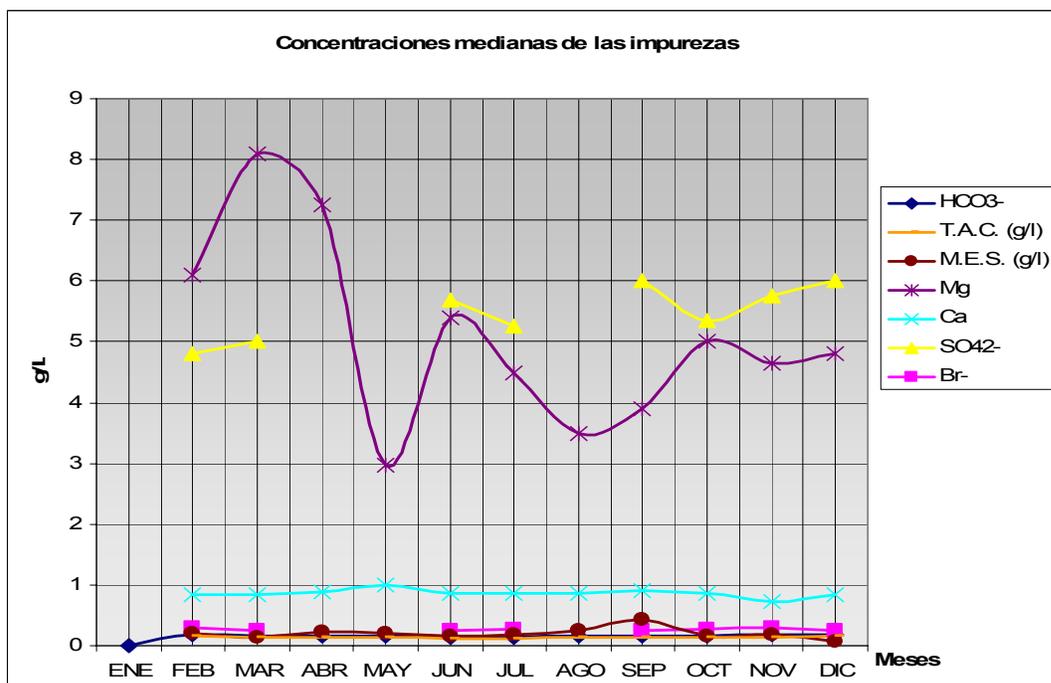


Figura 3.3 Evolución mensual de las concentraciones de las impurezas del colector (TAC: Grado Alcalimétrico Completo ; MES: Materia En Suspensión)en Sant Joan Despí (Datos AGBAR 2005-2006)

Como conclusión de los análisis realizados sobre salmueras del colector, se destaca en la Figura 3.4 que las impurezas mayoritarias durante el año son principalmente el potasio, el magnesio, el calcio y los sulfatos. Además como veremos a continuación estas impurezas se encuentran en un nivel mucho mayor que en el caso del agua de mar.

3.2 Agua de mar

3.2.1 Generalidades

El agua de mar es una disolución acuosa de muy diversas sales. Hasta los 2/3 de los elementos químicos naturales están presentes en el agua de mar, aunque la mayoría sólo como trazas. Seis componentes (Figura 3.4), todos ellos iones, suponen más del 99% de la composición de solutos.

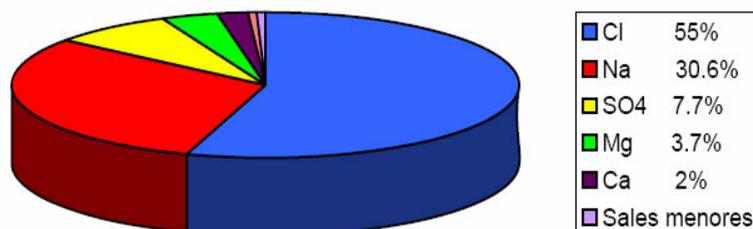


Figura 3.4 Composición del agua del mar [Floor, 2006]

El agua de mar, independientemente de su origen, contiene siempre los mismos tipos de sal en las mismas proporciones. La diferencia de salinidad entre aguas de orígenes diferentes se debe al agua dulce que se evapora o se agrega de los ríos y de la lluvia, así como del hielo y el deshielo.

La Figura 3.5 muestra como la salinidad de los océanos cambia levemente de 32 g/kg (3,2 %) a 40 g/kg (4,0 %). La salinidad más baja se encuentra en los mares fríos, especialmente durante el verano por el deshielo. La más alta está en zonas desérticas donde llueve muy poco y hay gran evaporación. El Mar Rojo localizado en una región desértica y además completamente cerrado,

presenta la máxima concentración en salinidad (40 g/kg) mientras que el Mar Mediterráneo sigue como el segundo mar cerrado (35-38 g/kg).

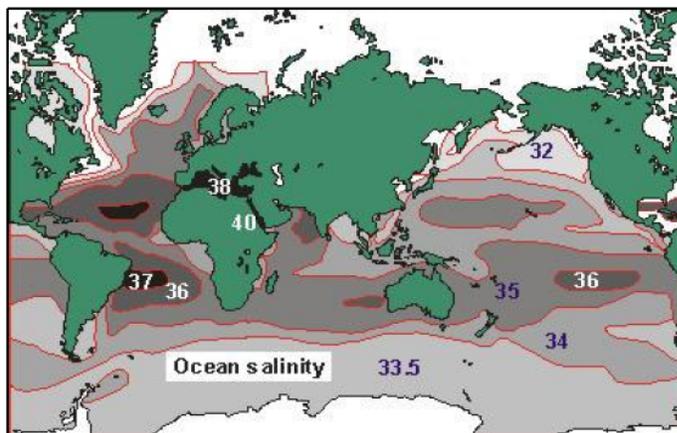


Figura 3.5 Mapa de la salinidad de los océanos. [Floor, 2006]

3.2.2 Análisis

Disponemos de resultados del laboratorio de investigación de SOLVAY Italia situado en Rosignano donde se ha realizado un estudio del proceso de electrólisis de membrana alimentado con agua de mar ultrafiltrada (segunda columna de la Tabla 3.2) y concentrada mediante una planta piloto de concentración por electrodiálisis.

Ponemos en relación con la Tabla 3.2, los análisis del agua del mar Mediterráneo, en Martorell y Rosignano, con los valores encontrados en la literatura. Se destaca que el agua de mar analizada en Solvay Martorell proveniente de la costa barcelonesa está más concentrada en sales.

	Literatura	Mediterráneo análisis Rosignano (g/kg)	Agua de mar después de una UF (g/kg)	Mediterráneo análisis Martorell (g/kg)
	[Floor, 1996]	[Blancke, 2006]		
Aniones				
Cl ⁻	19,345	18,98	13	21,66
SO ₄ ²⁻	2,701	2,65	1,31	3,35
Br ⁻	0,066	0,06	0,03	
Cationes				
Na ⁺	10,752	10,75	7,3	13,95
Mg ⁺⁺	1,295	1,29	0,70	1,55
Ca ⁺⁺	0,416	0,42	0,25	0,43
Sr ⁺⁺	0,013	0,01	0,02	
K ⁺	0,392	0,39	0,25	0,48
PSS		34,55	22,86	

Tabla 3.2 Concentración de los iones típicos (PSS: Partículas y Sólidos en Suspensión) en el agua del mediterráneo y después de una ultrafiltración.

Cabe mencionar que en los resultados de Rosignano la ultrafiltración se precede de una dilución lo que explica el margen entre las concentraciones del agua del mar y el ultrafiltrado.

De la Tabla 3.2 se observa que aunque el cloruro sódico es la sal más abundante en el agua de mar, su concentración no es suficiente para ser utilizada directamente en una celda de membrana. Por lo tanto, será necesario un paso previo de concentración hasta niveles próximos a la saturación para aumentar la eficacia del proceso de electrólisis.

Además, se debe tener en cuenta que el agua de mar llevará un alto contenido de materia orgánica disuelta, y que tiene varios elementos traza que deben ser controlados en la etapa de concentración para evitar que sobrepasen los límites establecidos o que se produzca la precipitación en la celda. Por eso hay que tratarlas (según las especificaciones de las fabricantes de membranas), a través el

purificación primaria (precipitación y eliminación de Ca, Mg) y a continuación con la purificación secundaria (resinas de intercambio iónico específicas para eliminar Ca, Mg, Sr, Ni, Al).

3.3 Residuos de plantas de desalación

Existen tres procesos básicos por los que actualmente se desala el agua del mar: por destilación multiefecto (MED), multifase flash (MSF) y por ósmosis inversa (RO). Esta última es la tecnología más utilizada en los últimos años en la zona Mediterránea debido a que consume menos energía, es más rápida y obtiene una buena calidad del agua en relación a las concentraciones de partida. El impacto que tienen todos estos procesos en el medio marino es parecido y resulta principalmente del vertido de las aguas residuales altamente concentradas en sal, aunque también existe cierto impacto derivado del proceso de captación de aguas y la adición de agentes químicos en los pretratamientos del agua de mar.

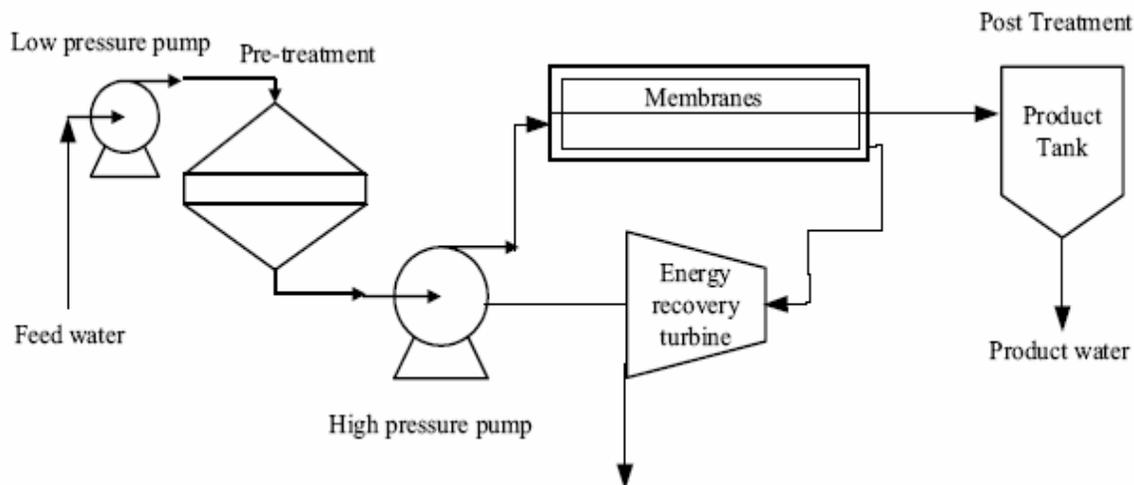


Figura 3.6 Esquema de una planta de desalación de agua de mar mediante ósmosis inversa.

En el proceso de ósmosis inversa, el agua salina presurizada es separada de las sales disueltas mediante el paso a través de una membrana permeable, sin embargo el agua debe de ser pretratada para evitar daños en la membrana. El pretratamiento consiste en una etapa de

cloración con cloro gas o hipoclorito sódico para desinfectar el agua y prevenir el crecimiento biológico que pueda causar fouling en las membranas; seguidamente se añaden floculantes, normalmente sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$ o sales férricas como $FeCl_3$ o $Fe_2(SO_4)_3$, para evitar la aglomeración de las materias coloidales y se ajusta el pH con ácido sulfúrico.

A continuación se añaden los agentes antiescalantes (polímeros) para evitar la precipitación de sales en la membrana y se pasa a la etapa de dechloración donde se añade bisulfito sódico para eliminar el cloro residual libre que podría corroer las membranas.

A 20km de Martorell se encuentra la desaladora de Ósmosis Inversa del Llobregat que abastece agua a la ciudad de Barcelona. Los vertidos resultantes de la desalinización tienen un contenido mayor en sales que las aguas marinas captadas, presentan diferencias de temperatura, de alcalinidad y contienen las sustancias químicas utilizadas durante los procesos de limpieza y en el proceso de depuración para evitar daños en las membranas de ósmosis. Se estima que los vertidos procedentes de una planta desaladora consisten fundamentalmente en un 98,5% de rechazo de agua con alto contenido salino y un 1,5% de agua de lavado de filtros y productos de limpieza [Latorre, 2004]. Los principales componentes del rechazo de la desaladora se muestran en la Tabla 3.3.

3. ANALISIS como ppm ion	Alim. Orig	Alim. Tratada	Conc. Rech.	Prod. Esperado
Calcio	673.9	673.9	1224.6	0.8
Magnesio	1037.8	1037.8	1885.9	1.3
Sodio	13427.8	13427.8	24362.7	63.0
Potasio	366.2	366.2	663.9	2.4
Estroncio	7.0	7.0	12.7	0.0
Cloruros	22821.8	22821.8	41411.9	100.5
Sulfatos	3085.7	3085.7	5606.9	4.3
Bicarbonatos	272.0	272.0	493.5	1.3
Carbonatos	3.3	3.5	6.4	0.0
Fluoruros	1.0	1.0	1.8	0.0
Silice	3.1	3.1	5.6	0.0
Boro	4.1	4.1	7.0	0.5
CO2 libre	2.5	2.4	4.9	2.4
Total como ion	41703.7	41704.0	75682.9	174.2
Total como meq/l	712.6	712.6	1293.3	2.9
EC uS/cm	54439.9	54440.0	92297.6	338.4
CO2 EC uS/cm	1.8	1.7	2.5	1.7
pH	7.9	7.9	8.0	6.0
Indice Langelier	1.3	1.4	2.0	-5.7
Indice StiffDavis	0.3	0.4	0.9	-5.5

Tabla 3.3 Composición de salmuera obtenida en el arranque de una planta desaladora en el Mediterráneo a 19 °C y con una conversión del 45% (tercera columna) (www.inima.es).

De la Tabla 3.3 se puede observar que todos los elementos presentan un aumento de concentración en la corriente de rechazo. La concentración del rechazo dependerá del agua de mar utilizada y de la conversión obtenida, así como de los pretratamientos que se hayan aplicado.

El rechazo de la desaladora en general tendrá bajas concentraciones de materia orgánica debido al pretratamiento con cloración para la ósmosis inversa, aunque presentará concentraciones no despreciables de hierro debido a los floculantes, polímeros por su uso como antiescalantes y Na_2SO_4 debido a la etapa de eliminación del cloro libre con bisulfito sódico entre otros. Además tendrá un alto contenido en sales, dependiendo de ratio de recuperación "recovery factor" y su pH dependerá de las soluciones de limpieza utilizadas, que suelen ser en una primera etapa ácidas y después básicas.

En general, para un ratio de recuperación estándar de 45% la concentración en sales de los residuos de una planta de desalación por ósmosis inversa se dobla aproximadamente. Pasa de 35 a 70 g/kg para la proporción de NaCl. Por tanto, se llega a una concentración superior al agua del mar, pero insuficiente para utilizarla como materia prima en la industria del cloro sin una etapa de pre-concentración.

La conclusión de este capítulo es que se descarta la posibilidad de utilizar la salmuera del colector frente a la de rechazo de desalación por problemas de estabilidad de la calidad en el caso de la salmuera del colector.

4 INTRODUCCIÓN A LOS PROCESOS DE CONCENTRACIÓN DE SALMUERAS

Los métodos existentes para la concentración de salmuera (o en su caso, para la obtención de agua potable a partir de agua de mar) van desde el sistema tradicional de evaporación natural en salina a sistemas más modernos de evaporación por destilación como el MED (ver apartado 4.2) o MSF (ver apartado 4.1) o bien sistemas electrolíticos como la electrodiálisis y mecánico como la ósmosis inversa. Aunque estos 2 últimos sistemas requieren el aporte adicional de calor o bien la adición de sal mineral para alcanzar la saturación de la salmuera:

- La evaporación solar es un método sencillo que sólo requiere la energía térmica procedente del sol para evaporar el agua concentrando las sales. Es un proceso lento que requiere una superficie importante, y depende mucho de las condiciones climáticas de cada zona. Por ello, no se contempla como un sistema universal para abastecer salmuera a nivel industrial para la industria Cloro-Álcali.

- Los sistemas de destilación MSF y MED son métodos con un alto consumo energético elevado por lo que se escogen como tecnología preferente en países en los que el combustible primario es muy económico. La presente tesis estudia la alternativa de destilación mediante aporte de energía solar.

- La ósmosis inversa es el método utilizado en la mayoría de las desaladoras instaladas en la cuenca mediterránea para potabilizar el agua (ver apartado 1.5.3.2). La aplicación en la concentración de salmuera requiere aumentar el factor de conversión, ello implica aumentar el consumo energético de la planta ya que es preciso aumentar la presión de trabajo. Además, aparece la precipitación de sales en la membrana lo cual reduce su vida útil y aumenta la necesidad de mantenimiento. Por tanto la osmosis inversa es una solución para la producción de agua potable pero energéticamente y a nivel de costes de explotación y mantenimiento para la concentración de salmuera se presenta como un método costoso.

- Cuando lo que se busca es la producción de salmuera concentrada y no importa la calidad del permeado, el sistema más adecuado es la Electrodialisis debido a su rapidez y su coste moderado respecto a la osmosis inversa. La electrodialisis se beneficia del desarrollo de la tecnología de membranas y utiliza el arrastre electroquímico para concentrar en iones monovalentes (Na, Cl) de forma selectiva respecto a los divalentes (Ca, Mg).

4.1 Destilación múltiple-etapa flash (MSF)

Se trata de una tecnología de desalinización por destilación, del nombre en inglés Multi Stage Flash (MSF). Consiste en evaporar agua para conseguir vapor que no contiene sales, el vapor se condensa posteriormente en el exterior de los tubos de la instalación. Este sistema de desalación suele funcionar con una presión por debajo de la atmosférica para reducir la temperatura de evaporación. El vacío se obtiene con bombas o eyectores, que extraen aire y gases no condensables. El agua hirviendo a la presión atmosférica en la etapa inicial, al pasar para una etapa con una presión inferior permite una evaporación súbita (cámara flash), posteriormente se condensa en los tubos.

La recuperación de calor necesario para la evaporación se obtiene gracias a la unión sucesiva de etapas en cascada a diferente presión.

La principal ventaja de este proceso es la capacidad de producción mucho superior en comparación con otras técnicas, en virtud de la cantidad de etapas conectadas en cascada sin problemas de operación. Sin embargo, el inconveniente es que su consumo específico definido por ser la energía consumida para producir 1m^3 de agua desalada es muy alto.

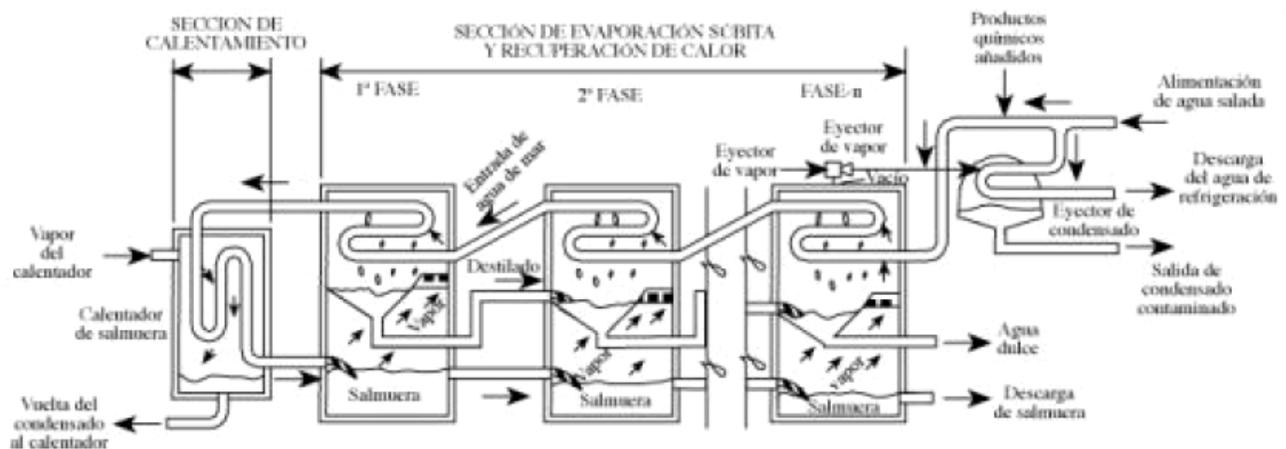


Figura 4.1 Destilación múltiple-etapas flash (<http://www.geohabitat.es/castell/pdf/fundamentos.PDF>)

Es uno de los procesos de evaporación más utilizados en el mundo, sobre todo en Oriente Medio donde pueden acceder a precios bajos de la energía primaria necesaria para calentar el volumen de agua hasta la temperatura de ebullición.

Por otro lado, en cuanto a la calidad de la salmuera producida, este sistema produce agua pura (destilada) pero la salmuera se concentra en todas las sales presentes en el agua de mar, por lo que la calidad resultante de salmuera se aleja mucho de los requisitos del proceso industrial.

4.2 Destilación múltiple efecto (MED)

En la destilación por múltiple efecto (MED- Multi-Effect Distillation) tiene el mismo principio de funcionamiento que el MSF, sin embargo, la evaporación se produce de forma natural en una cara de los tubos de un intercambiador, aprovechando el calor latente desprendido por la condensación del vapor en la otra cara del mismo. Este sistema tiene varias etapas conectadas en serie a diferentes presiones de operación, de tal forma que en cada etapa el punto de ebullición es más bajo debido a la reducción presión en cada efecto. Esto permite que el agua de alimentación tenga múltiples ebulliciones, sin necesidad de recurrir a calor adicional a partir del primer efecto. El agua

salada se transfiere luego al efecto siguiente para sufrir una evaporación y el ciclo se repite, utilizando el vapor generado en cada efecto.

La capacidad de este tipo de plantas es más reducida que las MSF (la instalación de mayor tamaño encontrada en la bibliografía no supera los 15.000 m³/día), las mayores MED están instaladas en las islas del Caribe para abastecer de agua estas zonas de gran presión turística. El número máximo de efectos conectados en serie raramente es mayor de 15.

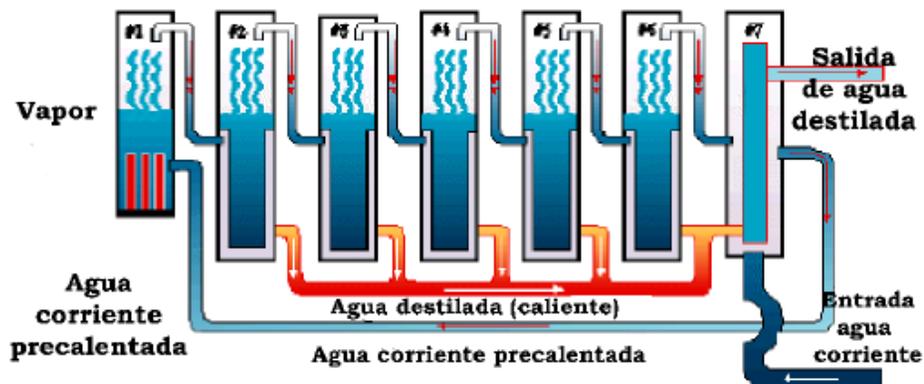


Figura 4.2 MED [NORLAND, 2004]

Este proceso tiene un mejor rendimiento global con respecto a una MSF y el consumo específico de este proceso respecto de una planta MSF con idénticas capacidades es mas bajo. Además el consumo eléctrico es menor que la MSF ya que necesita menos bombas de circulación pero como en el caso anterior existe el problema de calidad de la salmuera producida.

4.3 Sistemas solares de desalinización con plantas MSF y MED

Cada vez más con el auge de la energía renovable, se están acoplando módulos de producción de energía termosolar para suministrar la energía térmica demandada por la planta de desalación MSF o MED. Los tres elementos básicos que componen un sistema solar de desalación del tipo MED o MSF son:

- Campo de colectores solares
- Sistema de almacenamiento de energía térmica
- Planta desalinizadora MED o MSF propiamente dicha

A continuación se muestra un esquema general de cómo sería una planta de desalinización con sistema solar. Concretamente, una planta MED:

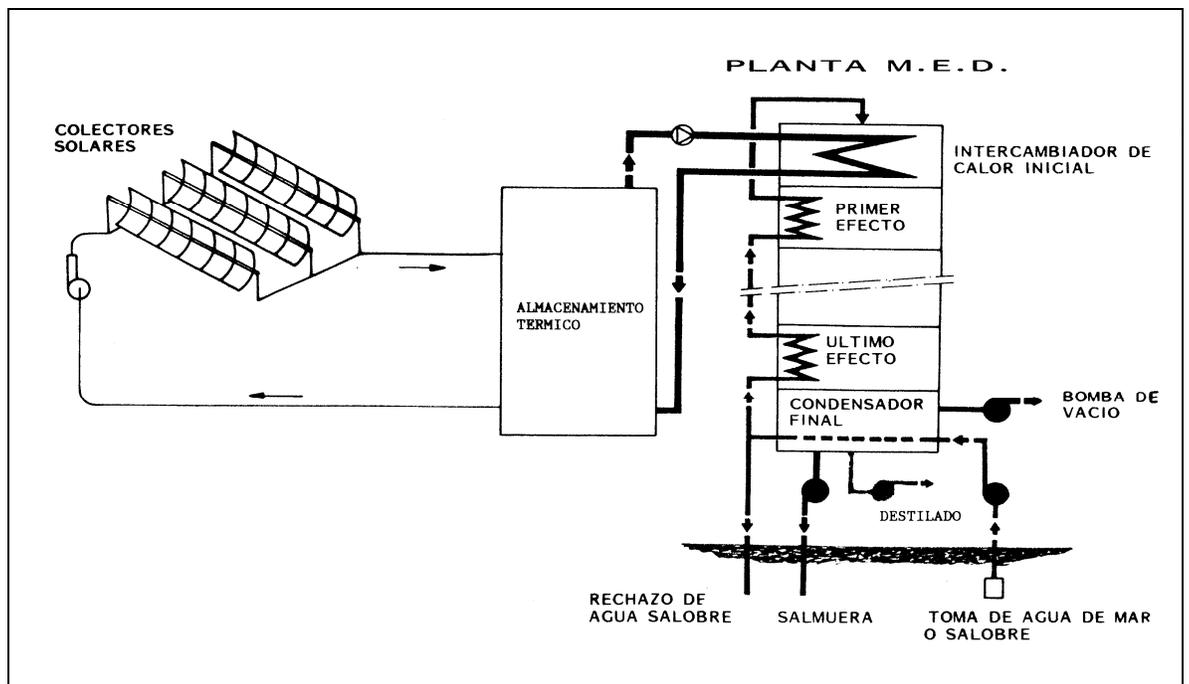


Figura 4.3 Esquema de un sistema solar MED típico

Campo de colectores solares

Los colectores solares son los encargados de transformar la radiación solar en energía térmica. Para ello se hace circular un fluido por los colectores, de modo que este fluido se calienta a medida que avanza a través de los mismos, siendo la energía solar transformada en energía térmica.

Existen diversos tipos de colectores solares que pueden utilizarse para este tipo de aplicación. Todos ellos deben de ser capaces de calentar el fluido a una temperatura de por al menos 90°C. En la figura de abajo se muestra el esquema de un colector solar parabólico típico.

Este tipo de colector consta de una superficie reflectante cilíndrico-parabólica (de ahí su nombre) que refleja, a la vez que la concentra, la radiación solar directa que incide sobre ella. Esta radiación solar reflejada es concentrada sobre el foco lineal de la parábola, en el cual se instala un tubo absorbedor por cuyo interior se hace circular al fluido que se pretende calentar. De este modo, la energía solar es transformada en energía térmica que será utilizada para hacer funcionar la planta desalinizadora.

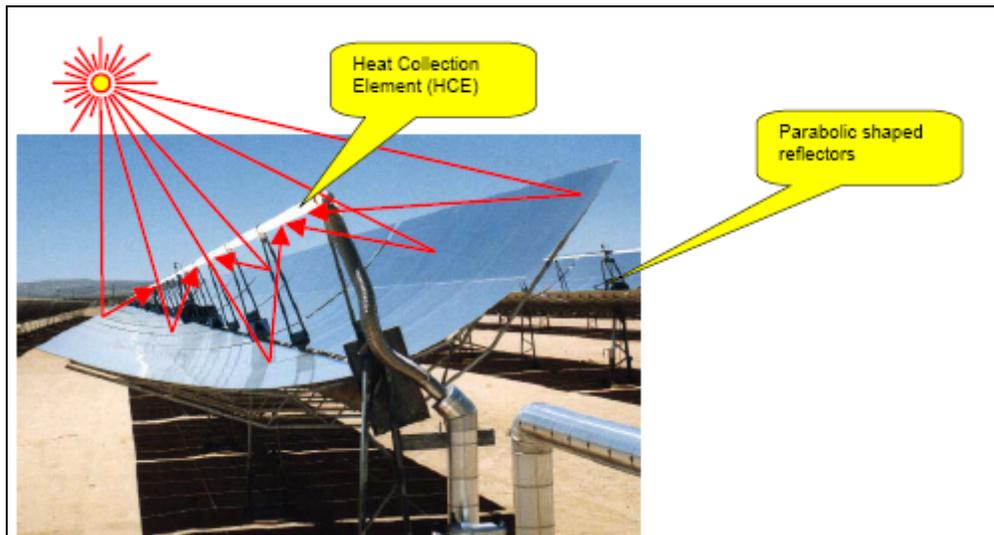


Figura 4.4 Esquema típico de colector solar parabólico

Una vez calentado, el fluido es enviado al Sistema de Almacenamiento, de donde será enviado finalmente a la planta desalinizadora, para suministrar la energía térmica requerida.

Sistema de almacenamiento

Una de las limitaciones que posee la energía solar es su discontinuidad en el tiempo. La única solución para este problema es disponer de un sistema de almacenamiento que nos permita guardar la energía térmica sobrante durante las horas de sol, para usarla en aquellos momentos en los que la radiación solar no esté disponible. Esta es la misión del sistema de almacenamiento.

La forma más sencilla de sistema de almacenamiento es la de un depósito en cuyo interior se va almacenando el fluido caliente. El depósito está convenientemente calorifugado para disminuir al máximo las pérdidas térmicas.

Otro sistema de almacenamiento es el denominado "Almacenamiento Dual", que consiste en un depósito relleno de un determinado material que actúa como medio de almacenamiento, existiendo una pequeña cantidad de fluido térmico que se usa exclusivamente para transportar la energía térmica desde el campo de colectores hasta el sistema de almacenamiento. En este caso, el medio de almacenamiento es el material que se encuentra en el interior del depósito (placas de hierro, de cerámica, etc.), mientras que el fluido que circula por los colectores actúa solo como medio caloportador.

Una ventaja adicional a la propiamente dicha del almacenamiento, es que la existencia de un sistema de almacenamiento facilita el control y la regulación del sistema solar, puesto que actúa como un amortiguador térmico que aísla la planta desalinizadora de las posibles perturbaciones que pudieran ocurrir en la temperatura de salida del fluido que circula por los colectores debido al paso de nubes o a cualquier otro efecto transitorio.

Planta desalinizadora

Es el elemento desalinizador propiamente dicho, de donde se podrá obtener por un lado, agua dulce, y por el otro, salmuera concentrada. Como ya se ha descrito, esta planta puede ser del tipo MED o

MSF, la única diferencia que esto conlleva es que las plantas MSF necesitan trabajar con temperaturas más elevadas, de por lo menos 110-120°C.

Sin embargo, la utilización de la salmuera producida por un sistema solar MSF o MED en un proceso industrial que consume un caudal constante de salmuera es todavía impensable por su alto coste de inversión.

4.4 Procesos de membranas

La tecnología de membrana se ha convertido en una parte importante de la tecnología de la separación. La fuerza principal de la tecnología de membrana es el hecho de que trabaja sin la adición de productos químicos, con un uso relativamente bajo de la energía y conducciones de proceso fáciles y bien dispuestas. La tecnología de la membrana es un término genérico para una serie de procesos de separación diferentes y muy característicos. Estos procesos son del mismo tipo porque en todos ellos se utiliza una membrana. El proceso de la separación por membrana se basa en la utilización de membranas semipermeables.

El principio es bastante simple: la membrana actúa como un filtro muy específico que dejará pasar el agua, mientras que retiene los sólidos suspendidos y otras sustancias. Hay varios métodos para permitir que las sustancias atraviesen una membrana. Ejemplos de estos métodos son la aplicación de alta presión como el caso de la osmosis inversa, o bien el mantenimiento de un gradiente de concentración en ambos lados de la membrana por introducción de una potencia eléctrica como es el caso de la electrodiálisis.

La membrana funciona como una pared de separación selectiva. Ciertas sustancias pueden atravesar la membrana, y otras quedan atrapadas en ella. Tiene un bajo coste energético comparado con otras técnicas como la evaporación. La mayor parte de la energía requerida en forma de electricidad es la necesaria para bombear los líquidos a presión elevada a través de la membrana. [Lenntech, 2008]

La presente tesis doctoral se centrará especialmente en los sistemas de osmosis inversa y electrodiálisis. Puesto que finalmente el proyecto consiste en utilizar el rechazo salino de una osmosis inversa para posteriormente aumentar su concentración mediante electrodiálisis.

4.4.1 Ósmosis inversa

El método de ósmosis inversa es en la actualidad el más utilizado para la producción de agua potable. Ha ido desplazando gradualmente el resto de procesos y hoy en día es el de mayor aplicación para agua de mar en Europa y en los países occidentales, como consecuencia del gran desarrollo tecnológico que ha sufrido en los últimos años.

Por este motivo, se procederá a profundizar en esta tecnología en los siguientes puntos:

- Fenómeno de ósmosis y ósmosis inversa
- Tipo de membranas.
- Componentes básicos de una planta de ósmosis inversa

4.4.1.1 Fenómeno de ósmosis y ósmosis inversa

El fenómeno de ósmosis es un proceso físico natural y que consiste en el paso espontáneo de un fluido de una disolución diluida a una disolución concentrada, estando ambas separadas por una membrana semipermeable (permeable al agua, pero impermeable a las sales). De esta manera se produce un movimiento de líquido desde la solución más diluida hacia a la más concentrada hasta que se consigue un equilibrio entre las dos concentraciones.

El paso del agua hacia la solución concentrada produce un aumento de volumen en esta zona, por lo tanto, un aumento del nivel del agua.

Como consecuencia de estos hechos aparece una presión hidrostática que tiende a oponerse al incremento de volumen y dificulta el paso del agua entre las dos soluciones. Cuando se consigue el equilibrio entre las dos tendencias se alcanza el equilibrio osmótico. La presión hidrostática correspondiente al equilibrio osmótico se conoce como presión osmótica.

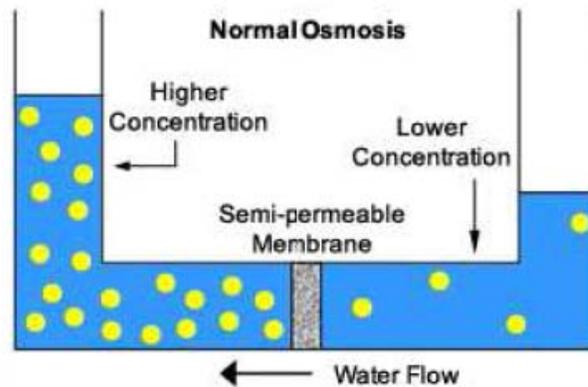


Figura 4.5 Proceso de ósmosis

Si en este sistema en equilibrio osmótico se le aplica a la solución concentrada una presión externa superior a la osmótica, el agua fluirá a través de la membrana en el sentido opuesto al descrito anteriormente, dejando una solución más concentrada en sales. Este proceso es el de ósmosis inversa y queda ilustrado en la figura siguiente:

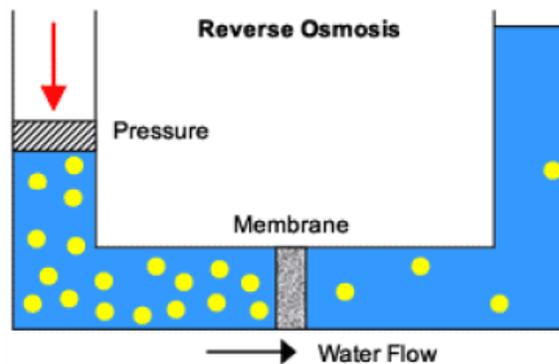


Figura 4.6 Proceso de ósmosis inversa

La altura que alcanza la solución diluida en el nuevo equilibrio es función de la presión aplicada, de las características de la membrana y de las concentraciones de las dos soluciones.

En la práctica, no es necesario vencer la presión osmótica de la solución de alimentación, sino solamente la diferencia de presión osmótica entre las soluciones concentrada y diluida. Esta presión depende del flujo de agua a través de la membrana y varía desde cero hasta un límite dado por las características de la membrana.

4.4.1.2 Tipo de membranas

El corazón de una planta desaladora de agua por ósmosis inversa son las membranas. Unas membranas ideales tendrían un rechazo de sal del 100% con grandes caudales de agua tratados, serían química y biológicamente inertes, serían insensibles al pH y a la temperatura y no sufrirían deformaciones a las elevadas presiones de trabajo requeridas en este proceso. Aunque estos requisitos no se cumplen totalmente, hoy en día los avances en la tecnología de las membranas han sido importantes y se han conseguido resultados bastante satisfactorios.

Además de la importancia de las propiedades de las membranas, también es importante la configuración con que las disponemos para conseguir la máxima superficie de contacto con el mínimo volumen y a la vez con el suficiente espacio interior para permitir el paso de las dos corrientes implicadas.

Se han probado diferentes configuraciones geométricas en la disposición de las membranas, pero las dos que más se han usado son los módulos de fibra hueca y los cartuchos en espiral.

Módulos de fibra hueca

Estos módulos están formados por un haz de millones de membranas de fibra hueca dobladas en forma de "U" y colocadas en paralelo en un tubo central. La construcción de estos módulos recuerda a la de un intercambiador de carcasa y tubos.

El agua de alimentación se introduce a presión por el tubo central, quien la reparte de manera radial y uniformemente a través de todo el haz de fibras. Cuando la alimentación entra en contacto con la superficie exterior de la fibra, donde se encuentra la capa activa, una parte de esta atraviesa la fibra - permeado- y circula por el interior vacío hasta el extremo abierto. La salmuera se desplaza de manera radial y la recoge un colector para evacuarla.

El caudal unitario por membrana es muy pequeño, pero extendida el haz de fibras se consigue un caudal global importante.

El grosor de la pared de la fibra es muy grande en relación con el diámetro (2 a 1), hecho que permite soportar altas presiones.

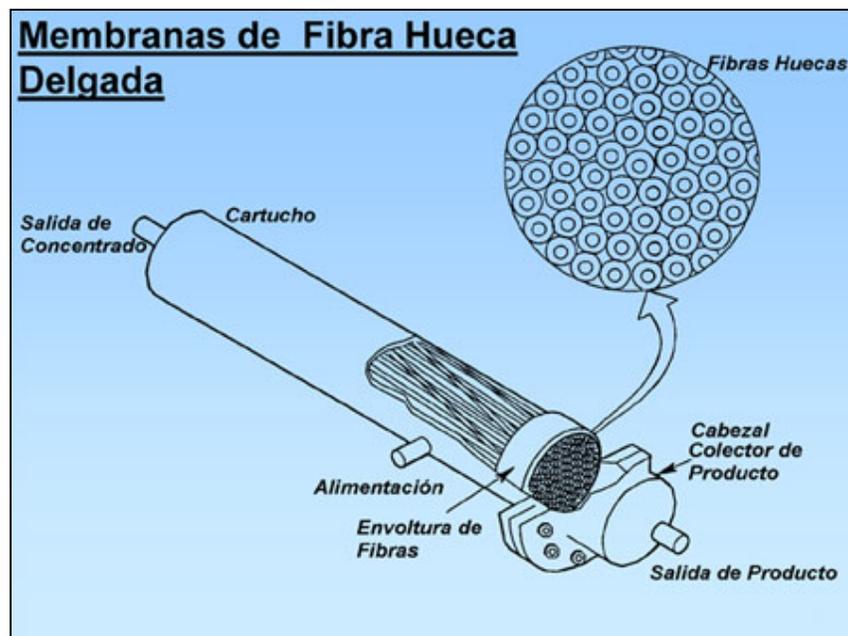


Figura 4.7 Permeador de fibra hueca

Módulos con Cartuchos en espiral

Estos módulos están formados por membranas enrolladas alrededor de un tubo con perforaciones que recoge el agua producto. Cada cartucho tiene una lámina rectangular de membrana semipermeable doblada por la mitad, tal que la capa activa quede en la cara exterior. Entre las dos mitades se coloca un tejido poroso con canales diminutos que recogen el permeado que atraviesa la membrana y lo conducen hacia el tubo central de recogida.

Sobre la capa activa de la membrana va una malla provista de canales de distribución para repartir de manera homogénea la alimentación sobre toda la superficie de la membrana. El paquete estancado formado por membrana, tejido y malla se enrolla alrededor del tubo central, dando lugar a un cilindro.

A los extremos de este cilindro se ponen dispositivos plásticos para evitar deformaciones y se recubren todo el conjunto con una capa de resina epoxi reforzada con fibra de vidrio para aportar la rigidez y la resistencia mecánicas necesarias.

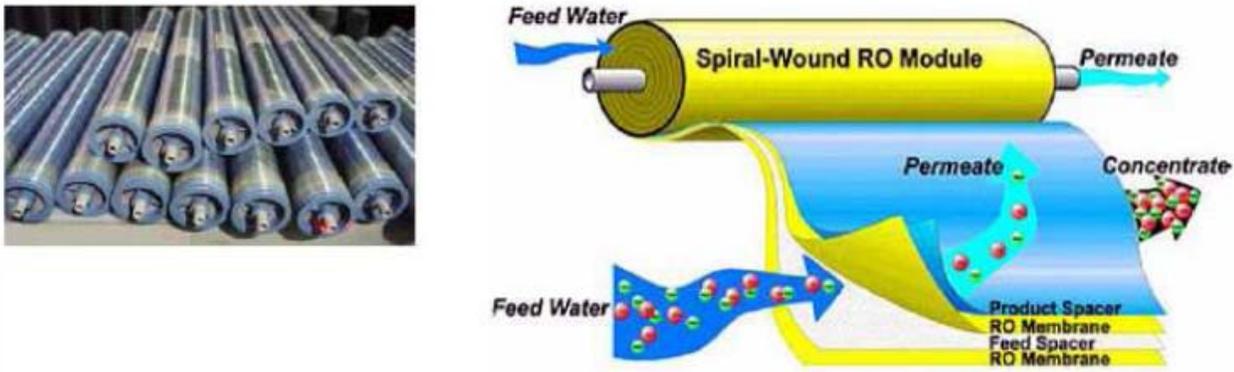


Figura 4.8 Cartucho en espiral

El agua que se quiere osmotizar entra por un extremo del módulo circulando axialmente, paralela al tubo central, conducida por la malla distribuidora. El agua pura atraviesa las paredes de la membrana y circula por todo el cartucho en espiral, a través del tejido colector de agua producto, hasta recogerse en el tubo central.

El agua de rechazo que no atraviesa la membrana continua su trayecto a través de estratos espirales, a lo largo del cartucho. Entonces se vuelve a encontrar al siguiente cartucho en el recipiente y la operación se repite. El producto de cada permeador sale del tubo recolector común y el flujo de alimentación se va concentrando conforme va pasando por los cartuchos hasta salir del permeador como salmuera.

4.4.1.3 Componentes básicos de una planta de ósmosis inversa

Una planta tipo de desalación de agua de mar por ósmosis inversa, consta fundamentalmente de las siguientes etapas y unidades de proceso:

- Captación del agua de mar
- Pretratamiento físico y químico

- Desinfección y coagulación
- Acidificación y filtración
- Decoloración y microfiltración
- Bombeo de alta presión
- Módulos de Ósmosis inversa
- Post-tratamiento

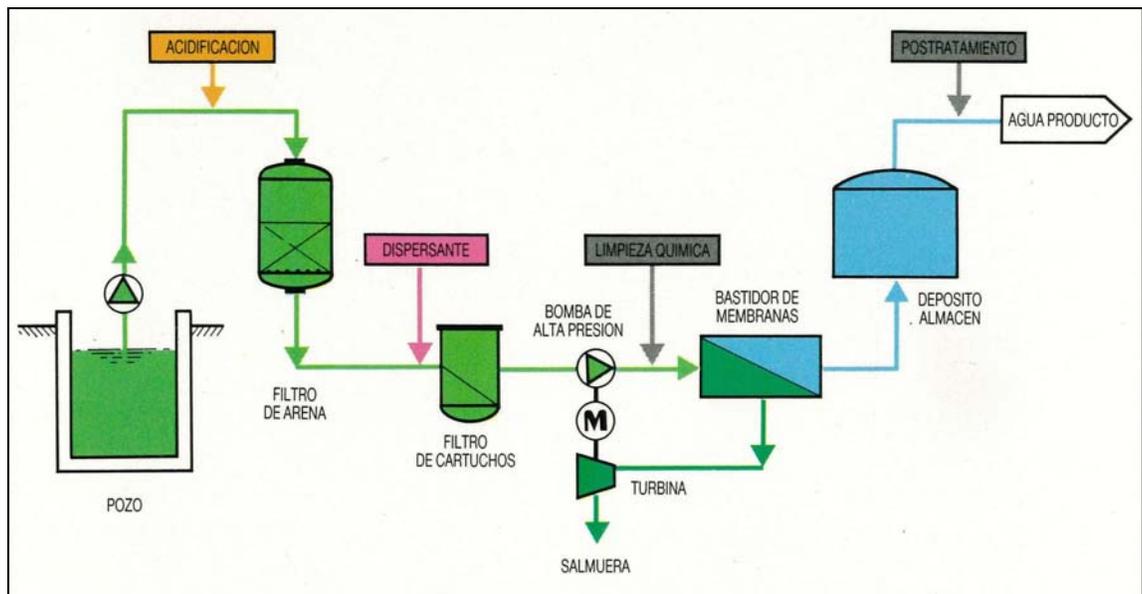


Figura 4.9 Esquema simplificado de una planta de OI para agua de mar

4.4.1.3.1 Captación de agua de mar

La localización de la toma de agua de mar es el factor que más determina el pretratamiento requerido del agua de alimentación. El agua de mar se puede captar superficialmente o mediante un pozo en la costa o a través de un emisario submarino.

El índice de ensuciamiento SDI (Silt Density Index) es más bajo y más constante cuando la toma es profunda y está alejada de la población. Además, cuando la toma es superficial la actividad biológica es alta y puede agravarse por la proximidad de residuos sólidos urbanos.

Una captación en pozo profundo o mediante emisario submarino permite procesar un agua bruta con bajos niveles de SDI y de actividad biológica, lo que redundará en una mayor vida de las membranas y una mayor utilidad de la instalación. Por tanto, siempre habrá que contemplar en primer término, este sistema de captación de agua de mar.

4.4.1.3.2 Pretratamiento

El pretratamiento del agua de mar sirve para garantizar las condiciones óptimas del agua de alimentación a los módulos de ósmosis inversa, tanto desde el punto de vista de las propiedades físicas como químicas.

En una planta de ósmosis inversa (OI) es fundamental un pretratamiento apropiado del agua bruta para conseguir una operación satisfactoria de la instalación. Un pretratamiento correcto elimina los problemas y favorece la obtención de altos rendimientos.

Generalmente, un empeoramiento del rendimiento de una planta de OI es el resultado de materias atrapadas en el módulo o sobre la membrana. Cuando esto ocurre aumenta la polarización de concentraciones en la superficie de la membrana, ya que los depósitos sobre la misma retrasan la retrodifusión de las sales hacia la solución de agua bruta. Este incremento de polarización de concentración se traduce en un incremento del paso de sales y en una disminución de la productividad.

Las materias atrapadas en la membrana, no solamente incrementan la polarización-concentración, sino que además originan un aumento de la caída de presión en el módulo, creando así un flujo irregular en el mismo.

4.4.1.3.2.1 Desinfección y coagulación

Cuando en el agua bruta de mar se detecta una actividad biológica importante debe procederse a una desinfección, siendo el método más comúnmente empleado la cloración mediante hipoclorito sódico.

Cuando hay un exceso de materias coloidales orgánicas o inorgánicas en suspensión debe realizarse un proceso de coagulación, pues estas afectan al rendimiento de las membranas. Así, el grado de pretratamiento requerido para prevenir estará en función de la cantidad de coloidales disueltas en el agua. Para la coagulación se emplean sales de hierro y coagulantes catiónicos que ofrecen ventajas frente a los coagulantes inorgánicos.

4.4.1.3.2.2 Acidificación y Filtración

Para evitar la precipitación de carbonato cálcico sobre los módulos de OI, las características del agua de mar obligan a una acidificación. Para ello se emplean normalmente el ácido sulfúrico, si bien como alternativa se puede emplear el ácido clorhídrico y también, en casos especiales, el bisulfito sódico.

El agua de mar, una vez clorada, floculada (cuando se necesite) y acidificada debe pasarse a través de filtros. Estos filtros pueden ser abiertos para las plantas de gran capacidad, o cerrados e incorporan lechos bicapa de arena antracita o lecho simplemente de arena.

4.4.1.3.2.3 Decloración y microfiltración

Las membranas de mayor uso en la ósmosis inversa de agua de mar son de poliamida, no admitiendo niveles mayores a 0,09 g/L de cloro residual u otro agente con carácter oxidante. Por eso, el agua de alimentación debe ser declorada antes de su paso por los filtros de cartucho para

prevenir la oxidación de las membranas provocada por la acción del ácido hipocloroso residual del proceso de desinfección.

La oxidación de las membranas ocasionaría un alto paso de sales. Por lo tanto se debe proceder a la cloración mediante filtros de carbón activo o la dosificación de bisulfito sódico como reductor.

Otras sales poco solubles como el CaSO_4 , BaSO_4 , Sr y CaF_2 deben también controlarse mediante un dispersante o antincrustante, unas veces por razones del proceso y otros por seguridad. El dispersante utilizado debe ser compatible con el material de las membranas.

Todas las plantas de OI deben incluir filtros de cartucho, instalados antes del bombeo de alta presión y como última etapa del pretratamiento. Estos filtros protegen el bombeo de alta presión, así como los módulos contra cualquier partícula abrasiva. El grado de filtración de los cartuchos depende de la calidad del agua y del tipo de membranas.

4.4.1.3.3 Bombeo de alta presión

El bombeo de alta presión impulsa el agua hacia las membranas a la presión suficiente para que se produzca el proceso de ósmosis inversa, tal y como se ha comentado anteriormente.

Hasta un 50% del agua de alimentación será convertida en permeado. El concentrado se hará pasar a través de una turbina de recuperación de energía antes de ser descargada al mar. De esta manera, se recupera parte de la energía consumida por el sistema.

4.4.1.3.4 Módulos de ósmosis inversa

El agua de alimentación entra en el permeador a través de un tubo distribuidor situado en el centro de la unidad y que se extiende a lo largo de todo ella. En los módulos sucede el proceso descrito de forma detallada anteriormente. El conjunto de módulos de OI se recogen en uno o varios bastidores, dependiendo de la capacidad de la planta y formando así unidades independientes de producción.

El rango de presiones de operación para un sistema de ósmosis inversa está condicionado por la conversión del sistema y el consumo de energía asociada al bombeo, para producir un agua dulce económica.

La tendencia actual de la tecnología es la búsqueda de altos factores conversiones ya que significa menores pérdidas de agua, pero al aumentar mucho la conversión, la concentración de sales en el rechazo aumenta (el doble para el 50% de conversión y 10 veces para el 90%), pudiendo precipitar las sales sobre la membrana y aumentando la concentración salina del agua en contacto con la misma.

Este aumento de concentración aumenta la presión osmótica y por tanto, la presión a suministrar por el bombeo para poder producir la misma cantidad de permeado que antes, implicando así un mayor consumo de energía. Por lo tanto, finalmente se adopta una solución intermedia entre consumo y conversión. Los valores típicos de presión suministrada son de entre 60 y 70 bar y las conversiones típicas están entre un 40 y un 50%. En todo caso, parece que la tecnología de OI se encamina hacia un mayor aprovechamiento del m³ de agua de mar producido y a producir un rechazo más concentrado, cosa que facilita la etapa de concentración posterior.

4.4.1.3.5 Post-tratamiento del agua producida

El agua producida por una instalación de ósmosis inversa tiene unas buenas características químicas de potabilidad, a excepción de lo referente al pH (inferior a 6,5) y al cloro libre residual (0,00). Para la corrección de pH, se instala un equipo de dosificación de hidróxido de calcio o hidróxido sódico, que permite ajustar el pH a los niveles de potabilidad (6,5-8,5) y reducir así el poder corrosivo del permeado.

También y por razones de potabilidad, el agua producida deberá tomar un nivel de 0,5 mg/L como Cloro para prevenir el crecimiento de microorganismos. Esto se consigue dosificando hipoclorito sódico.

4.4.2 Electrodialisis

La electrodialisis (ED) es una tecnología de membrana que bajo la influencia de un campo eléctrico continuo, permite extraer sustancias ionizadas disueltas en una disolución acuosa a través de membranas selectivas de intercambio iónico. El agua de alimentación a la celda de electrodialisis debe de ser filtrada para eliminar impurezas como el plancton o los microorganismos que puedan dañarlas membranas y reducir la eficacia del proceso. El proceso de electrodialisis tiene varias aplicaciones, pero en lo que respecta a la desalinización no es el más indicado ya que para desalar 1m^3 tardaría más tiempo que otro tipo de procesos. Esta tesis considera esta tecnología para concentrar salmuera.

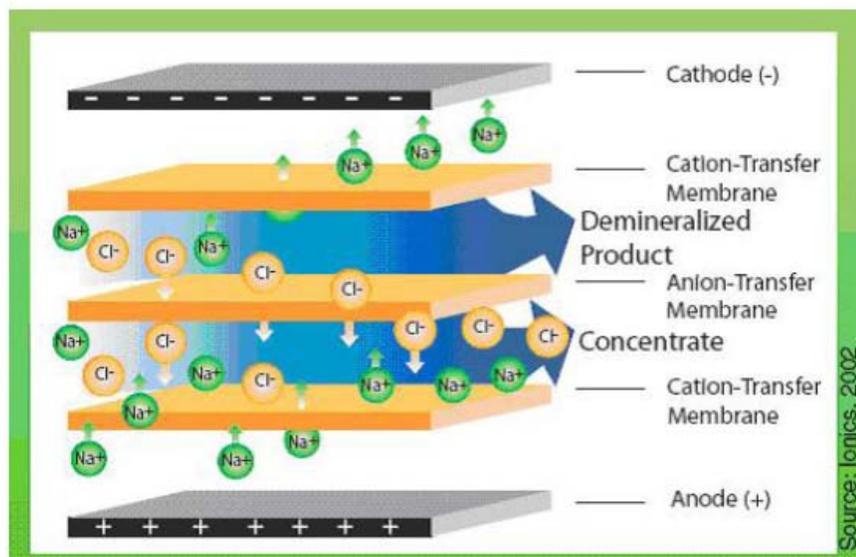


Figura 4.10 Electrodialisis

4.5 Comparación de técnicas

Características	MSF	MED	CV	OI	ED
Tipo de Energía	Térmica	Térmica	Eléctrica	Eléctrica	Eléctrica
Consumo (KJ/Kg)Energético	Alto (>200)	Alto/medio (150-200)	Medio (100-150)	Bajo (<80)	Bajo (<30)
Costes de las instalaciones	Alto	Alto/medio	Alto	Medio	Medio
Capacidad de Producción (m³/día)	Alta (>50000)	Media (<20000)	Baja (<5000)	Alta (>50000)	Media (<30000)
Posibilidad de ampliación	Difícil	Difícil	Difícil	Fácil	Fácil
Fiabilidad de operación	Alta	Media	Baja	Alta	Alta
Desalinización agua de mar	Sí	Sí	Sí	Sí	No
Calidad agua desalada (ppm)	Alta (<50)	Alta (<50)	Alta (<50)	Media (300-500)	Media (<300)
Superficie de terreno requerida de instalación	Mucha	Media	Baja	Baja	Baja

Tabla 4.1 Comparación de las técnicas más utilizadas

En el siguiente capítulo profundizaremos en la tecnología de electrodiálisis por ser a priori la mas eficiente y adecuado a la concentración de salmueras para uso industrial. Analizaremos sus aspectos más relevantes.

5 ELECTRODIÁLISIS EN LA CONCENTRACIÓN DE SALMUERAS

5.1 Introducción

Esta tecnología tiene diferentes aplicaciones: desalación o concentración de agua de mar, concentración de disoluciones, minimización de residuos, desmineralización del vino, desalación y purificación de disoluciones con componentes orgánicos e inorgánicos, etc.

Desde 1960 las industrias japonesas Asahi Glass Corporation (AGC) y Astom explotan industrialmente la electrodiálisis (ED) para la concentración de agua de mar. Estas industrias son dos de los principales proveedores de Stack de ED de membranas del mundo. La empresa AGC estableció las bases de producción de sal a partir de agua de mar mediante ED. Además, La ED se emplea para la producción de sal de mesa en Japón, Taiwán y Corea del Sur y para la producción de diversas sales a partir de salmueras de rechazo en las industrias mineras de Polonia o en procesos de aprovechamiento integral del agua de mar.

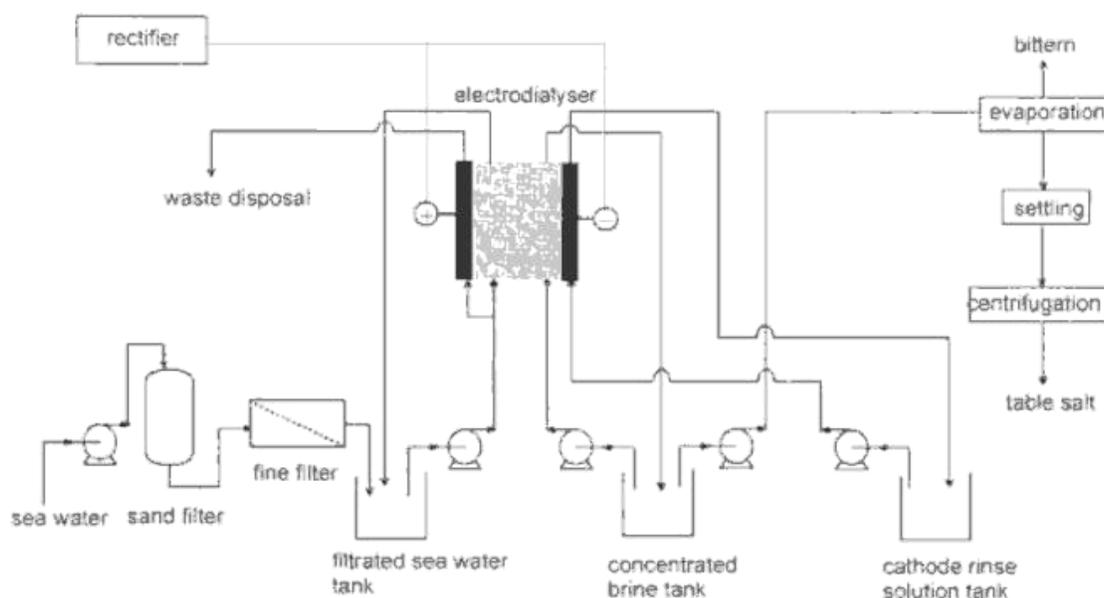


Figura 5.1 Producción de sal de mesa en Japón usando electrodiálisis

Como antecedentes a la concentración de salmuera, Blancke W, de la unidad de investigación en electrólisis de SOLVAY Química en Rosignano (Italia), realizó un estudio sobre la concentración de agua de mar mediante electrodiálisis para su posterior uso en proceso de UE-M. Para ello, se construyó una planta piloto donde el agua de mar se pretrataba antes de alimentar la celda de ED en una unidad de ultrafiltración (UF) con el fin de eliminar microorganismos y sólidos que pudiesen colmatar la membrana.

En 2008, como parte del proyecto SOSTAQUA, se envía un contenedor con 20 m³ de rechazo de desalación a las instalaciones de Italia con el fin evaluar la viabilidad del estudio. La Tabla 5.1 se muestran los resultados obtenidos antes y después de la celda de ED comparándolas con las especificaciones de entrada de la salmuera a la UE-M. Se indica, además, el factor de concentración que viene dado por la relación de concentración antes y después de la ED.

Los resultados resultan positivos ya que se consigue concentrar hasta 240 g/L suficientemente cerca del nivel de saturación y se concluye la necesidad de una etapa de purificación entre la ED y la electrólisis para eliminar el Ca²⁺, Mg²⁺ y el Sr. Los factores de concentración de especies como el bromuro, el aluminio y potasio muestran un alto factor de concentración pero no suponen un problema ya que no aparecen en la especificación de calidad para la UE-M excepto para aplicaciones farmacéuticas de la sosa cáustica. La presencia de potasio en la salmuera por ejemplo conlleva la formación de hidróxido potasio (KOH) en el proceso de electrólisis de la salmuera como subproducto del hidróxido de sodio (NaOH).

	Salmuera rechazo OI	Después de la ED	Especificaciones UE-M	Factor de concentración	Unidades
Componentes deseados					
NaCl	66	239	250	3,7	g/L
Cl ⁻	40	145	151,7	3,7	g/L
Impurezas					
Al (III)	0,1	0,6	0,1	5,2	mg /kg
Fe total	< 1	0,9	1	-	mg /kg
F ⁻	-	1	1	-	
Ba ²⁺	<0,1	0,06	0,5	-	mg /kg
Br total	118	305	-	2,6	mg /kg
K ⁺	0,8	3,6	-	4,4	g /kg
Ca ²⁺	0,8	3,1	Σ < 0,02 mg/kg	3,8	g /kg
Mg ²⁺	2,5	6,8		2,8	g /kg
Sr ²⁺	11	55	1	5	mg /kg
SO ₄ ²⁻	6,4	5,6	6	0,1	g/ kg

Tabla 5.1 Resultados de una muestra de rechazo de OI enviada a la planta piloto de Italia, Enero 2008.

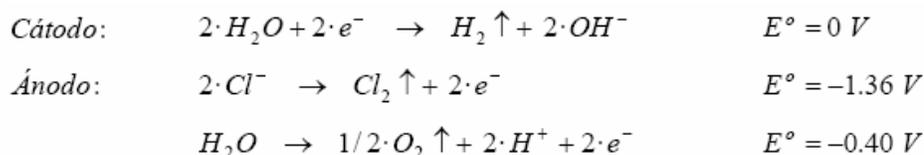
5.2 Fundamentos teóricos de la electrodiálisis

La ED es una técnica de separación basada en la migración selectiva de iones disueltos a través de membranas de intercambio iónico por acción de un campo eléctrico continuo. Un stack, o pila de membranas, de ED está compuesto por numerosas membranas de intercambio catiónico (MIC) y aniónico (MIA) situadas alternativamente entre un ánodo y un cátodo. Las MIC, cargadas negativamente, son permeables a los cationes, mientras que las MIA, cargadas positivamente, lo son a los aniones.

Cuando el stack se alimenta con una solución iónica, p.ej. con una disolución de cloruro sódico, no se aprecia ningún fenómeno de transferencia iónica en tanto que no se ha aplicado ningún potencial

de Corriente Continua (CC) (Figura 5.2). Sin embargo, al circular corriente por el stack, los iones sodio, cargados positivamente, migran hacia el cátodo y, simultáneamente, los iones cloruro, de carga negativa, son atraídos hacia el ánodo. Los iones sodio no pueden atravesar las MIA mientras que las MIC se oponen al paso de los iones cloruro (Figura 5.3). El resultado global es el incremento de concentración en compartimentos alternados y la disminución de la concentración iónica en los compartimentos restantes, dando lugar a disoluciones concentradas y diluidas respectivamente (Figura 5.4).

Además de la migración de iones, cuando se aplica un potencial de C.C. también se produce un intercambio de electrones entre los electrodos del stack. En el compartimento anódico, dos átomos de cloruro ceden dos electrones para formar una molécula de cloro gas. Cabe mencionar que si la disolución anódica 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 por tener un potencial de oxidación sensiblemente inferior en valor absoluto al potencial de la semireacción de formación de cloro gas. En el compartimento catódico tiene lugar la reacción inversa (reducción), ya que se produce la disociación del agua para producir hidrógeno gas.



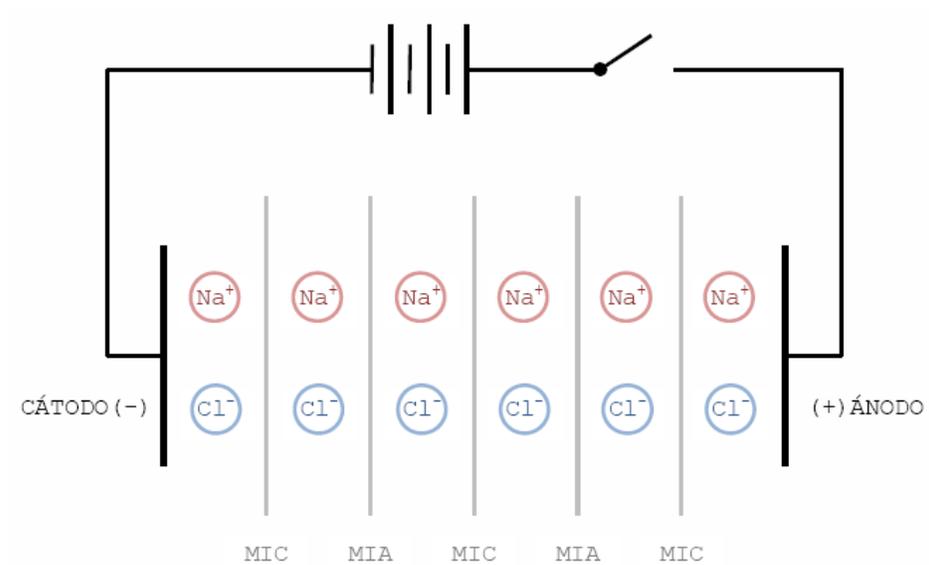


Figura 5.2 Stack de ED alimentado con una disolución de cloruro sódico sin ningún potencial de C.C. aplicado

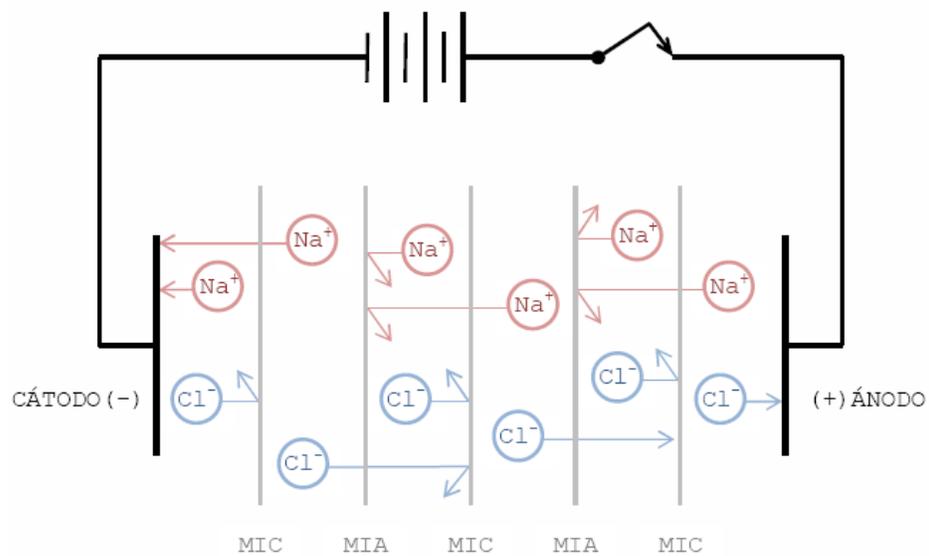


Figura 5.3 Stack de ED alimentado con una disolución de cloruro sódico con potencial de C.C. aplicado

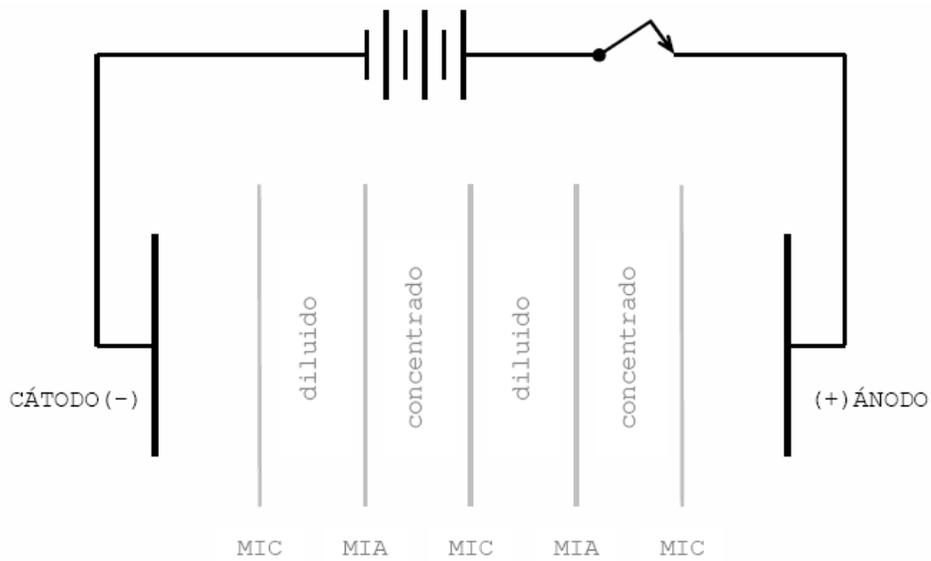


Figura 5.4 Detalle de los compartimentos de concentrado y diluido creados en un stack de ED como consecuencia de la aplicación de un potencial de C.C.

5.2.1 Stack de membranas

El bloque de construcción básico de un sistema de ED es el stack o pila de membranas.

En el stack existe una repetición de MIA y MIC, de modo que su disposición da lugar a compartimentos estancos. Estos compartimentos representan los caminos de los flujos concentrados y diluidos, y están formados por separadores de plástico llamados espaciadores de flujo concentrado y diluido respectivamente. Los espaciadores están dispuestos en el stack de tal modo que todos los flujos de diluido están conectados entre sí, al igual que todos los flujos de concentrado.

Una sección repetitiva del stack, llamada par de celdas (ver figura 5.5), está compuesta por:

- Una MIC
- Una MIA
- Un espaciador de flujo de agua diluida (desmineralizada)

- Un espaciador de flujo de agua concentrada

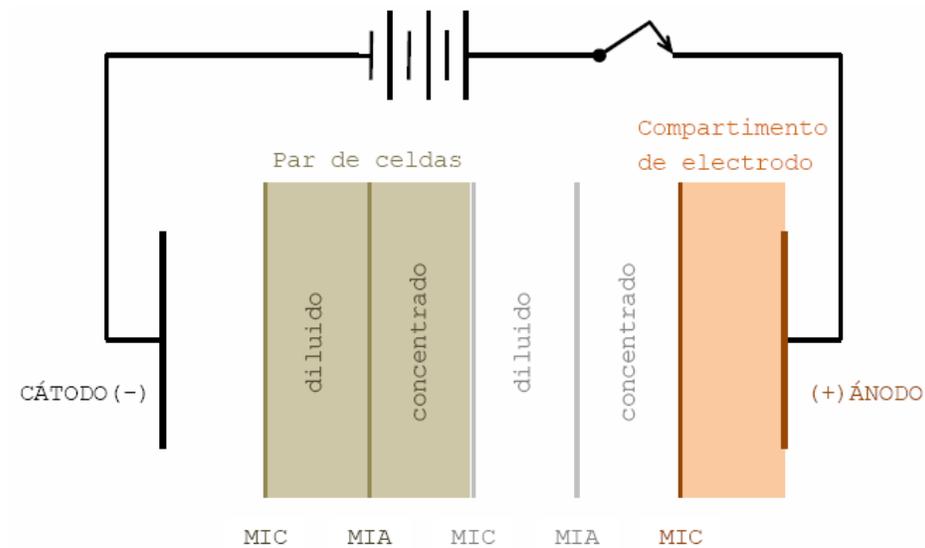


Figura 5.5 Detalle de un par de celdas y de un compartimento de electrodo en un stack de ED

Una pila típica de ED usada a nivel industrial puede tener entre 500 y 1.000 pares de celdas [Astom Corporation, 2009].

Durante el proceso de ED, existen cuatro corrientes independientes: una corriente de agua entra que en el stack y fluye en paralelo por los compartimentos de diluido, una segunda corriente entra en el stack y fluye en paralelo únicamente a través de los compartimentos de concentrado. Cuando ambos flujos de agua pasan entre las membranas, los iones son eléctricamente transferidos a través de las MIA y MIC desde los compartimentos de diluido a los de concentrado bajo la influencia del potencial de C.C. Finalmente, existen los 2 compartimentos adyacentes a los electrodos por circula una solución que no se mezcla con las corrientes de diluido ni concentrado y su función es dar salida a los gases producidos en la reacción de los electrodos.

Cada uno de los dos compartimentos de electrodos, localizados en los extremos del stack, está formado por:

- Un electrodo
- Un espaciador de flujo de electrodo
- Una MIC

La Figura 5.6 muestra los diferentes elementos funcionales del stack que se han ido mencionando a lo largo del capítulo y en los siguientes apartados se detallan sus principales características.

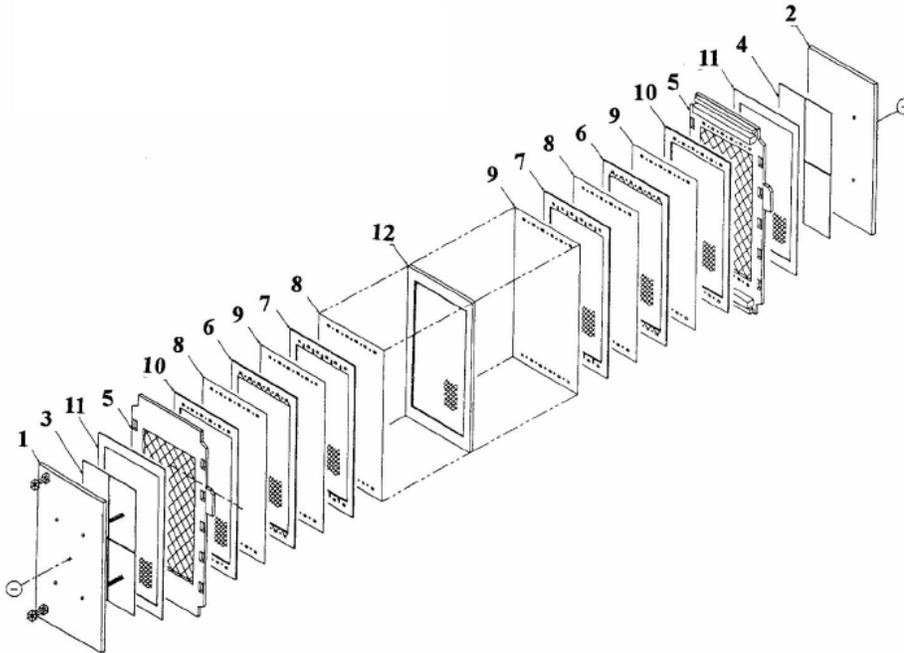


Figura 5.6 Composición de un stack de ED (1: Cámara del cátodo, 2: Cámara del ánodo, 3: Plato catódico, 4: Plato anódico, 5: Placa de empaquetamiento, 6: Espaciador de flujo diluido, 7: Espaciador de flujo concentrado, 8: MIC, 9: MIA, 10: Espaciador de flujo de electrodo, 11: Placa de empaquetamiento, 12: Membrana/espaciador cualquiera del stack) [Tanaka, 2010]

5.2.2 Membranas de intercambio iónico

Las 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 [Astom Corporation, 2009].



Figura 5.7 Imagen de una membrana

Como ya se ha comentado en la introducción del capítulo, las membranas permeablemente selectivas a los cationes reciben el nombre de membranas de intercambio catiónico (MIC), mientras que las que son selectivas al paso de aniones son llamadas membranas de intercambio aniónico (MIA). Esta selectividad es consecuencia de la presencia de cargas iónicas fijadas en la matriz de la membrana. Las MIC contienen cargas iónicas negativas fijas en su estructura, tales como grupos sulfónico ($-\text{SO}_3^-$) o carboxilo ($-\text{COO}^-$) (Figuras 5.8 y 5.9).

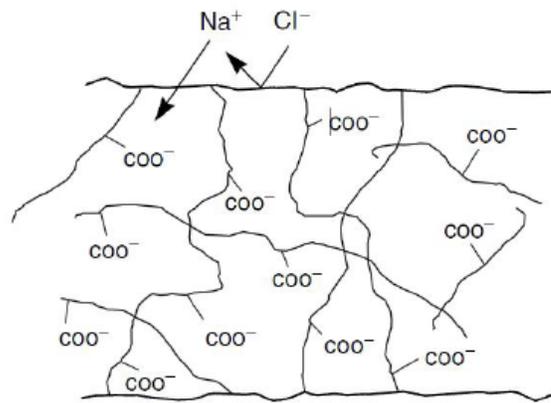


Figura 5.8 Esquema de una MIC con grupos carboxilo. Se observa como la membrana permite el paso de los cationes Na^+ pero no el de los aniones Cl^- [Baker, 2004]

La carga de estos grupos está neutralizada por contraiones (iones de carga opuesta).

Las MIA están formadas por cargas iónicas positivas, generalmente grupos de amonio cuaternario ($R_1R_2R_3R_4N^+$) y, por tanto, los contraiones son negativos (Figura 5.8). 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 coiones (iones de igual signo al de los iones fijados). Este efecto se conoce como exclusión de Donnan [Linstrand et al, 2000], [Strathmann, 2004].

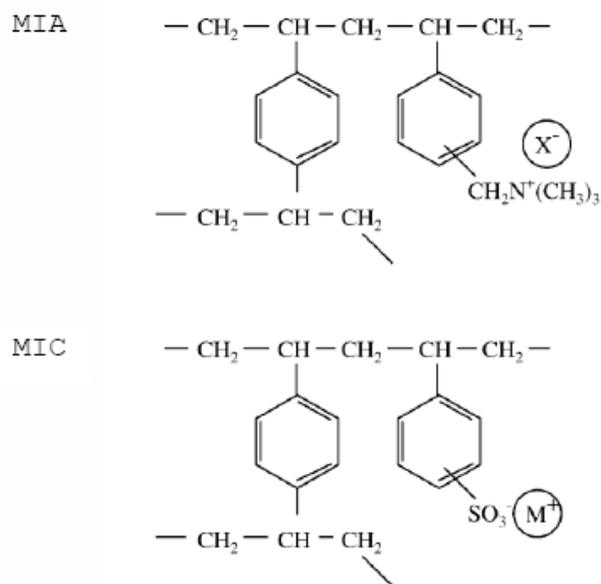


Figura 5.9 Unidades estructurales de una MIA (grupo de amonio cuaternario) y una MIC (grupo sulfónico) [Linstrand et al, 2000]

Las membranas de intercambio iónico deben ser insolubles en disolución acuosa y presentar baja resistencia eléctrica a fin de garantizar que la intensidad de corriente que circule a través del stack para una determinada diferencia de potencial sea lo suficientemente elevada para facilitar la migración iónica desde la corriente diluida a la concentrada [Linstrand et al, 2000].

5.2.3 Espaciadores

Los espaciadores son láminas de material plástico (polietileno o polipropileno) que se colocan entre las membranas de intercambio iónico para evitar que éstas se toquen y cortocircuiten.

Otra de las funciones de los espaciadores consiste en originar los caminos a través de los que el agua pueda circular en su paso 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 [Astom Corporation, 2009].

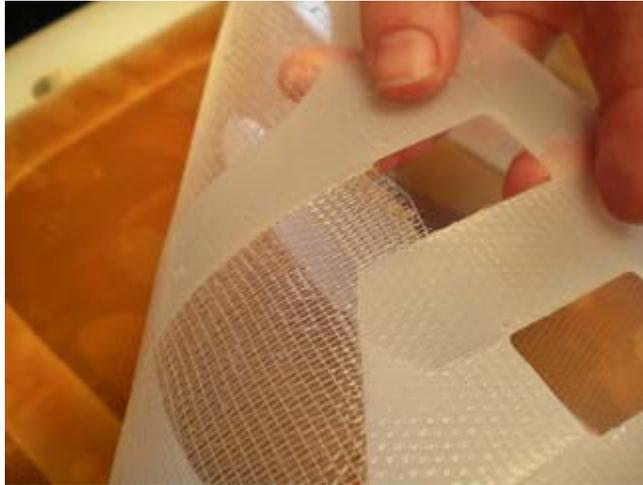


Figura 5.10 Detalle de un espaciador

5.2.4 Electrodo

Los electrodos metálicos, localizados en los extremos del stack, son usados para conducir la C.C. Suelen ser láminas de titanio recubiertas de platino. La vida de un electrodo 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 [Astom Corporation, 2009].

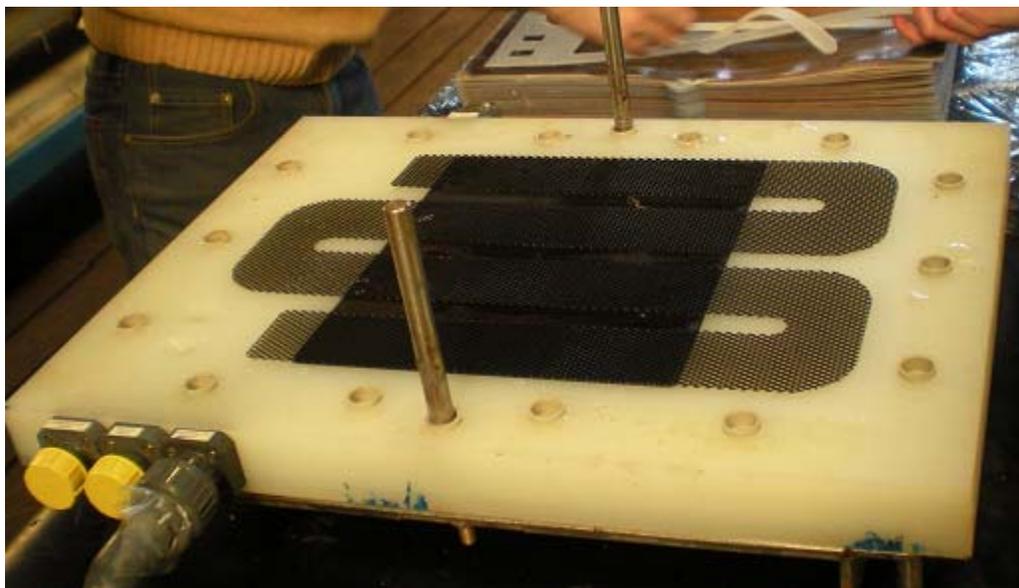


Figura 5.11 Imagen del espaciador de uno de los electrodos

El espaciador de electrodo tiene un espesor varias veces mayor al de uno normal. Esto le permite dejar circular un gran caudal de agua por su interior para desalojar las burbujas de gas, reduciendo las incrustaciones y desgastes en el electrodo. El afluente del compartimiento del ánodo contiene oxígeno gas (O_2), protones (H^+) y, en disoluciones que contengan cloruros, cloro gas (Cl_2), pudiéndose menospreciar en este caso el contenido en oxígeno gas. Los protones reducen el pH del agua en este compartimiento, creando una solución ácida. El afluente del cátodo contiene hidrógeno gas (H_2) e iones hidroxilo (OH^-). Estos iones aumentan el pH del agua en este compartimiento, dando lugar a una solución incrustante o alcalina.

Al salir del stack, los dos flujos de electrodos deben ser tratados para eliminar y sacar al exterior, de un modo seguro, los gases producidos en la reacción de los electrodos.

5.2.5 Principios electroquímicos de la electrólisis

5.2.5.1 Transferencia de masa

En los procesos de ED, existe un movimiento de iones como consecuencia de la aplicación de un potencial de C.C. (migración iónica). Sin embargo, existen otros mecanismos que también dan lugar al transporte de partículas a través de stack. En primer lugar, debe tenerse en cuenta que los iones al estar en disolución se encuentran solvatados, es decir, formando 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 (electro-ósmosis).

Tal como ya se ha explicado, 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. Si se observa el perfil de concentraciones en un par de celdas, se comprueba que 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 5.12 Perfil de concentraciones de sal en un par de celdas del stack de ED

Además de los procesos de migración (migración iónica y electro-ósmosis) y difusión (difusión iónica y ósmosis), existe un tercer mecanismo que también da lugar al transporte de partículas en procesos electroquímicos. Se trata de la convección, que se define como el transporte mecánico de iones o moléculas en disolución como consecuencia de la agitación y la vibración (convección forzada) o de gradientes de temperatura y/o densidad (convección natural). La existencia de gradientes de presión también puede dar lugar a procesos de convección forzada o natural, dependiendo de si el gradiente ha sido creado mecánicamente o bien si es propio del sistema. En el caso de la ED, no existe agitación de la disolución y el transporte debido a gradientes de presión puede ser menospreciado ante los fenómenos de migración y difusión, ya que durante el proceso se vigila que la presión que la presión sea muy parecida en los compartimentos diluido y concentrado. Por ello, la convección no suele tenerse en cuenta a la hora de cuantificar las partículas transferidas entre los compartimentos del stack (hipótesis que se da por buena en los modelos donde se hace uso de la ecuación de Nernst-Planck, como el que se utilizará más adelante para simular la ED en el caso de estudio.

Así pues, un balance de masa en un par de celdas del stack debería contemplar los siguientes mecanismos de transporte de materia [Martinez et al, 2001], [Tsiakis et al , 2005]:

- Migración iónica: cantidad de iones eléctricamente transferidos.
- Electro-ósmosis: moléculas de agua que se transfieren por ósmosis acompañando a los iones que migran.
- Difusión iónica: iones que difunden entre dos celdas consecutivas debido al gradiente de concentraciones entre ambos lados de las membranas.
- Ósmosis: cantidad de agua que difunde como consecuencia de la diferencia de concentraciones entre las superficies de las membranas.

La Figura 5.13 muestra estos fenómenos en un stack de ED alimentado con una disolución de cloruro sódico. Puede observarse que los procesos de electro-ósmosis, difusión iónica y ósmosis se oponen a la concentración de la disolución en los compartimentos de concentrado y, por tanto, al objetivo perseguido al hacer uso de la ED. Los mecanismos de transferencia de masa citados

pueden ser representados por ecuaciones matemáticas muy sencillas y ampliamente utilizadas: la ley de Faraday y la ley de Fick. La primera permite describir los procesos de migración, mientras que la segunda explica el transporte por difusión. Además, haciendo uso de los números de transporte iónicos y el número de transporte del agua es posible calcular la cantidad individual de cada ión en disolución que migra desde los compartimentos de diluido a los de concentrado, así como la cantidad de agua transferida por electro-ósmosis.

A continuación, se describen más detalladamente estas leyes matemáticas para la ED de una disolución de cloruro sódico, realizando el balance de masa para un par de celdas del stack.

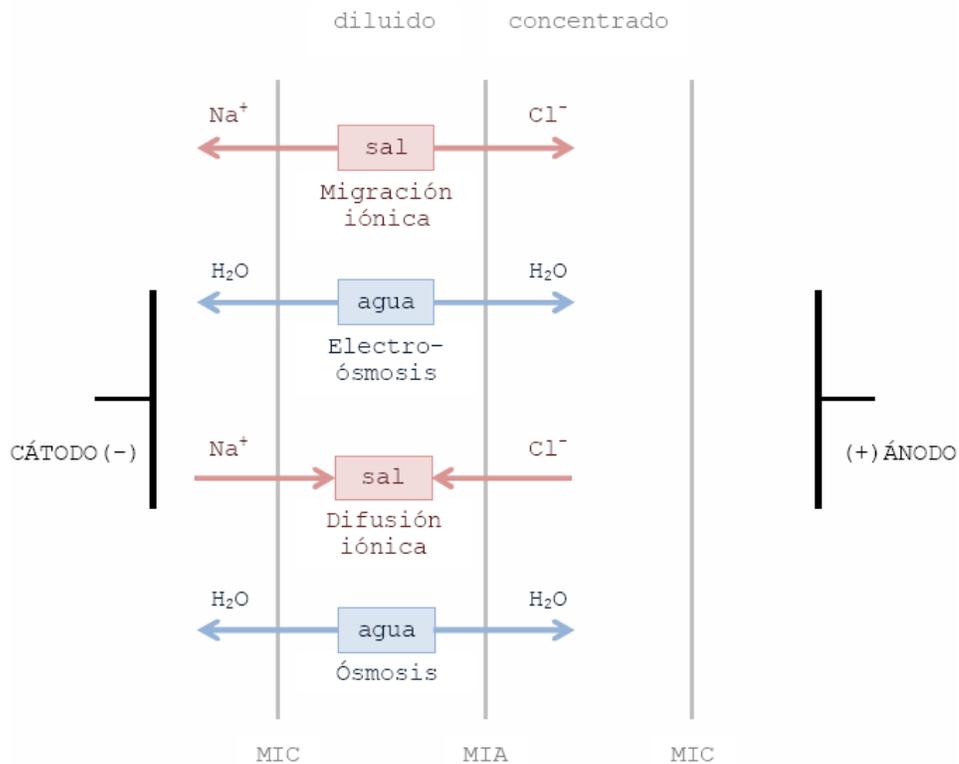


Figura 5.13 Transferencia de masa en un par de celdas del stack de ED

5.2.5.1.1 Fenómeno de migración: Ley de Faraday

La ley de Faraday aplicada a la ED anuncia que la migración de un mol de sal desde los compartimentos de diluido a los de concentrado requiere que por el stack circule una cantidad de 96.485 Coulombios por segundo, suponiendo que el rendimiento eléctrico es del 100%.

Así, esta ley permite calcular la migración de sal para una determinada intensidad de corriente (Ec. 1).

$$M = M_{Na^+} + M_{Cl^-} = \frac{\eta \cdot I}{z \cdot F} \cdot 3600$$

Ec. 1

donde: $M \equiv$ Migración iónica, $\frac{mol NaCl}{h}$

$M_{Na^+} \equiv$ Migración de iones Na^+ , $\frac{mol Na^+}{h}$

$M_{Cl^-} \equiv$ Migración de iones Cl^- , $\frac{mol Cl^-}{h}$

$\eta \equiv$ Rendimiento eléctrico, *adim*

$I \equiv$ Intensidad de corriente, *A*

$z \equiv$ Carga iónica $NaCl$, *adim*

$F \equiv$ Constante de Faraday, $\frac{C}{mol e^-}$

5.2.5.1.2 Números de transporte

En una solución electrolítica, todos los iones transportan una parte de la corriente total que circula por el sistema. Sin embargo, cationes y aniones diferentes suelen transportar una proporción distinta de esta corriente. Se define como número de transporte de un determinado ión la fracción de corriente transportada por dicho ion (Ec. 2) [Strathmann, 2004].

$$t_i = \frac{z_i \cdot J_i}{\sum_i z_i \cdot J_i}$$

Ec. 2

Observando la Ec. 2, se comprueba que el sumatorio de los números de transporte de todos los iones en disolución debe ser la unidad.

El número de transporte para un mismo ion en diferentes disoluciones acuosas no suele variar. Pero cuando el medio por donde se mueven los iones pasa a ser una membrana de intercambio iónico, el valor que toman los números de transporte es totalmente diferente. En este caso, si se considera que las membranas son estrictamente permeables a los contraiones (los coiones son completamente excluidos de las membranas y, por tanto, no contribuyen al transporte de la corriente a través de las membranas), el número de transporte de los contraiones será, por definición, 1, mientras que para los coiones pasará a ser 0 [Strathmann, 2004]. Usando la definición de número de transporte, es posible calcular la migración de un determinado ion cuando se hace circular por el stack de ED un cierto valor de intensidad de corriente. En una salmuera en la que únicamente se toman en consideración los iones Na^+ y Cl^- , la migración de estos iones, siguiendo la Ec. 2, vendrá dada por las Ec. 3, 4 y 5.

$$M_{\text{Na}^+} = t_{\text{Na}^+} \cdot \frac{\eta \cdot I}{z \cdot F} \cdot 3600$$

Ec. 3

$$M_{\text{Cl}^-} = t_{\text{Cl}^-} \cdot \frac{\eta \cdot I}{z \cdot F} \cdot 3600$$

Ec. 4

$$t_{\text{Na}^+} + t_{\text{Cl}^-} = 1$$

Ec. 5

donde: $t_{\text{Na}^+} \equiv$ Número de transporte catiónico (Na^+), *adim*

$t_{\text{Cl}^-} \equiv$ Número de transporte aniónico (Cl^-), *adim*

Por otra parte, el número de transporte para el agua se define como la cantidad de moléculas de agua que acompañan por solvatación a los iones que migran por efecto del campo eléctrico creado dentro del stack. Así, empleando dicho coeficiente es posible calcular el agua que migra por electro-ósmosis (Ec. 6 y 7).

$$M_w = t_w \cdot \frac{\eta \cdot I}{z \cdot F} \cdot 3600$$

Ec. 6

$$t_w = h_{Na^+} + h_{Cl^-}$$

Ec. 7

$M_w \equiv$ Migración de agua por electro-ósmosis, $\frac{mol H_2O}{h}$

Donde: $t_w \equiv$ Número de transporte del agua, *adim*

$h_{Na^+} \equiv$ Número de hidratación primario para el ion Na^+ , *adim*

$h_{Cl^-} \equiv$ Número de hidratación primario para el ion Cl^- , *adim*

5.2.5.1.3 Fenómeno de difusión: Ley de Fick

Según la ley de Fick, el flujo de solución que difunde como consecuencia de un gradiente de concentración puede aproximarse por el primer término de la serie de Taylor, resultando proporcional al gradiente ($\delta C / \delta x$) de concentración con constante de proporcionalidad igual al coeficiente de difusión del medio por donde difunden las partículas.

Para el caso que nos ocupa, si se considera que el flujo es unidimensional a través de las membranas, que los coeficientes de difusión para los iones sodio y cloruro son constantes y que el gradiente de concentración es uniforme, esta ley establece que la difusión iónica puede calcularse mediante la Ec. 8.

$$D = D_{Cl^-} + D_{Na^+} = \frac{D_{Cl^-_mia} \cdot S}{\sigma_{mia}} \cdot (C_{c_mia} - C_{d_mia}) 3600 + \frac{D_{Na^+_mic} \cdot S}{\sigma_{mic}} \cdot (C_{c_mic} - C_{d_mic}) 3600$$

Ec. 8

donde: $D \equiv$ Difusión iónica, $\frac{mol NaCl}{h}$

$D_{Cl^-} \equiv$ Difusión de iones Cl^- , $\frac{mol Cl^-}{h}$

$D_{Na^+} \equiv$ Difusión de iones Na^+ , $\frac{mol Na^+}{h}$

$D_{Cl^-_mia} \equiv$ Coeficiente de difusión de los Cl^- a través de las MIA, $\frac{dm^2}{s}$

$D_{Na^+_mic} \equiv$ Coeficiente de difusión de los Na^+ a través de las MIC, $\frac{dm^2}{s}$

$S \equiv$ Sección efectiva de las membranas, dm^2

$\sigma_{mia} \equiv$ Espesor de las MIA, dm

$\sigma_{mic} \equiv$ Espesor de las MIC, dm

$C_{c_mia} \equiv$ Concentración en la superficie de las MIA en el lado de los compartimentos de concentrado, $\frac{mol NaCl}{L}$

$C_{d_mia} \equiv$ Concentración en la superficie de las MIA en el lado de los compartimentos de diluido, $\frac{mol NaCl}{L}$

$C_{c_mic} \equiv$ Concentración en la superficie de las MIC en el lado de los compartimentos de concentrado, $\frac{mol NaCl}{L}$

$C_{d_mic} \equiv$ Concentración en la superficie de las MIC en el lado de los compartimentos de diluido, $\frac{mol NaCl}{L}$

De igual manera, para el agua que difunde (Ec. 9):

$$D_w = \frac{D_{w_mia} \cdot S}{\sigma_{mia}} \cdot (C_{c_mia} - C_{d_mia}) 3600 + \frac{D_{w_mic} \cdot S}{\sigma_{mic}} \cdot (C_{c_mic} - C_{d_mic}) 3600$$

donde: $D_w \equiv$ Difusión de agua por ósmosis, $\frac{mol H_2O}{h}$

$D_{w_mia} \equiv$ Coeficiente de difusión del agua a través de las MIA, $\frac{dm^2}{s}$

$D_{w_mic} \equiv$ Coeficiente de difusión del agua a través de las MIC, $\frac{dm^2}{s}$

5.2.5.2 Voltaje del stack

El voltaje del stack puede calcularse con la ley de Ohm, según la cual el potencial de un par de celdas del stack es igual al producto de la corriente por la resistencia del sistema (Ec. 10 y 11):

$$V = I \cdot R$$

Ec. 10

siendo la resistencia equivalente del conjunto una suma de diferentes resistencias eléctricas en serie que la corriente debe vencer al circular por el par de celdas correspondiente:

$$R = R_d + R_c + \frac{R_{mia}}{100 \cdot S} + \frac{R_{mic}}{100 \cdot S}$$

Ec. 11

donde: $V \equiv$ Voltaje, V

$R \equiv$ Resistencia eléctrica opuesta por un par de celdas, Ω

$R_d \equiv$ Resistencia eléctrica opuesta por la disolución diluida, Ω

$R_c \equiv$ Resistencia eléctrica opuesta por la disolución concentrada, Ω

$R_{mia} \equiv$ Resistencia eléctrica opuesta por una MIA, $\Omega \cdot cm^2$

$R_{mic} \equiv$ Resistencia eléctrica opuesta por una MIC, $\Omega \cdot cm^2$

Los factores que afectan a la resistencia del stack son, entre otros, la temperatura y la concentración de la solución. A mayor temperatura y mayor concentración de la disolución, menor será la resistencia de la disolución y, por tanto, la resistencia global del stack [Astom Corporation, 2009].

5.2.5.3 Polarización por concentración. Disociación del agua

En los procesos de ED, los iones deben moverse básicamente por dos medios bien diferenciados: las disoluciones (diluida y concentrada) y las membranas de intercambio iónico. Los números de transporte de los iones en ambos medios varían de manera significativa y, consecuentemente, también variará la magnitud de los fenómenos de migración. Mientras que en las membranas el número de transporte de los iones es 1 (suponiendo que la membrana es 100% selectiva) y, por tanto, toda la intensidad de corriente es usada para transportar estos iones, en el seno de las disoluciones el mismo valor de corriente debe repartirse para permitir la migración tanto de los cationes como de los aniones, de modo que el número de transporte de los iones (ya sean cationes o aniones, dependiendo de si se está estudiando la migración a través de una MIA o de una MIC) será menor que la unidad. Como consecuencia, los iones se mueven a mayor velocidad a través de las membranas que en la disolución, provocando una disminución de la concentración en la interficie membrana-disolución de los compartimentos de diluido y una acumulación de dichos iones en la interficie de los compartimentos de concentrado. Estas zonas en las que la concentración aumenta o disminuye respecto a la concentración media del compartimento son conocidas como capas límite [Astom Corporation, 2009], [SOSTAQUA, 2007].

Si se trabaja con valores de intensidad de corriente elevados, la capa de solución próxima a las membranas en el lado del diluido se llega a vaciar tanto en iones que la resistencia eléctrica sube rápidamente. El aumento de la resistencia se traduce en un aumento de voltaje que eventualmente puede exceder el voltaje de ruptura para las moléculas de agua causando, por tanto, su disociación (formación de protones (H^+) e iones hidroxilo (OH^-)) [Tanaka, 2009]. Cuando tiene lugar tal disociación, se dice que se ha alcanzado el punto o intensidad de polarización.

La polarización por concentración produce un efecto negativo en la ED puesto que implica un consumo energético adicional para superar las elevadas resistencias eléctricas que se crean en las zonas próximas a las membranas. Además, supone un mayor gradiente de concentración entre

ambos lados de las membranas, favoreciendo los mecanismos de difusión iónica y ósmosis que, como ya se ha visto, se oponen al proceso de concentración de los compartimentos de concentrado.

5.2.5.4 Intensidad de corriente límite

Al aumentar la intensidad de corriente se favorece la polarización en los compartimentos de diluido, tal como se ha explicado anteriormente, lo que conlleva una disminución de la concentración de sal en la interficie membrana-disolución. El primer valor de intensidad de corriente para el que la concentración de electrolito en cualquier punto de la superficie de la membrana se hace cero, recibe el nombre de intensidad de corriente límite, I_{lim} [Martinez et al, 2001], [Lee et al, 2006].

El valor de la intensidad de corriente límite se determina experimentalmente para cada solución y celda midiendo la resistencia que presenta el módulo para diferentes intensidades. En la Figura 5.14 se muestra un ejemplo de determinación del valor de I_{lim} . En el gráfico pueden observarse dos zonas claramente diferenciadas. En la zona I, la resistencia va aumentando linealmente al aumentar la intensidad, es decir, al disminuir el valor del ratio $1/I$. A partir de un determinado valor de intensidad se produce un cambio drástico en la pendiente y se entra en la zona II del gráfico. Éste será el valor de intensidad de corriente límite puesto que, al hacerse nula la concentración en la superficie de la membrana, la resistencia eléctrica aumenta considerablemente.

Hay que tener en cuenta que un cambio en las condiciones de operación (temperatura, concentración,...) supone un cambio en el valor de la intensidad de corriente límite. Evidentemente, no resulta viable trabajar a intensidades superiores a I_{lim} puesto que ello supondría un consumo energético muy elevado para superar las grandes resistencias eléctricas creadas en el stack. En el diseño de sistemas de ED comerciales suele usarse el 70% de la intensidad de corriente límite como máxima intensidad de corriente permitida [Astom Corporation, 2009].

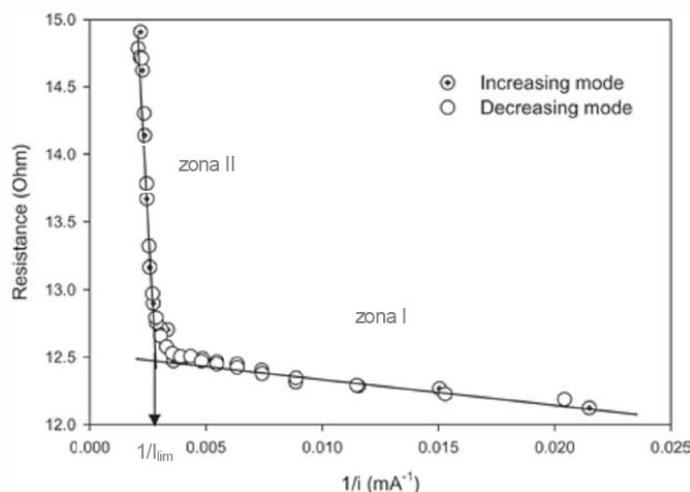


Figura 5.14 Determinación experimental de la intensidad de corriente límite

5.2.6 Ensuciamiento de las membranas: fouling y scaling

Las aguas salobres, especialmente aquellas con elevadas concentraciones de sales, suelen contener materiales coloidales que pueden formar depósitos en la superficie de las membranas. La acumulación de estos materiales es lo que se conoce como fouling y provoca una reducción del área efectiva de las membranas. Como consecuencia, el flujo de solución a través de las MIA y MIC disminuye, al mismo tiempo que tiene lugar un incremento de la resistencia eléctrica con el correspondiente aumento del consumo eléctrico del stack. Incluso es posible en algunos casos que se produzca una pérdida de la selectividad de las membranas [Fidaleo et al, 2005], [Linstrand et al, 2000].

Interrumpir los procesos de ED para limpiar o reemplazar las membranas puede resultar excesivamente caro y por ello actualmente se está investigando cómo prevenir el fouling. La mayoría de los estudios que se están llevando a cabo se centran en el fouling que tiene lugar en las MIA, puesto que las moléculas orgánicas y las partículas coloidales suelen formar compuestos iónicos de carga negativa al interactuar con el agua [Baker, 2004]. Como consecuencia del campo eléctrico aplicado en el stack, estos compuestos cargados negativamente son arrastrados hacia las MIA. Sin embargo, debido a su gran tamaño, no pueden atravesar los poros de las membranas, de modo que quedan incrustados en la interficie de la membrana-disolución.

En los procesos de ED, además de los fenómenos de fouling, puede tener lugar la precipitación de determinadas sales en la superficie de las membranas por exceder el límite de solubilidad de la sal. Este fenómeno es el llamado scaling que, al igual que el fouling, provoca una disminución del flujo, un aumento de la resistencia eléctrica y una pérdida de la selectividad de las membranas [Fidaleo et al, 2005]. En los procesos de concentración de salmueras por ED, el scaling puede venir causado por hidróxidos y sulfatos de metales. Si las disoluciones con las que se trabaja en el stack son alcalinas, los iones calcio y magnesio presentes en las salmueras de alimentación formarán los hidróxidos y sulfatos correspondientes ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaSO_4 y MgSO_4), que precipitarán y se acumularán en la superficie de las membranas.

Para un correcto funcionamiento de la ED y para una larga durabilidad de las membranas, los fenómenos de fouling y scaling deben ser minimizados. En caso de usar la ED para la concentración de salmueras, la precipitación de los hidróxidos y sulfatos puede evitarse trabajando en un medio ácido. Las moléculas orgánicas y las partículas coloidales deberán ser eliminadas en un proceso de filtrado previo. Otra alternativa para reducir el fouling es hacer uso de la electrodiálisis reversible (EDR), que sigue los mismos principios que la ED pero cambiando la polaridad de los electrodos cada cierto intervalo de tiempo. Con la inversión de la polaridad, se consigue cambiar la dirección del campo eléctrico, de modo que las partículas que habían quedado acumuladas en la superficie de las MIA ahora tienden a moverse en sentido opuesto por acción del nuevo campo aplicado. Pero en su movimiento hacia el ánodo, las moléculas ahora se encuentran con una MIC. Al tener las MIC cargas fijas negativas en su estructura y al ser también las moléculas coloidales iones cargados negativamente, existe un fenómeno de repulsión, de modo que estas partículas quedarán en suspensión dentro del compartimento y acabarán siendo arrastradas por la corriente de salmuera que entra en el stack [Allison, 1995].

La Figura 5.15 muestra el fenómeno de fouling en membranas usadas en los procesos de ED. Se trata de imágenes obtenidas por microscopía electrónica gracias a la colaboración del departamento de *Ciencia dels Materials i Eng. Metal.lúrgica* de la ETSEIB durante el mes de mayo 2010. En las imágenes se observan algas y materia orgánica acumulada en la superficie de las membranas después de ser usadas en la planta piloto de ED.

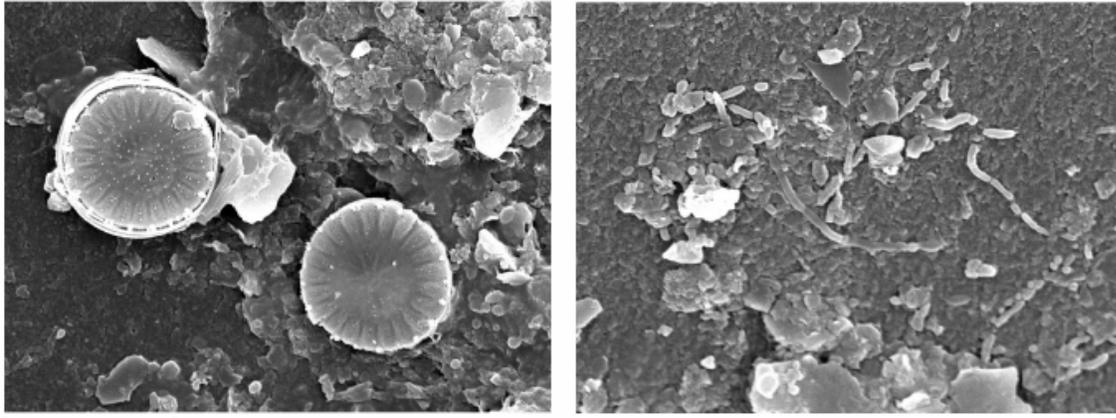


Figura 5.15 Fouling en las membranas del stack usado en la planta piloto de ED del Prat (Izquierda: diatomeas incrustadas en la superficie de una de las membranas; Derecha: acumulación de materia orgánica en una de las membranas)

6 Modelo de concentración de salmuera en el caso de estudio

En este capítulo se presenta el modelo matemático propuesto para simular el comportamiento de la planta piloto de ED anteriormente descrita. Asumiendo un conjunto de simplificaciones, se describen las ecuaciones que representan los diferentes fenómenos electroquímicos que transcurren durante el proceso de ED y que permitirán obtener una visión global de la evolución del sistema.

Dicho modelo ha sido desarrollado por N. Bonet como proyecto Final de Carrera bajo la tutoría del profesor J. L. Cortina del Departamento de Ingeniería Química de la UPC [Bonet, 2010].

6.1 Hipótesis de partida

Debido a la complejidad del sistema estudiado, ha sido necesario asumir algunas simplificaciones para facilitar la modelización del proceso de ED. A continuación, se citan las principales hipótesis consideradas:

- Se asume el modelo de Nernst-Planck:
 - No se consideran interacciones entre iones.
 - Solución ideal: coeficientes de actividad unitarios.
 - El transporte por convección debido al gradiente de presión entre los compartimentos de diluido y concentrado es despreciado ante los fenómenos de migración y difusión.

Como ya se ha comentado, la ecuación de NP está limitada a procesos de ED alimentados con disoluciones diluidas. A pesar de ello, se dan por válidas las premisas citadas propias de este modelo por permitir hacer uso de expresiones matemáticas prácticas y fáciles de usar en la modelización de la ED.

- Únicas especies en disolución: Na^+ y Cl^- .
- Corriente de alimentación constante durante todo el proceso: caudal 500 L/h, concentración variable según el experimento (de media 65 g/L), y temperatura de 25°C.

- Corriente de concentrado de caudal constante y conocido, dependiendo del experimento realizado (de media 410 L/h), ya que es ajustado automáticamente por una bomba para que la diferencia de presión entre compartimentos adyacentes sea de 0,1 bar (ver apartado 7.2.2). La concentración de la corriente de concentrado de entrada al stack para t_0 también será un dato conocido por ser igual a la concentración de la solución de salmuera con que inicialmente se llena el tanque.
- Pérdidas de solución en el stack y a lo largo de los circuitos despreciables.
- No se contemplan las pérdidas de energía (fugas de corriente) hacia el exterior del stack.
- La intensidad de corriente nunca superará el valor de intensidad de corriente límite.
- Todos los compartimentos del stack presentan las mismas condiciones hidrodinámicas y la misma geometría.
- Los compartimentos del stack y el tanque de concentrado son tratados como zonas de mezcla perfecta:
 - Concentración uniforme.
 - Proceso de mezcla instantáneo: concentración de salida igual a la concentración del interior del compartimento/tanque.
- Se asume que las superficies de las membranas de intercambio iónico son planas, paralelas entre sí y de sección transversal uniforme. Así, todos los flujos serán perpendiculares a la superficie de las membranas (unidimensionales) y constantes en estado estacionario.
- Los fenómenos de fouling y scaling no son tenidos en cuenta.
- Membranas ideales: MIA únicamente permeables a los aniones y MIC únicamente permeables al paso de los cationes.
- No se toman en consideración los compartimentos de electrodo, ya que en los procesos industriales de ED se suelen emplear stacks con un número de pares de celdas muy elevado (500-1.000 [Astom Corporation, 2009]), siendo así despreciable el efecto de los dos compartimentos adyacentes a los electrodos sobre el desarrollo del proceso.
- Coeficientes de difusión constantes.
- Coeficiente de transferencia de masa igual para todos los compartimentos, puesto que se asimila que todos ellos son idénticos.

6.2 Volumen de control

Para estudiar el proceso y establecer correctamente las entradas y salidas del sistema, se elige un volumen de control constituido por un par de celdas del stack y el tanque de concentrado.

6.3 Ecuaciones del modelo

El objetivo perseguido al modelar el proceso de ED es intentar predecir el perfil temporal de concentraciones del stack, pues el objetivo del proceso es conseguir la mayor concentración de cloruro sódico posible. También es deseable conocer el consumo energético del proceso, ya que éste será otro parámetro importante a tener en cuenta para evaluar la viabilidad de la ED como método industrial de concentración de salmueras. Para conocer el valor de estas variables de proceso se plantean las ecuaciones que siguen a continuación.

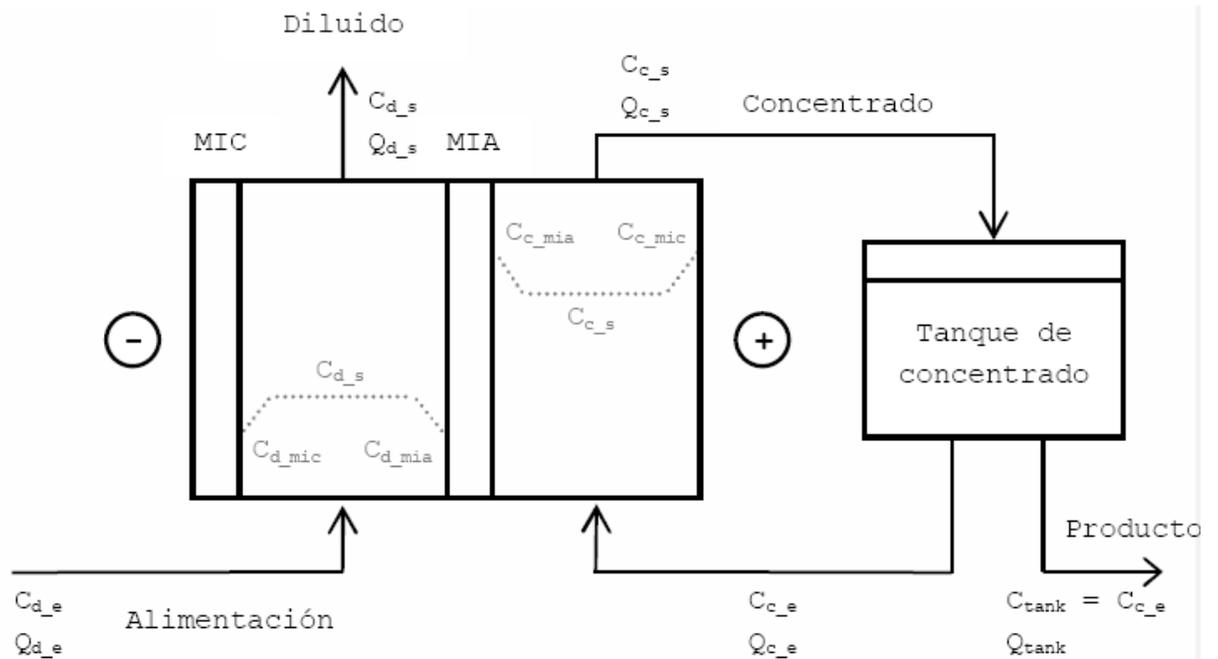


Figura 6.1 Volumen de control utilizado en la modelización

6.3.1 Balance de masa

Al no tener en cuenta en el modelo los compartimentos de electrodo y al considerar que todos los pares de celdas son idénticos, puede asimilarse que los fenómenos de transferencia de masa en

todo el stack corresponden en magnitud a N veces los que tienen lugar en el par de celdas estudiado, siendo N el número de pares de celdas (N= 50 para el stack empleado en la planta piloto de El Prat). Los mecanismos de transferencia de materia en un par de celdas ya han sido estudiados en el apartado 5.2.5.1, en el que se ha visto que deben tenerse en cuenta cuatro fenómenos: la migración iónica, M, la electro-ósmosis, Mw, la difusión iónica, D, y la ósmosis, Dw. Multiplicando por N cada una de estas cuatro ecuaciones se obtienen las expresiones para poder calcular la transferencia de materia como consecuencia de estos mecanismos en la totalidad del stack. Así, resultan las Ec. 12, 13, 14 y 15.

$$M = \frac{\eta \cdot I}{z \cdot F} \cdot 3600 \cdot N$$

Ec. 12

$$M_w = t_w \cdot \frac{\eta \cdot I}{z \cdot F} \cdot 3600 \cdot N$$

Ec. 13

$$D = \frac{D_{Cl_mia} \cdot S}{\sigma_{mia}} \cdot (C_{e_mia} - C_{d_mia}) \cdot 3600 \cdot N + \frac{D_{Na_mic} \cdot S}{\sigma_{mic}} \cdot (C_{e_mic} - C_{d_mic}) \cdot 3600 \cdot N$$

Ec. 14

$$D_w = \frac{D_{w_mia} \cdot S}{\sigma_{mia}} \cdot (C_{e_mia} - C_{d_mia}) \cdot 3600 \cdot N + \frac{D_{w_mic} \cdot S}{\sigma_{mic}} \cdot (C_{e_mic} - C_{d_mic}) \cdot 3600 \cdot N$$

Ec. 15

Puede comprobarse que, mientras que los flujos de migración son constantes a lo largo del tiempo y únicamente dependen de la intensidad de corriente aplicada, el transporte debido a la difusión variará según las concentraciones que se alcancen en las superficies de las membranas.

Únicamente al llegar a concentraciones estacionarias, el flujo por difusión se estabilizará a un valor constante.

Si se representan estos cuatro fenómenos de transferencia de materia en el par de celdas estudiado atendiendo a los conceptos vistos en el apartado 5.2.5.1, resulta la Figura 6.2.

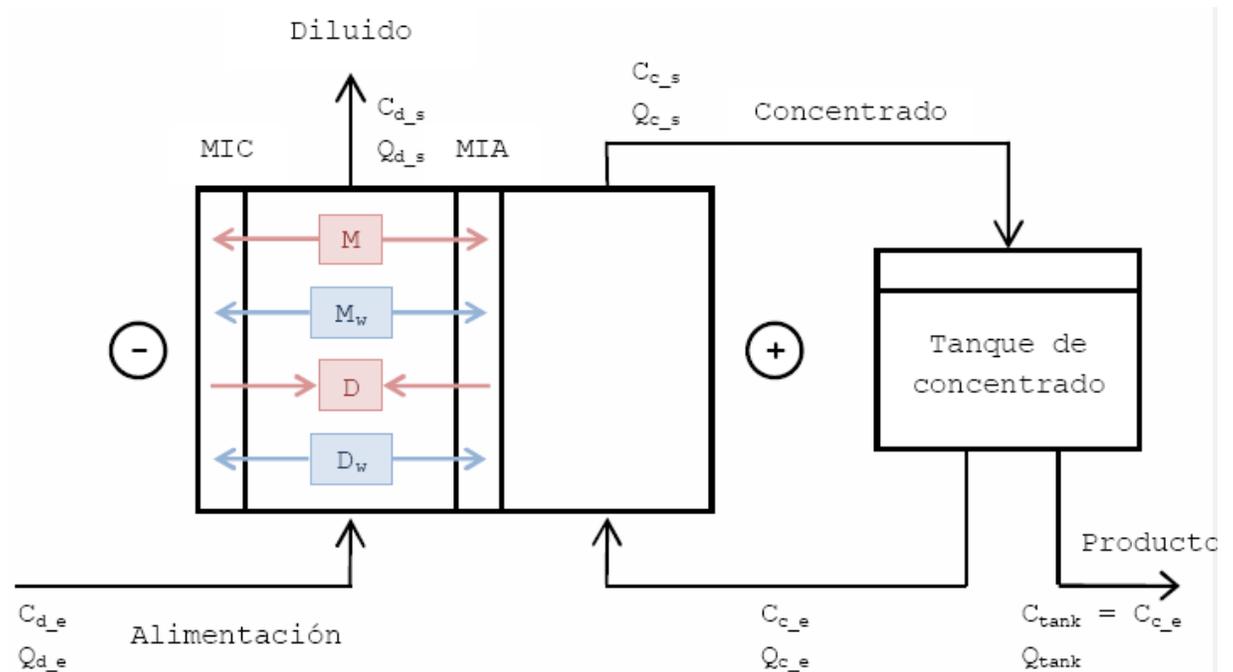


Figura 6.2 Flujos de sal y agua en el volumen de control utilizado

Ahora que son conocidos todos los flujos que existen en el volumen de control, ya es posible realizar los balances de materia pertinentes para todo el stack de ED

Balance de masa en los compartimentos de concentrado

Global:

$$Q_{c_e} + Q_w = Q_{c_s}$$

Ec. 16

$$Q_w = (M_w + D_w) \cdot \frac{Mm_w}{\rho_w}$$

Ec. 17

NaCl:

$$C_{c_e} \cdot Q_{c_e} + M = C_{c_s} \cdot Q_{c_s} + N \cdot V_{celda} \cdot \frac{dC_{c_s}(t)}{dt} + D$$

Ec. 18

$$\approx C_{c_s} \cdot Q_{c_s} + N \cdot V_{celda} \cdot \frac{C_{c_s}(t) - C_{c_s}(t - dt)}{dt} + D$$

Ec. 19

Balance de masa en los compartimentos de diluidoGlobal:

$$Q_{d_e} = Q_{d_s} + Q_w$$

Ec. 20

NaCl:

$$C_{d_e} \cdot Q_{d_e} + D = C_{d_s} \cdot Q_{d_s} + N \cdot V_{celda} \cdot \frac{dC_{d_s}(t)}{dt} + M$$

Ec. 21

$$\approx C_{d_s} \cdot Q_{d_s} + N \cdot V_{celda} \cdot \frac{C_{d_s}(t) - C_{d_s}(t - dt)}{dt} + M$$

Ec. 22

Balance de masa en el tanque de concentrado

Al inicio del cada proceso, el tanque de concentrado es llenado hasta su capacidad máxima. Así pues, el caudal neto que fluye desde las celdas de diluido a las de concentrado será igual el rebose del tanque.

Global:

$$Q_{\text{tan } k} = Q_w$$

Ec. 23

NaCl:

$$C_{c_s} \cdot Q_{c_s} = C_{c_e} \cdot Q_{c_e} + C_{c_e} \cdot Q_{\text{tan } k} + V_{\text{tan } k} \cdot \frac{dC_{c_e}(t)}{dt}$$

Ec. 24

$$\approx C_{c_e} \cdot Q_{c_e} + C_{c_e} \cdot Q_{\text{tan } k} + V_{\text{tan } k} \cdot \frac{C_{c_e}(t) - C_{c_e}(t - dt)}{dt}$$

Ec. 25

Concentración en la superficie de las membranas

Puesto que se asume que las membranas son ideales (100% selectivas a los contraiones), es posible emplear las expresiones propuestas por Ortiz et al. [2005] para calcular las concentraciones en la superficie de las membranas, tanto para los compartimentos de diluido como para los de concentrado (Ec. 26, 27, 28, 29).

$$C_{d_mia} = C_{d_s} - \frac{(1 - t_{Cl}) \cdot \eta \cdot I}{z \cdot F \cdot k_m \cdot S}$$

Ec. 26

$$C_{c_mic} = C_{c_s} + \frac{(1 - t_{Cl^-}) \cdot \eta \cdot I}{z \cdot F \cdot k_m \cdot S}$$

Ec. 27

$$C_{d_mic} = C_{d_s} - \frac{(1 - t_{Na^+}) \cdot \eta \cdot I}{z \cdot F \cdot k_m \cdot S}$$

Ec. 28

$$C_{c_mic} = C_{c_s} + \frac{(1 - t_{Na^+}) \cdot \eta \cdot I}{z \cdot F \cdot k_m \cdot S}$$

Ec. 29

donde: $Q_{d_s} \equiv$ Caudal de salida de los compartimentos de diluido, L/h

$Q_{c_s} \equiv$ Caudal de salida de los compartimentos de concentrado, L/h

$Q_{tanq} \equiv$ Caudal de agua que rebosa del tanque, L/h

$Q_w \equiv$ Caudal de agua que se transmite desde los compartimentos de diluido a los de concentrado adyacentes, L/h

$Mm_w \equiv$ Masa molecular del agua, $g H_2O / mol H_2O$

$\rho_w \equiv$ Densidad del agua, $g H_2O / L H_2O$

$V_{celda} \equiv$ Volumen de las celdas, L

$k_m \equiv$ Coeficiente de transferencia de masa, dm/s

6.3.2 Voltaje del stack

Reescribiendo la Ecuación 10 si se tiene en cuenta que ahora se desea calcular el voltaje a lo largo de todo el stack, se obtiene la Ec. 30, donde se ha prescindido de la resistencia opuesta por los electrodos. La Ec. 31 expresa el conjunto de resistencias que la corriente eléctrica debe vencer al

circular por un par de celdas.

$$V = N \cdot I \cdot R$$

Ec. 30

$$R = R_d + R_c + \frac{R_{mia}}{100 \cdot S} + \frac{R_{mic}}{100 \cdot S}$$

Ec. 31

Las resistencias opuestas por las membranas son datos proporcionados por el proveedor, mientras que las resistencias de las disoluciones en los compartimentos dependerán de la concentración en cada instante. Para poder determinar la correlación existente entre conductividad y concentración de NaCl, se preparan un conjunto de disoluciones con diferentes concentraciones en cloruro sódico y se mide a temperatura ambiente ($T_{amb} = 25^\circ\text{C}$) su conductividad. La regresión lineal correspondiente no es demasiado buena, así que se decide prescindir de las dos primeras medidas, puesto que parecen ser las más alejadas de la tendencia lineal de la gráfica. Si se representan nuevamente los datos, la regresión mejora considerablemente. Aproximando esta gráfica a la ecuación de una recta, se encuentra la relación que se buscaba entre conductividad y concentración (Ec. 32 y 33). Las resistencias de las disoluciones ahora pueden calcularse fácilmente mediante las ecuaciones 34 y 35.

$$\kappa_d = 21.66 \cdot \log(C_{d_{\text{s}}}) \cdot Mm_{NaCl} - 30.62$$

Ec. 32

$$\kappa_c = 21.66 \cdot \log(C_{c_{\text{s}}}) \cdot Mm_{NaCl} - 30.62$$

Ec. 33

$$R_d = 10 \cdot \frac{L}{\kappa_d \cdot S}$$

Ec. 34

$$R_c = 10 \cdot \frac{L}{\kappa_c \cdot S}$$

Ec. 35

donde: $\kappa_c \equiv$ Conductividad de la disolución en los compartimentos de concentrado, S/m

$\kappa_d \equiv$ Conductividad de la disolución en los compartimentos de diluido, S/m

$Mm_{NaCl} \equiv$ Masa molecular del cloruro sódico, $g NaCl / mol NaCl$

$L \equiv$ Longitud de los compartimentos o espaciado entre membranas, dm

6.4 Consumo energético

Se define el consumo energético del proceso como el ratio entre la potencia consumida y las toneladas de producto obtenido (Ec. 36). Es un dato que debe ser calculado una vez se ha alcanzado el estado estacionario, que es cuando la solución que rebosa del tanque presenta la máxima concentración y ésta se mantiene constante.

$$E_{NaCl} = \frac{V(t=t_{ss}) \cdot I}{C_{\tan k}(t=t_{ss}) \cdot Q_{\tan k}(t=t_{ss}) \cdot \frac{Mm_{NaCl}}{1000}} = \frac{V(t=t_{ss}) \cdot I}{C_{c_e}(t=t_{ss}) \cdot Q_{\tan k}(t=t_{ss}) \cdot \frac{Mm_{NaCl}}{1000}}$$

Ec. 36

donde: $E_{NaCl} \equiv$ Consumo eléctrico, $kWh/ton NaCl$

y las concentraciones son expresadas en $mol NaCl/L$

En las figuras 6.3 y 6.4 muestran los ensayos de laboratorio realizados a inicios de 2009 para correlacionar Conductividad con el parametro Cncetración en NaCl:

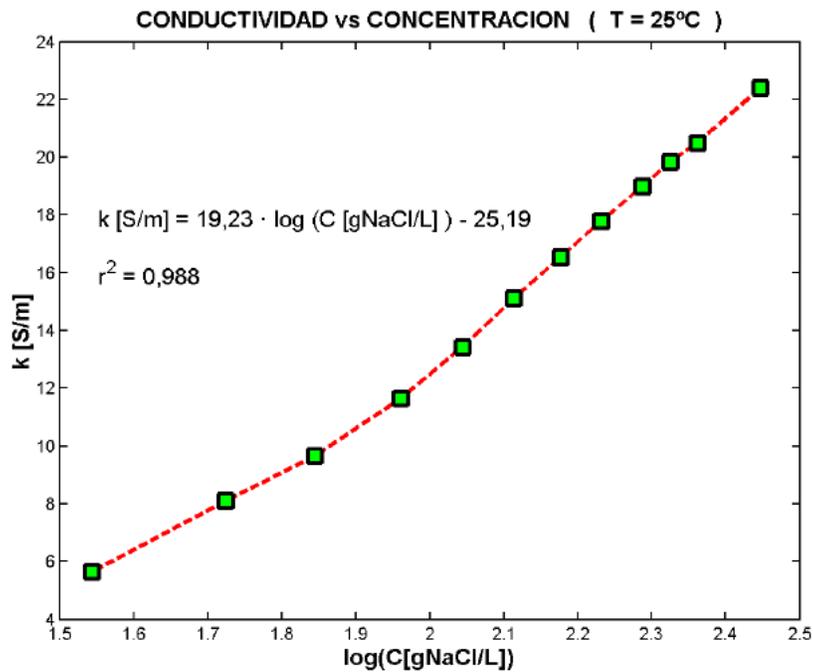


Figura 6.3 Conductividad vs concentración. La fórmula reflejada muestra la mejor aproximación lineal omitiendo los dos primeros puntos.

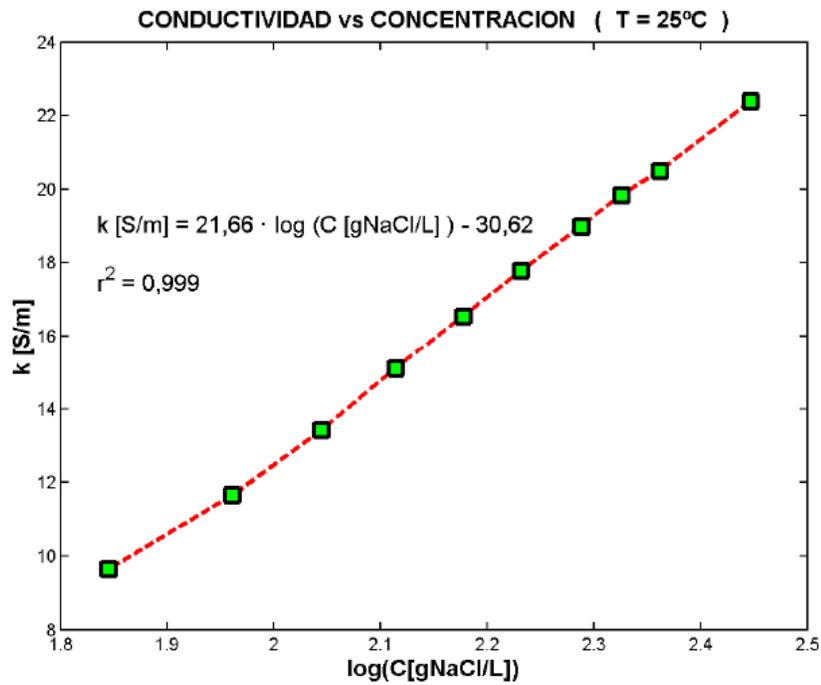


Figura 6.4 Conductividad vs concentración. La fórmula reflejada muestra la mejor aproximación lineal omitiendo los dos primeros puntos.

Puesto que el proceso de ED se inicia desde el estado transitorio, debe tenerse la precaución de calcular el consumo eléctrico utilizando los datos de concentraciones, caudales y voltajes de estado estacionario.

7 DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA EXPERIMENTAL DE CONCENTRACIÓN DE SALMUERA

A finales de 2008 se inicia en El Prat del Llobregat, Barcelona, la construcción de una planta piloto de ED para la concentración de salmueras. La planta se ubica en una zona próxima al mar donde se desarrollan otras actividades de I+D en el ámbito de las tecnologías del agua (proyecto SOSTAQUA [Ohya et al, 2001], [Sostaqua, 2007]). Se alimenta de soluciones rechazo de desalinización de la OI de Dow con membranas de alto factor de recuperación y también del rechazo de OI de la instalación de Dregemont que estudia el sistema de pretratamiento más adecuado para alargar la vida útil de las membranas.



Figura 7.1 Emplazamiento

Tras la finalización de las obras y de los montajes pertinentes, en abril de 2009 se pone en marcha la planta y se inicia su explotación.

En este capítulo se hace una breve descripción del funcionamiento de la planta piloto de ED, puesto que el modelo matemático que posteriormente se presentará tiene por objetivo simular su comportamiento.

7.1 Stack de membranas

El stack de ED empleado en la planta piloto corresponde al modelo comercial Aqualyzer® SV10-50 de EURODIA INDUSTRIE. Las Figuras 7.2 y 7.3 muestran unas fotografías del stack y en la Tabla 7.1 se detallan sus características principales.

Membranas de intercambio iónico	Neosepta AICS, CIMS
Número de pares de celdas	50
Superficie efectiva de membranas	1.000 cm ² /membrana
Espaciadores	Tipo tortuoso SV10W. Longitud de 1,7 m
Electrodos	Tipo DSE. Titanio recubierto de óxido de metal
Potencia total	2,5 kW
Rango de tensión	25 – 65 V
Intensidad máxima	60 A
Máxima presión admisible	3 bar
Máxima presión entre circuito de concentrado y diluido	0,3 bar
Máxima temperatura admisible	40°C
Rango de pH	0 – 10
Dimensiones	620 x 450 x 313 mm

Tabla 7.1 Características del stack de ED de EURODIA INDUSTRIE

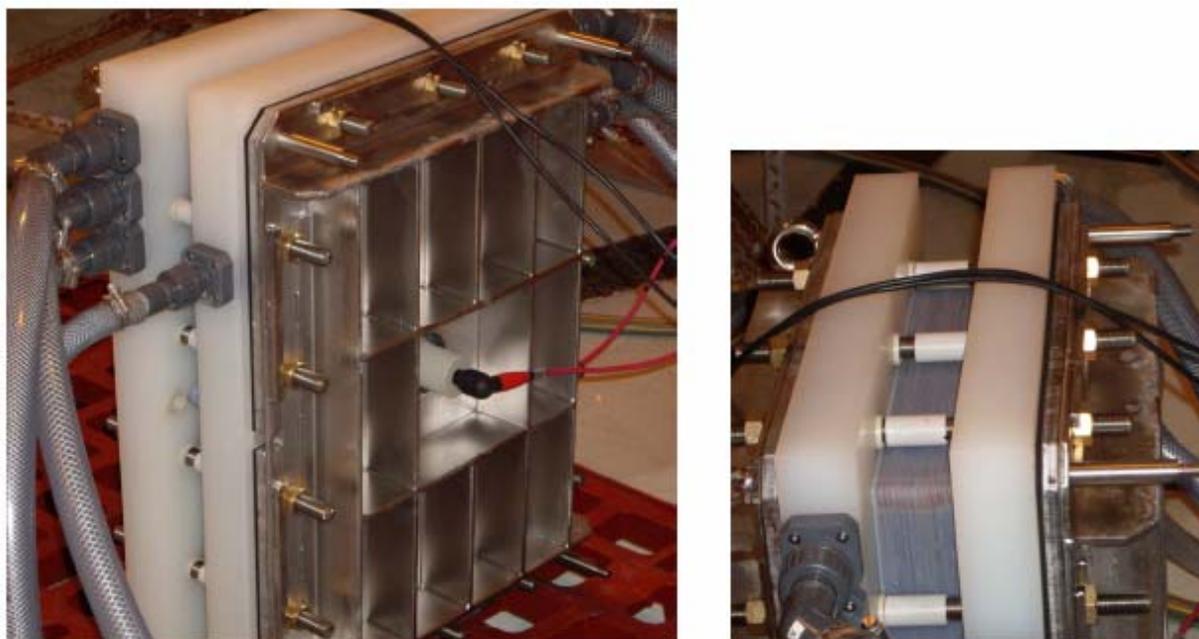


Figura 7.2 Stack de ED usado en la planta piloto



Figura 7.3 Detalle de la disposición de las membranas y los espaciadores dentro del stack de ED (Izquierda: espaciador en la parte superior del conjunto; Derecha: membrana de intercambio iónico en la parte superior del conjunto)

Cabe destacar que las membranas NEOSEPTA además son especialmente selectivas a los iones monovalentes. Incorporan una delgada capa de polielectrolito de carga opuesta a la de la membrana que provoca que consigue mediante el efecto de exclusión de Donnan ser más selectivas para los iones multivalentes que para los monovalentes. Así, los iones Na^+ y Cl^- podrán pasar de los compartimentos de diluido a los de concentrado a través de las MIA y MIC, mientras que iones divalentes presentes también en las salmueras de alimentación, como Ca^{2+} , Mg^{2+} o SO_4^{2-} , permanecerán prácticamente en su totalidad en los compartimentos de diluido al no poder atravesar las membranas.

Este efecto que se comprueba con los resultados experimentales, resulta una ventaja competitiva importante del sistema de concentración por electrodiálisis frente a los demás en términos de calidad de la salmuera producida.

Aunque en este capítulo entramos a describir el funcionamiento de la instalación de electrodiálisis, en el anexo II se especifican las características técnicas de la planta piloto de ED y en el anexo III se detalla el desarrollo de las fases de construcción y arranque de la planta piloto.

7.2 Circuitos

Una planta de ED consta básicamente de los siguientes circuitos:

- Circuito de alimentación
- Circuito de diluido
- Circuito de electrodos
- Circuito de concentrado

La configuración de dichos circuitos depende principalmente de la aplicación de la unidad de ED y de los requerimientos del producto [Tsiakis et al, 2005]. Seguidamente, se explican las

características de estas corrientes en el caso de estudio, así como la configuración adoptada (Figura 7.4).

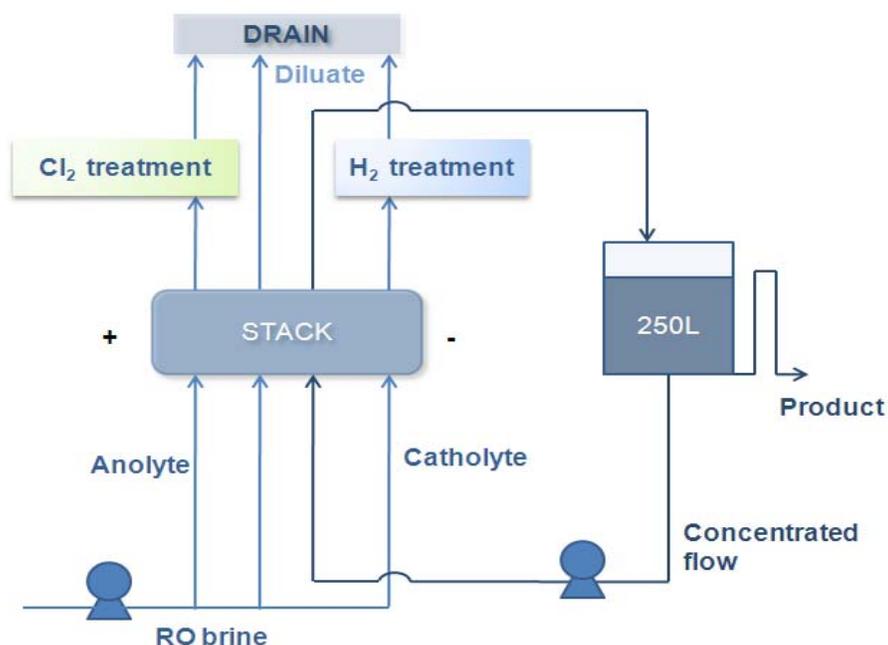


Figura 7.4 Esquema de circuitos de la planta piloto de Electrodiálisis

7.2.1 Circuito de alimentación

La alimentación del stack se realiza con la salmuera de rechazo de las plantas piloto de OI de Degremont y Dow más o menos al doble de concentración de NaCl respecto a la concentración de agua de mar (la salmuera de DOW presenta una concentración más elevada ya que su OI trabaja con factores de recuperación mayores).

Debido a la gran y continua disponibilidad de salmuera de alimentación (el caudal necesario para alimentar la planta piloto de ED representa sólo una pequeña parte del total generado por las dos plantas de OI), se opera en un único paso, es decir, sin recirculaciones. De este modo, la salmuera no llega a desconcentrarse totalmente y, por tanto, el gradiente de concentración entre los compartimentos de diluido y concentrado será menos acusado que en el caso de trabajar con recirculación. Así, se consigue disminuir los fenómenos de difusión iónica y ósmosis, procesos que van en contra de los intereses de la ED puesto que ambos tienden a desconcentrar la corriente de concentrado. Además, trabajar en un único paso también permite operar a intensidades de corriente

elevadas, lo que resulta una gran ventaja para concentrar con mayor rapidez la salmuera del circuito de concentrado.

Al llegar a la entrada del stack, una parte de la salmuera de alimentación entra como diluido en las celdas y otra alimenta el circuito de los electrodos. El flujo de la corriente de electrodos debe ser de 80-150 L/h mientras que el de diluido es de mínimo 500 L/h. Las semireacciones que tienen lugar en los electrodos generan cloro (en forma de ácido hipocloroso HClO) en el ánodo e hidrógeno gas (H_2) e iones hidroxilo (OH^-) en el cátodo. En el circuito catódico el pH aumenta sensiblemente como consecuencia de la presencia de los iones hidroxilo, lo que podría generar la precipitación de los iones calcio y magnesio presentes en la salmuera en forma de los hidróxidos correspondientes, pudiendo llegar a obturar los poros de las membranas (fenómeno de fouling, ver apartado 5.2.6). Es por ello que debe acidificarse el medio, de modo que se opta por dosificar ácido clorhídrico (HCl) en el circuito del cátodo, garantizando además que bajo ninguna circunstancia se supere un pH de 10. Típicamente, se trabaja con un pH de entre 3 y 5.

Para eliminar el hidrógeno gas, la corriente catódica se envía a un separador de gases que ventea a la atmósfera, mientras que la eliminación del cloro activo producido en el circuito anódico se realiza mediante neutralización con bisulfito sódico ($NaHSO_3$) en un mezclador estático. Las corrientes de salida se vierten a un colector de rechazo.

7.2.2 Circuito de concentrado

El circuito de concentrado es un circuito en recirculación (Figura 7.5) ya que con un solo paso por las celdas del stack no sería suficiente para alcanzar la concentración deseada. Como orden de magnitud se estima que a cada paso por el stack la salmuera gana 6 g NaCl/L de concentración.

El caudal de concentrado se ajusta automáticamente a través de una bomba para que la presión de los compartimentos de concentrado sea igual a la de los compartimentos de diluido más un diferencial máximo de 0,3 bar. La consigna de presión es ligeramente superior en las celdas de concentrado para favorecer la transferencia de solución desde los compartimentos de concentrado a los de diluido por convección y así evitar la dilución de la solución concentrada. De cualquier forma el

gradiente de presión entre compartimentos debe ser pequeño para asegurar que las pérdidas de solución concentrada sean mínimas y porque debe recordarse que las membranas no soportarían una diferencia de presión entre ambos compartimentos que fuera superior a 0,3 bar, para evitar roturas de las mismas.

Antes de iniciarse el proceso de ED, debe llenarse el tanque de concentrado usando la misma salmuera de rechazo de OI con la que se alimentará el stack. Durante el proceso, la salmuera de este circuito se irá concentrando gracias al arrastre electroquímico ya explicado en el capítulo 5.

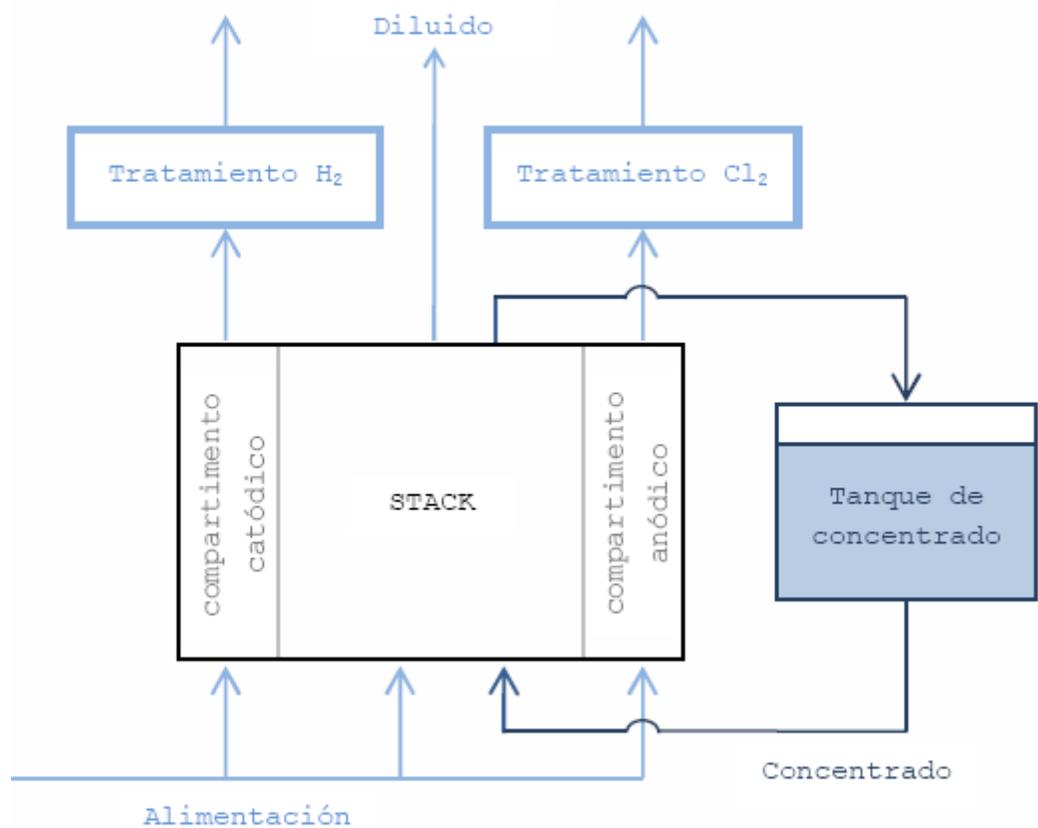


Figura 7.5 Configuración de los circuitos de la planta piloto

En la Figura 7.6 se muestra una fotografía del stack de ED usado en la planta piloto con las conexiones que conforman los circuitos de alimentación y de concentrado, y la instrumentación necesaria (bombas, válvulas, controladores...) para que el proceso tenga lugar correctamente.



Figura 7.6 Visión global del stack y de las tuberías que conforman los diferentes circuitos en la planta piloto

En el Anexo II se adjunta el diagrama de proceso correspondiente donde se ilustran los diferentes circuitos de los que consta la planta, así como la instrumentación principal asociada al proceso descrito.

9 RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CONCENTRACIÓN DE SALMUERA EN CONDICIONES DE OPERACIÓN REALES

Durante el mes de marzo, una vez resueltos los problemas de diseño de la planta y con el conocimiento acumulado en los experimentos preliminares, en cuanto a la importancia de controlar las variables críticas durante el proceso de concentración (control del pH, voltaje, limpiezas químicas,...), se llevan a cabo 2 últimos experimentos de concentración con resultados fiables. Desafortunadamente a finales de marzo las plantas piloto no pueden seguir operando ya que el ayuntamiento del Prat obliga a abandonar los terrenos donde estaban situadas.

Por tanto, los 2 experimentos que describimos a continuación se han llevado a cabo en las condiciones de trabajo más controladas posible y permiten validar el modelo teórico que hemos desarrollado (ver capítulo 10). Además, para alcanzar la mayor concentración en menos tiempo se reduce el volumen del tanque de concentrado de 1000 L a 250 L.

Dichos resultados han sido presentados en el Congreso Ibero Americano de Ciencia y Tecnología de Membranas CITEM 2010 (www.dq.fct.unl.pt/CITEM2010) y en el *North American Membranes Society* NAMS 2010 (www.nams-icim2010.org/Home-New.html). También están pendientes de publicación 2 artículos en la revista *Desalination* de la editorial Elsevier.

A continuación describimos los resultados de estos 2 ensayos en los que se añade un análisis del consumo energético del proceso de concentración.

9.1 Experimento de concentración en condiciones reales nº 1

Salmuera de alimentación: salmuera de rechazo de OI de Degremont

Consigna de intensidad: 40 A

Consignas de caudales: Diluido y concentrado a 500 l/h y el ánodo y el cátodo a 150 l/h.

Voltaje promedio: 30 V

Horas de funcionamiento: 40 h

Temperatura media de la salmuera en la salida de la celda: 15 °C

Los resultados de concentración de NaCl en los circuitos diluido, concentrado a lo largo del experimento se detallan en la Tabla 9.1 y de forma gráfica en la Figura 9.1:

t (min)	t (horas)	V (V)	Conc. Salida Diluido (g NaCl/L)	Δ NaCl Diluido Inst. (g/L)	Conc. Entrada Inst. Concentrado (g NaCl/L)	Concentracion Salida Inst. Circ. Conc.(g NaCl/L)	Δ NaCl Concent. Inst. (g/L)
0	0	44,1			66,40		
120	2	39,8	58,32	6,56	91,10	99,44	8,34
240	4	40	58,90	5,98	112,84	131,44	18,6
360	6	34,2	58,48	6,40	135,60	140,99	5,39
480	8	33,2	58,37	6,51	152,71	158,24	5,53
600	10	30,9	58,48	6,40	168,78	175,21	6,43
720	12	29,5	59,11	5,77	185,81	188,51	2,7
840	14	31,8	58,95	5,93	195,78	200,44	4,66
960	16	30,9	59,26	5,62	209,30	210,29	0,99
1080	18	32,3	59,16	5,72	214,36	218,52	4,16
1200	20	29,8	60,10	4,78	225,43	231,02	5,59
1320	22	28,3	60,20	4,68	231,78	232,59	0,81
1440	24	31,6	59,57	5,31	235,01	240,05	5,04
1560	26	29,8	59,78	5,10	242,35	241,28	-1,07
1680	28	34,2	59,68	5,20	248,22	246,93	-1,29
1800	30	28,4	59,57	5,31	249,50	245,88	-3,62
1920	32	31,8	59,57	5,31	252,72	252,36	-0,36
2040	34	31,5	59,57	5,31	254,92	253,39	-1,53
2160	36	37	59,26	5,62	257,12	253,84	-3,28
2280	38	28,4	59,95	4,93	256,86	256,74	-0,12
2400	40	31,1	60,19	4,69	258,37	262,34	3,97

Tabla 9.1 Evolución temporal de la concentración de NaCl en el concentrado y en el diluido

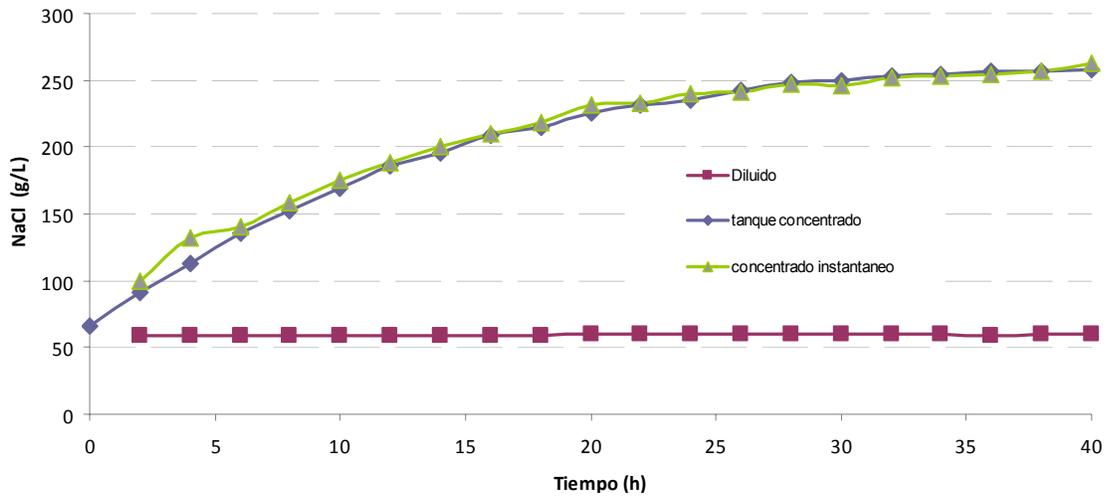


Figura 9.1 Evolución temporal de la concentración de NaCl en el concentrado y en el diluido

La evolución del voltaje de la celda durante el experimento se representa en la figura siguiente.

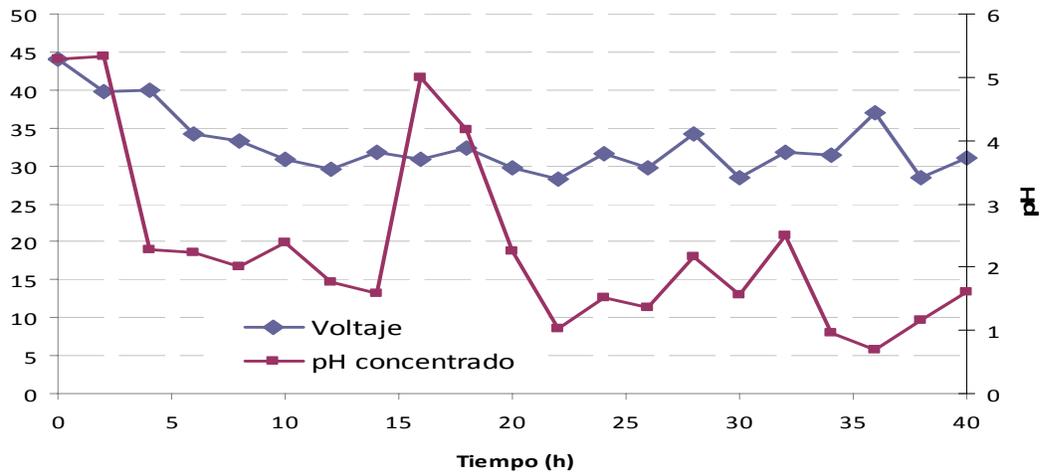


Figura 9.2 Voltaje y pH de salida de la celda respecto al tiempo

Se observa como se consigue mantener estable la tensión de la celda, mediante el control del pH en el circuito de concentrado siempre por debajo de 5.

En cuanto a la migración de NaCl a cada paso por el stack, puede observarse en la figura siguiente que del lado del diluido se mantiene relativamente constante entorno a 6 g NaCl/ L durante el experimento. Mientras que en el caso del concentrado la migración en términos de g de NaCl por L

decrece hasta un valor entorno a 4 g NaCl/ L debido al efecto de migración y difusión de agua desde el diluido al concentrado y a la contra-difusión de iones Na y Cl del concentrado al diluido.

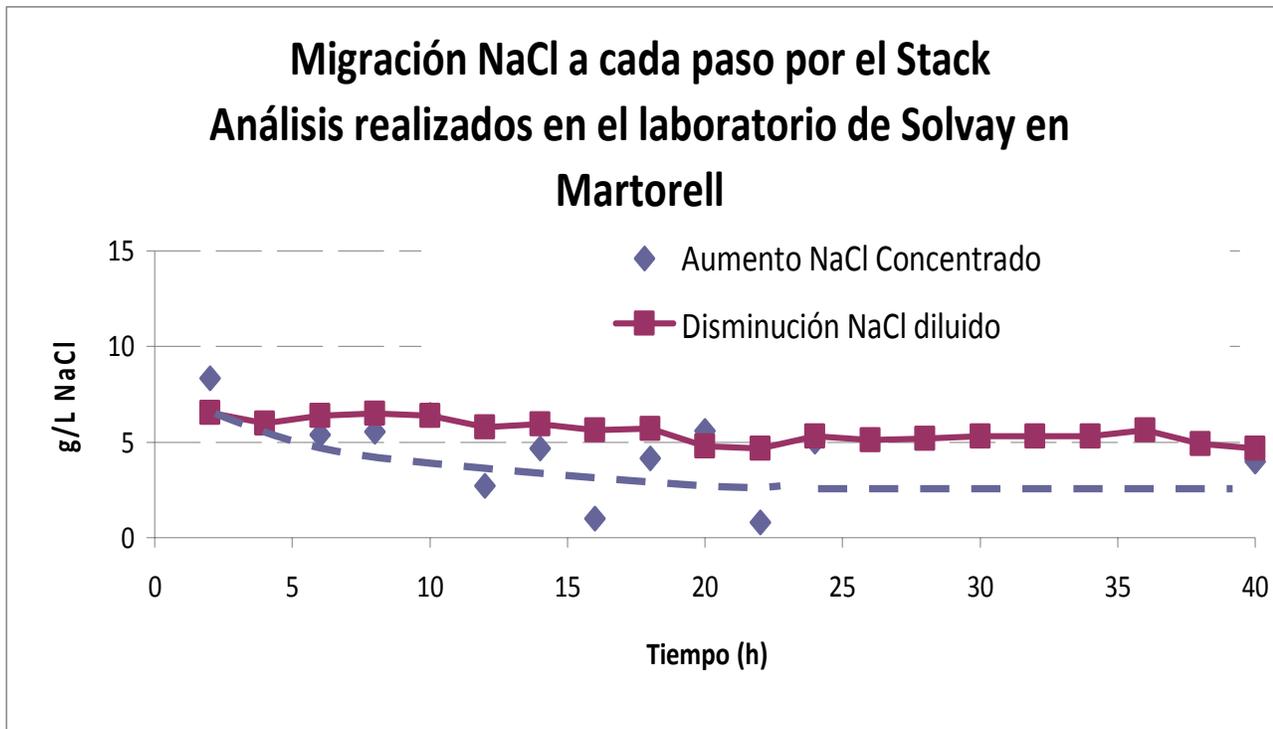


Figura 9.3 Disminución de NaCl en el diluido y aumento de cloruro sódico en el concentrado del experimento

La Figura 9.4 demuestra el efecto de la temperatura sobre la tensión y consecuentemente en el consumo energético del proceso.

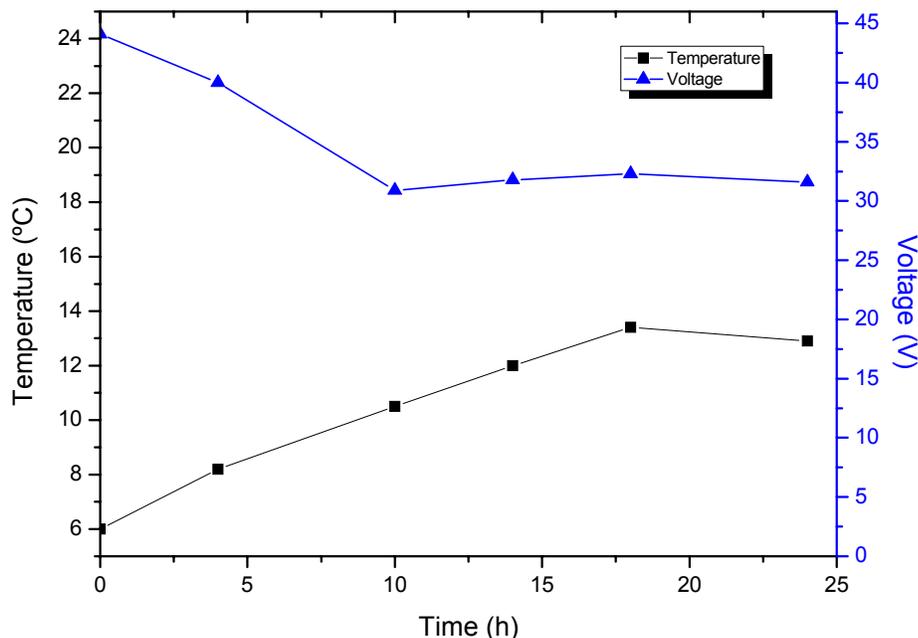


Figura 9.4 Efecto de la temperatura sobre la tension del stack

Finalmente, para este experimento analizamos el consumo energético en relación a la concentración en cloruro sódico. Al ser un proceso de concentración por arrastre electroquímico el consumo específico se entiende como el ratio entre los kWh eléctricos consumidos por los kg de NaCl obtenidos en el tanque de concentrado.

$$Power\ Consumption\ (kWh / kg\ NaCl) = \frac{Membrane\ stack\ potential \cdot (V) \cdot I \cdot (A)}{Production\ \left(\frac{g\ NaCl}{h}\right)}$$

Observamos que la curva de consumo (Figura 9.5) sigue un comportamiento cuadrático lo que explica por la importancia creciente de los fenómenos de difusión de agua y de iones Na y Cl a lo largo del experimento. Según el gráfico, para alcanzar un nivel de concentración de 200 g NaCl/L el consumo acumulado es de 0,27 kWh/ kg de sal producida.

Por otro lado, hay que decir que las condiciones del experimento consideraron un volumen del tanque constante de 250 L, sin tener en cuenta el caudal de rebose por efecto de migración y difusión de agua. Por ello el cálculo del consumo específico no es más que una aproximación ya que el consumo resulta sobrevalorado especialmente en la última fase del experimento.

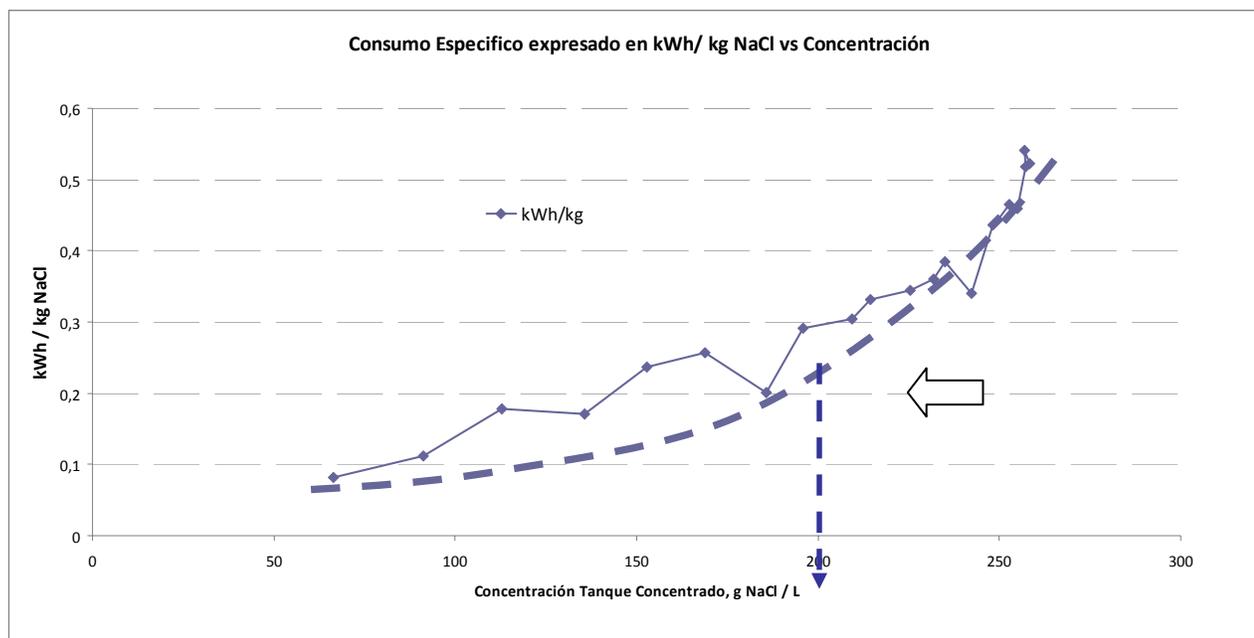


Figura 9.5 Evolución del consumo acumulado a lo largo del proceso de concentración.

t (min)	t (horas)	V (V)	Conc. Entrada Inst. Concentrado (g NaCl/L)	Rendiment Faradic diluit	Consumo kW h/Kg NaCl
0	0	44,1	66,40		0,08
120	2	39,8	91,10	74%	0,11
240	4	40	112,84	68%	0,18
360	6	34,2	135,60	73%	0,17
480	8	33,2	152,71	75%	0,24
600	10	30,9	168,78	73%	0,26
720	12	29,5	185,81	66%	0,20
840	14	31,8	195,78	67%	0,29
960	16	30,9	209,30	64%	0,30
1080	18	32,3	214,36	65%	0,33
1200	20	29,8	225,43	55%	0,34
1320	22	28,3	231,78	53%	0,36
1440	24	31,6	235,01	60%	0,39
1560	26	29,8	242,35	58%	0,34
1680	28	34,2	248,22	59%	0,44
1800	30	28,4	249,50	61%	0,44
1920	32	31,8	252,72	61%	0,47
2040	34	31,5	254,92	60%	0,46
2160	36	37	257,12	64%	0,52
2280	38	28,4	256,86	56%	0,54
2400	40	31,1	258,37	54%	0,52

Tabla 9.2 Consumo Especifico del proceso de concentración

El análisis de los datos de consumo permite sacar las siguientes conclusiones:

a) En las condiciones de operación el consumo específico para alcanzar una concentración final de 260 g NaCl/L es de 0,52 kWh/kg NaCl.

b) El proceso de evaporación por aporte de energía térmica requeriría 8,65 kWh por kg NaCl para alcanzar la concentración de 260 g NaCl/L a partir de los 60 g NaCl/L iniciales, es decir un consumo 17 veces superior al del proceso de concentración por electrodiálisis.

c) A la vista de la curva de consumo Figura.9.5 la tecnología de electrodiálisis es más eficiente en la fase de concentración desde los 60 g hasta 200 g NaCl /L. La Tabla 9.3 muestra que el ratio entre la energía consumida por la EDI respecto a la de evaporación es 38 veces inferior hasta niveles de 200 g NaCl /L, pero a partir de esta concentración el consumo específico por EDI cobra importancia relativa.

t (min)	t (horas)	Conc. Entrada Inst. Concentrado (g NaCl/L)	Consumo Energetico por EDI kWh/Kg NaCl	Consumo Energetico por Evap. (kWh/kg)	Consumo Evap / Consumo EDI
0	0	66,40	0,08	1,63	20
120	2	91,10	0,11	4,19	37
240	4	112,84	0,18	5,52	31
360	6	135,60	0,17	6,45	38
480	8	152,71	0,24	6,97	29
600	10	168,78	0,26	7,36	29
720	12	185,81	0,20	7,70	38
840	14	195,78	0,29	7,87	27
960	16	209,30	0,30	8,08	26
1080	18	214,36	0,33	8,15	25
1200	20	225,43	0,34	8,29	24
1320	22	231,78	0,36	8,37	23
1440	24	235,01	0,39	8,41	22
1560	26	242,35	0,34	8,49	25
1680	28	248,22	0,44	8,55	20
1800	30	249,50	0,44	8,56	19
1920	32	252,72	0,47	8,59	18
2040	34	254,92	0,46	8,61	19
2160	36	257,12	0,52	8,63	17
2280	38	256,86	0,54	8,63	16
2400	40	258,37	0,52	8,65	17

Tabla 9.3 Comparación consumos energéticos electrodiálisis frente a evaporación

d) Según la Tabla 9.2 el rendimiento farádico -aprovechamiento de la fuerza electroquímica para la migración de iones Na y Cl según la ley de Faraday- cae del 70 a 60% a partir de concentraciones de 200 g NaCl/ L lo que confirma que el proceso de EDI es más eficiente en la primera etapa de concentración.

Necesitamos confirmar esta información en un segundo ensayo de concentración.

9.2 Experimento de concentración en condiciones reales nº 2

Salmuera de alimentación: salmuera de rechazo de OI de Degremont

Consigna de intensidad: 30A

Consignas de caudales: Diluido y concentrado a 500 l/h y el ánodo y el cátodo a 150 l/h.

Voltaje promedio: 25 V

Horas de funcionamiento: 42 h

Temperatura media de la salmuera en la salida de la celda: 17 °C

t (min)	t (horas)	V (V)	Conc. Salida Diluido (g NaCl/L)	Δ NaCl Diluido Inst. (g/L)	Conc. Entrada Inst. Circ. Conc. (g NaCl/L)	Concentracion Salida Inst. Circ. Conc.(g NaCl/L)	Δ NaCl Concent. Inst. (g/L)
0	0	24,2			80,11		
120	2	23	60,05	5,68	98,65	102,91	4,26
240	4	23,1	60,36	5,37	116,86		
360	6	29			129,95	133,75	3,8
480	8	24,4	60,05	5,68	143,24	146,15	2,91
600	10	23,7	59,95	5,78	156,01	157,84	1,83
720	12	28,5			164,98		
840	14	28,5	59,84	5,89	173,41	177,82	4,41
960	16	27,1			178,54	180,05	1,51
1080	18	27,8	60,10	5,63	186,02	186,49	0,47
1200	20	22,8	60,05	5,68	194,53	195,95	1,42
1320	22	22,7			198,97	201,89	2,92
1440	24	26,7	60,57	5,16	207,57	209,10	1,53
1560	26	24,2			212,72	213,14	0,42
1680	28	23			213,19	217,27	4,08
1800	30	24	60,68	5,05	220,83	223,22	2,39
1920	32	25	60,52	5,21	223,68	224,57	0,89
2040	34	28,3			229,67	227,45	-2,22
2160	36	23,1	60,26	5,47	230,66	231,32	0,66
2280	38	24,4			229,68	229,55	-0,13
2400	40	28,2	59,57	6,16	234,36	234,23	-0,13
2520	42	28,3	59,52	6,21	231,78	230,28	-1,5

Tabla 9.4 Evolución temporal de la concentración de NaCl en el concentrado y en el diluido

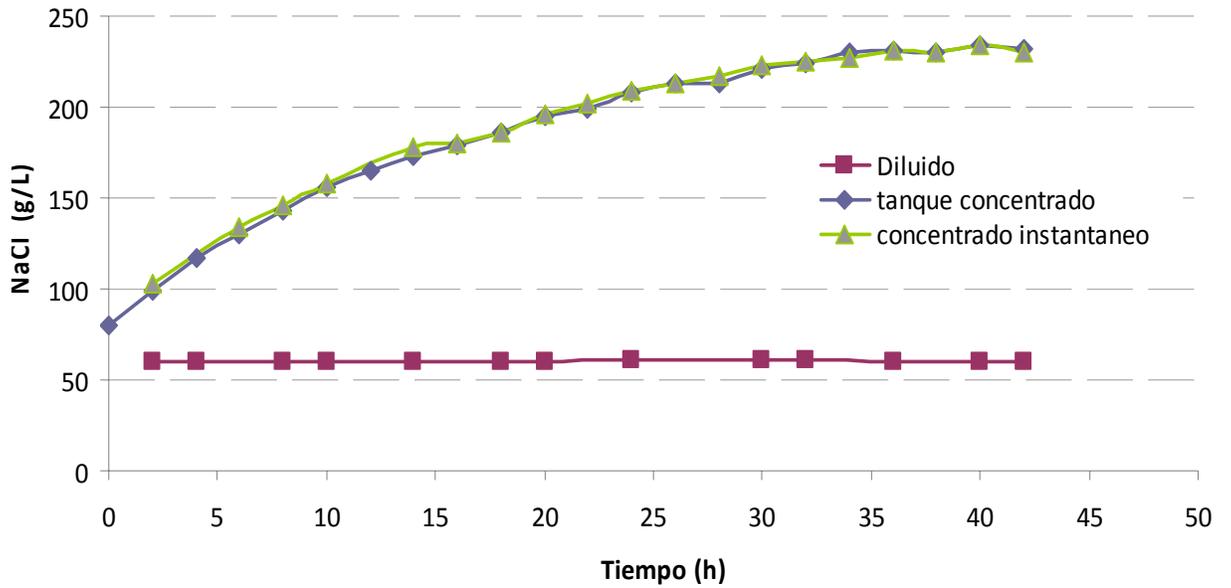


Figura 9.6 Evolución temporal de la concentración de NaCl en el concentrado y en el diluido

La evolución del voltaje de la celda durante el experimento se representa en la figura siguiente.

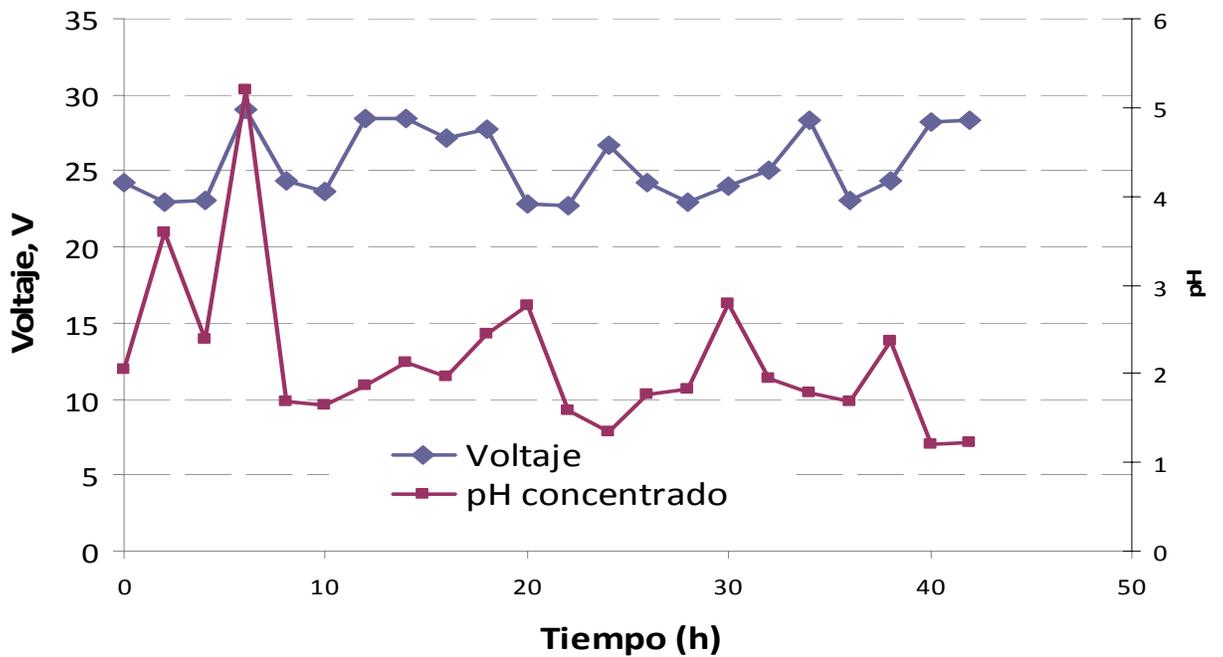


Figura 9.7 Voltaje y pH de salida de la celda respecto al tiempo

Como en el experimento nº 1, se observa cómo se consigue mantener estable la tensión de la celda mediante el control del pH en el circuito de concentrado siempre por debajo de 5.

En cuanto a la migración de NaCl, puede observarse en la Figura 9.8 que del lado del diluido se mantiene relativamente constante en torno a 6 g NaCl/L. Mientras que en el caso del concentrado la migración en términos de NaCl por l decrece hasta un valor entorno a 4 g NaCl/L debido al efecto de migración de agua y difusión confirmando los resultados del experimento anterior.

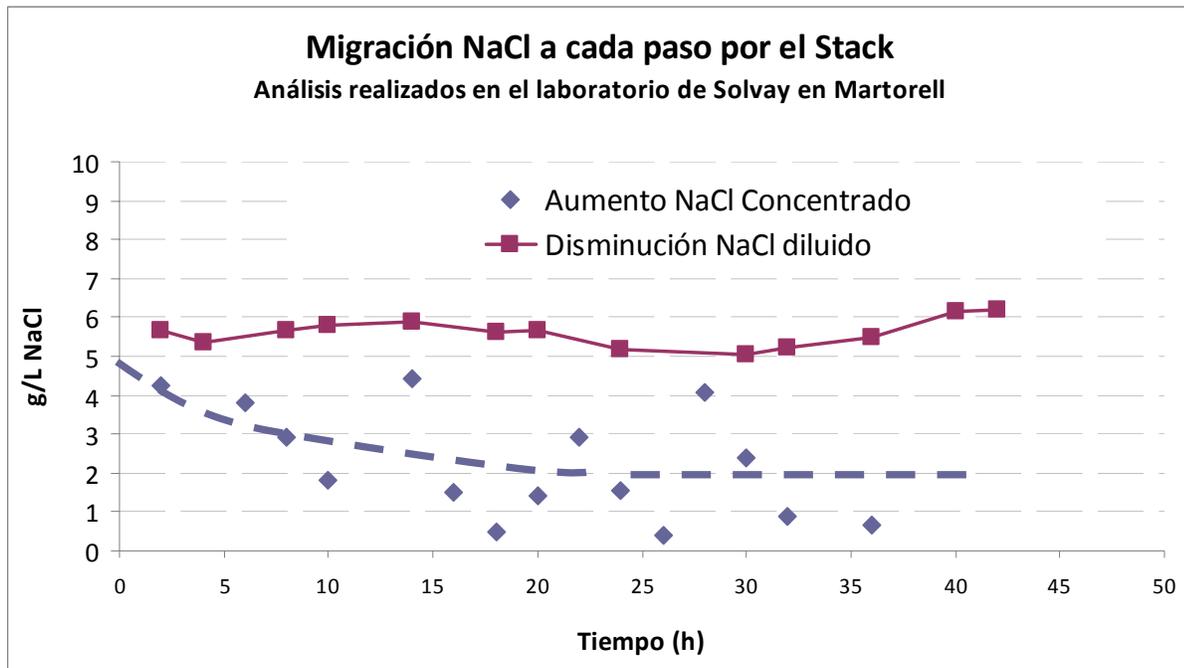


Figura 9.8 Disminución de cloruro sódico en el diluido y aumento de cloruro sódico en el concentrado del experimento

Finalmente, si analizamos el consumo energético utilizado para la concentración de salmuera en relación a la concentración en cloruro sódico vemos que igual que en el caso anterior sigue una curva cuadrática de consumo.

Según el gráfico, para alcanzar un nivel de concentración de 200 g NaCl/L el consumo acumulado es de 0,2 kWh/ kg de sal producida.

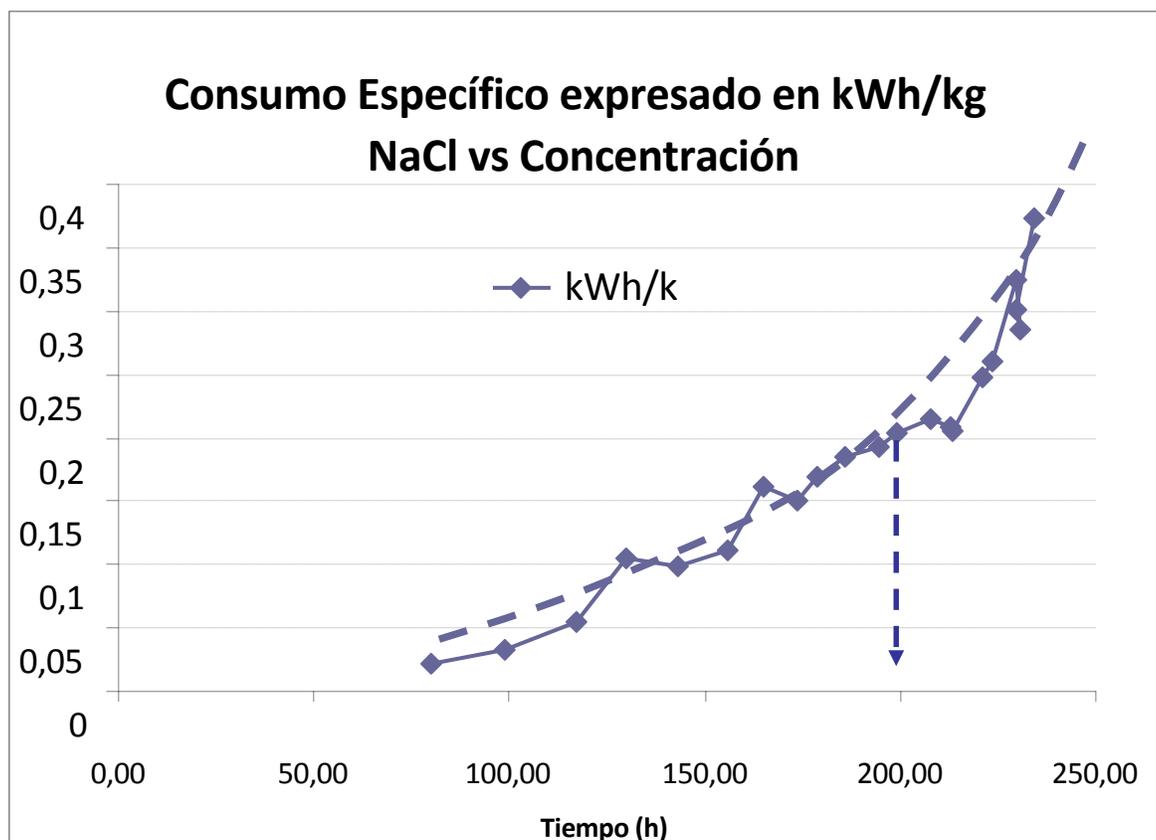


Figura 9.9 Evolución del consumo acumulado a lo largo del proceso de concentración.

Finalmente, la comparación del consumo energético de la electrodiálisis frente al sistema de concentración por evaporación demuestra lo observado en el experimento nº 1 y es que la electrodiálisis es el sistema más eficiente en la primera fase de concentración confirmando el resultado del experimento anterior.

t (min)	t (horas)	V (V)	Concentracion Salida Inst. Circ. Conc.(g NaCl/L)	Rendiment Faradic diluit	Consumo Energetico por EDI kWh/Kg NaCl
0	0	24,2			0,02
120	2	23	102,91	87%	0,03
240	4	23,1		82%	0,06
360	6	29	133,75		0,11
480	8	24,4	146,15	87%	0,10
600	10	23,7	157,84	88%	0,11
720	12	28,5			0,16
840	14	28,5	177,82	90%	0,15
960	16	27,1	180,05		0,17
1080	18	27,8	186,49	85%	0,18
1200	20	22,8	195,95	86%	0,19
1320	22	22,7	201,89		0,20
1440	24	26,7	209,10	79%	0,22
1560	26	24,2	213,14		0,21
1680	28	23	217,27		0,20
1800	30	24	223,22	77%	0,25
1920	32	25	224,57	79%	0,26
2040	34	28,3	227,45		0,33
2160	36	23,1	231,32	83%	0,28
2280	38	24,4	229,55		0,30
2400	40	28,2	234,23	94%	0,37
2520	42	28,3	230,28	94%	

Tabla 9.5 Consumo Especifico del proceso de concentración

Hay que destacar las siguientes observaciones del análisis de los resultados del experimento:

a) En las condiciones de operación el consumo específico para alcanzar una concentración final de 230 g NaCl/L es de 0,37 kWh/kg NaCl bastante inferior a la del experimento nº 1, porque el factor de conversión (ver Tabla 9.6) es de 2.9 frente a 3.9 del experimento nº 1.

b) El proceso de evaporación por aporte de energía térmica requeriría 8,22 kWh por kg NaCl para alcanzar la concentración de 230 g NaCl/ L desde los 60 g NaCl/ L iniciales, es decir, un consumo 22 veces superior al del proceso de concentración por electrodiálisis.

t (horas)	V (V)	Conc. Entrada Inst. Circ. Conc. (g NaCl/L)	Consumo Energetico por EDI kWh/Kg NaCl	Consumo Energetico por Evap. (kWh/kg)	Consumo Evap / Consumo EDI
0	24,2	80,11	0,02	3,10	146
2	23	98,65	0,03	4,57	138
4	23,1	116,86	0,06	5,56	101
6	29	129,95	0,11	6,11	58
8	24,4	143,24	0,10	6,55	66
10	23,7	156,01	0,11	6,91	62
12	28,5	164,98	0,16	7,13	44
14	28,5	173,41	0,15	7,31	49
16	27,1	178,54	0,17	7,42	44
18	27,8	186,02	0,18	7,56	41
20	22,8	194,53	0,19	7,71	40
22	22,7	198,97	0,20	7,78	38
24	26,7	207,57	0,22	7,91	37
26	24,2	212,72	0,21	7,98	38
28	23	213,19	0,20	7,99	39
30	24	220,83	0,25	8,09	33
32	25	223,68	0,26	8,13	31
34	28,3	229,67	0,33	8,20	25
36	23,1	230,66	0,28	8,21	29
38	24,4	229,68	0,30	8,20	27
40	28,2	234,36	0,37	8,25	22
42	28,3	231,78		8,22	

Tabla 9.6 Comparación consumos energéticos electrodiálisis frente a evaporación

c) A la vista de la curva de consumo (Figura 9.9) la tecnología de electrodiálisis es más eficiente en la fase de concentración desde los 60 g hasta 200 g NaCl /L. La Tabla 9.5 confirma el resultado del experimento anterior y es que el ratio entre la energía consumida por la EDI respecto a la de evaporación es **38 veces inferior** hasta niveles de 200 g NaCl / L, pero a partir de esta concentración, el consumo específico por EDI se dispara.

d) Este segundo experimento de concentración alcanza un nivel de concentración inferior de 230 g NaCl debido a que la intensidad de este experimento es inferior 30 A equivalente a 0,3 kA/m² frente a los 0,4 kA/m² del experimento anterior (ver Tabla 9.7). Esta relación entre la densidad de

corriente y la concentración final será uno de los resultados validados por el modelo teórico (ver capítulo siguiente).

	$I_d = 0.4 \text{ kA/m}^2$ 40 hours			$I_d = 0.3 \text{ kA/m}^2$ 45 hours		
	C initial (g/L)	C final (g/L)	CF	C initial (g/L)	C final (g/L)	CF
NaCl	66.4	258.4	3.9	80.1	234.4	2.9
Mg²⁺	2.5	1.2	0.5	2.5	1.3	0.5
Ca²⁺	0.8	0.7	0.9	0.8	0.6	0.8
pH	5.3	2.0		3.6	1.8	

Tabla 9.7 Comparación Concentraciones finales en función de la Intensidad aplicada

9 RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CONCENTRACIÓN DE SALMUERA EN CONDICIONES DE OPERACIÓN REALES

Durante el mes de marzo, una vez resueltos los problemas de diseño de la planta y con el conocimiento acumulado en los experimentos preliminares, en cuanto a la importancia de controlar las variables críticas durante el proceso de concentración (control del pH, voltaje, limpiezas químicas,...), se llevan a cabo 2 últimos experimentos de concentración con resultados fiables. Desafortunadamente a finales de marzo las plantas piloto no pueden seguir operando ya que el ayuntamiento del Prat obliga a abandonar los terrenos donde estaban situadas.

Por tanto, los 2 experimentos que describimos a continuación se han llevado a cabo en las condiciones de trabajo más controladas posible y permiten validar el modelo teórico que hemos desarrollado (ver capítulo 10). Además, para alcanzar la mayor concentración en menos tiempo se reduce el volumen del tanque de concentrado de 1000 L a 250 L.

Dichos resultados han sido presentados en el Congreso Ibero Americano de Ciencia y Tecnología de Membranas CITEM 2010 (www.dg.fct.unl.pt/CITEM2010) y en el *North American Membranes Society* NAMS 2010 (www.nams-icim2010.org/Home-New.html). También están pendientes de publicación 2 artículos en la revista *Desalination* de la editorial Elsevier.

A continuación describimos los resultados de estos 2 ensayos en los que se añade un análisis del consumo energético del proceso de concentración.

9.1 Experimento de concentración en condiciones reales nº 1

Salmuera de alimentación: salmuera de rechazo de OI de Degremont

Consigna de intensidad: 40 A

Consignas de caudales: Diluido y concentrado a 500 l/h y el ánodo y el cátodo a 150 l/h.

Voltaje promedio: 30 V

Horas de funcionamiento: 40 h

Temperatura media de la salmuera en la salida de la celda: 15 °C

Los resultados de concentración de NaCl en los circuitos diluido, concentrado a lo largo del experimento se detallan en la Tabla 9.1 y de forma gráfica en la Figura 9.1:

t (min)	t (horas)	V (V)	Conc. Salida Diluido (g NaCl/L)	Δ NaCl Diluido Inst. (g/L)	Conc. Entrada Inst. Concentrado (g NaCl/L)	Concentracion Salida Inst. Circ. Conc.(g NaCl/L)	Δ NaCl Concent. Inst. (g/L)
0	0	44,1			66,40		
120	2	39,8	58,32	6,56	91,10	99,44	8,34
240	4	40	58,90	5,98	112,84	131,44	18,6
360	6	34,2	58,48	6,40	135,60	140,99	5,39
480	8	33,2	58,37	6,51	152,71	158,24	5,53
600	10	30,9	58,48	6,40	168,78	175,21	6,43
720	12	29,5	59,11	5,77	185,81	188,51	2,7
840	14	31,8	58,95	5,93	195,78	200,44	4,66
960	16	30,9	59,26	5,62	209,30	210,29	0,99
1080	18	32,3	59,16	5,72	214,36	218,52	4,16
1200	20	29,8	60,10	4,78	225,43	231,02	5,59
1320	22	28,3	60,20	4,68	231,78	232,59	0,81
1440	24	31,6	59,57	5,31	235,01	240,05	5,04
1560	26	29,8	59,78	5,10	242,35	241,28	-1,07
1680	28	34,2	59,68	5,20	248,22	246,93	-1,29
1800	30	28,4	59,57	5,31	249,50	245,88	-3,62
1920	32	31,8	59,57	5,31	252,72	252,36	-0,36
2040	34	31,5	59,57	5,31	254,92	253,39	-1,53
2160	36	37	59,26	5,62	257,12	253,84	-3,28
2280	38	28,4	59,95	4,93	256,86	256,74	-0,12
2400	40	31,1	60,19	4,69	258,37	262,34	3,97

Tabla 9.1 Evolución temporal de la concentración de NaCl en el concentrado y en el diluido

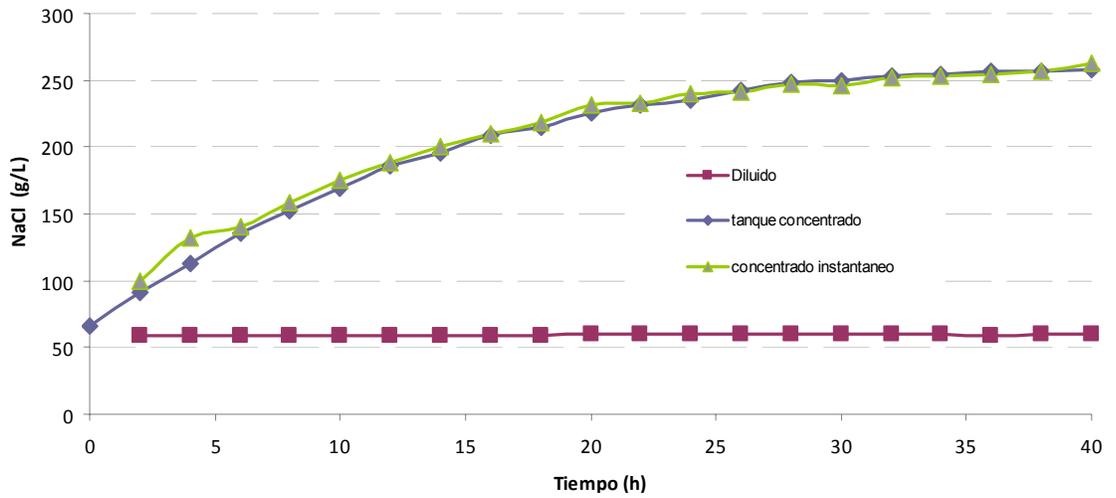


Figura 9.1 Evolución temporal de la concentración de NaCl en el concentrado y en el diluido

La evolución del voltaje de la celda durante el experimento se representa en la figura siguiente.

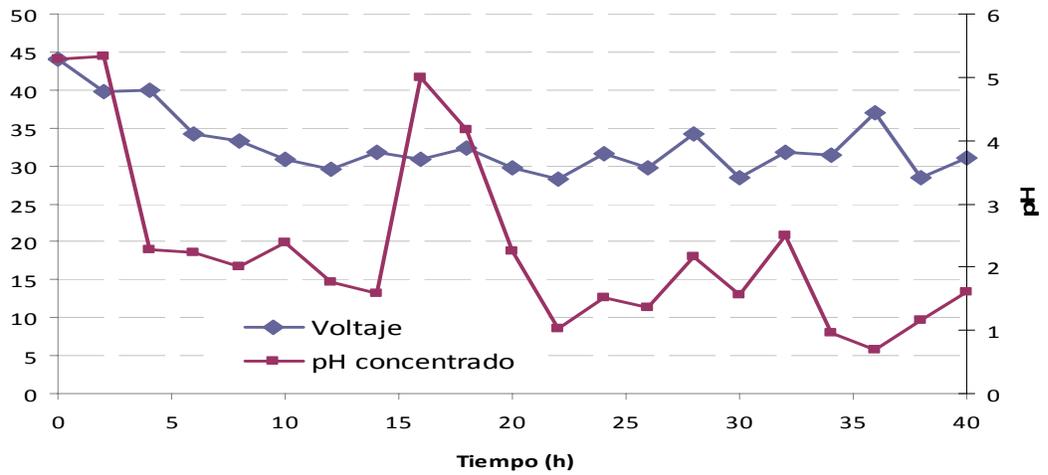


Figura 9.2 Voltaje y pH de salida de la celda respecto al tiempo

Se observa como se consigue mantener estable la tensión de la celda, mediante el control del pH en el circuito de concentrado siempre por debajo de 5.

En cuanto a la migración de NaCl a cada paso por el stack, puede observarse en la figura siguiente que del lado del diluido se mantiene relativamente constante entorno a 6 g NaCl/ L durante el experimento. Mientras que en el caso del concentrado la migración en términos de g de NaCl por L

decrece hasta un valor entorno a 4 g NaCl/ L debido al efecto de migración y difusión de agua desde el diluido al concentrado y a la contra-difusión de iones Na y Cl del concentrado al diluido.

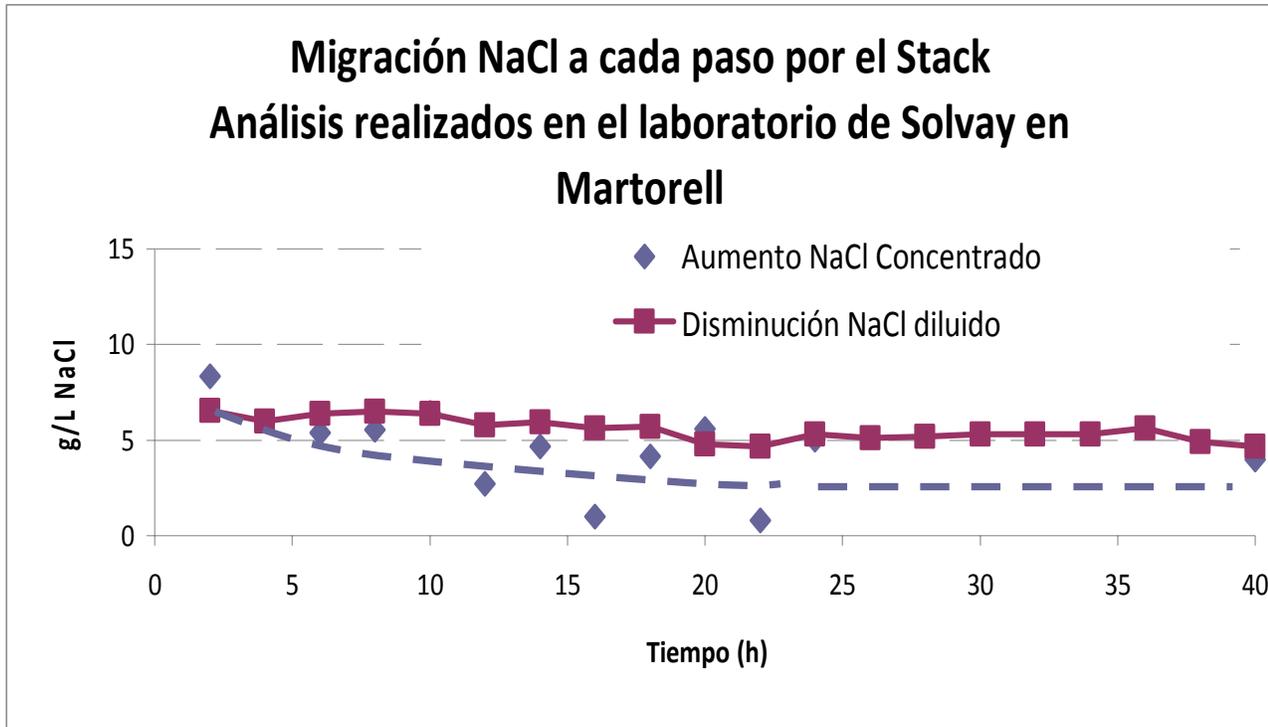


Figura 9.3 Disminución de NaCl en el diluido y aumento de cloruro sódico en el concentrado del experimento

La Figura 9.4 demuestra el efecto de la temperatura sobre la tensión y consecuentemente en el consumo energético del proceso.

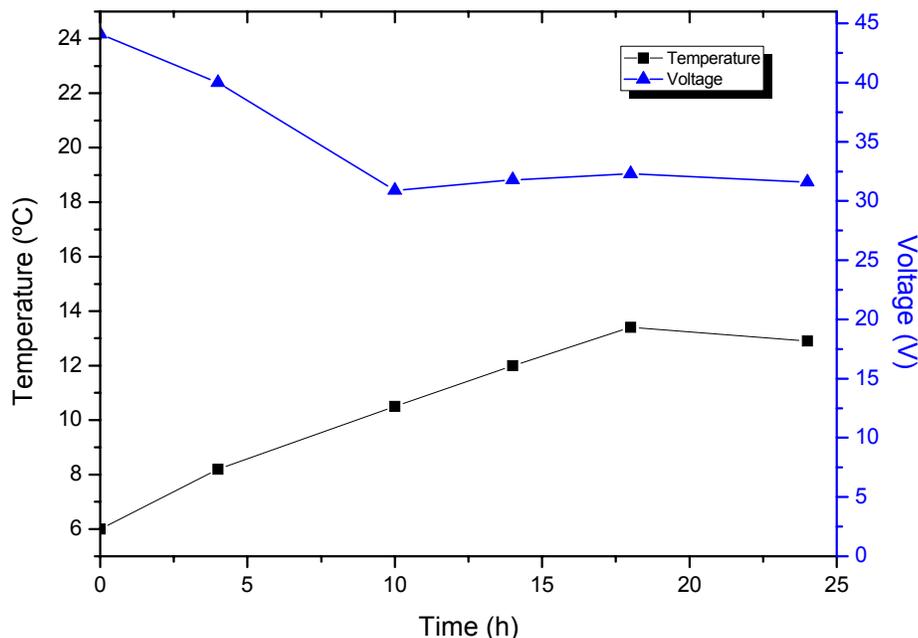


Figura 9.4 Efecto de la temperatura sobre la tension del stack

Finalmente, para este experimento analizamos el consumo energético en relación a la concentración en cloruro sódico. Al ser un proceso de concentración por arrastre electroquímico el consumo específico se entiende como el ratio entre los kWh eléctricos consumidos por los kg de NaCl obtenidos en el tanque de concentrado.

$$Power\ Consumption\ (kWh / kg\ NaCl) = \frac{Membrane\ stack\ potential \cdot (V) \cdot I \cdot (A)}{Pr\ oduction\ \left(\frac{gNaCl}{h} \right)}$$

Observamos que la curva de consumo (Figura 9.5) sigue un comportamiento cuadrático lo que explica por la importancia creciente de los fenómenos de difusión de agua y de iones Na y Cl a lo largo del experimento. Según el gráfico, para alcanzar un nivel de concentración de 200 g NaCl/L el consumo acumulado es de 0,27 kWh/ kg de sal producida.

Por otro lado, hay que decir que las condiciones del experimento consideraron un volumen del tanque constante de 250 L, sin tener en cuenta el caudal de rebose por efecto de migración y difusión de agua. Por ello el cálculo del consumo específico no es más que una aproximación ya que el consumo resulta sobrevalorado especialmente en la última fase del experimento.

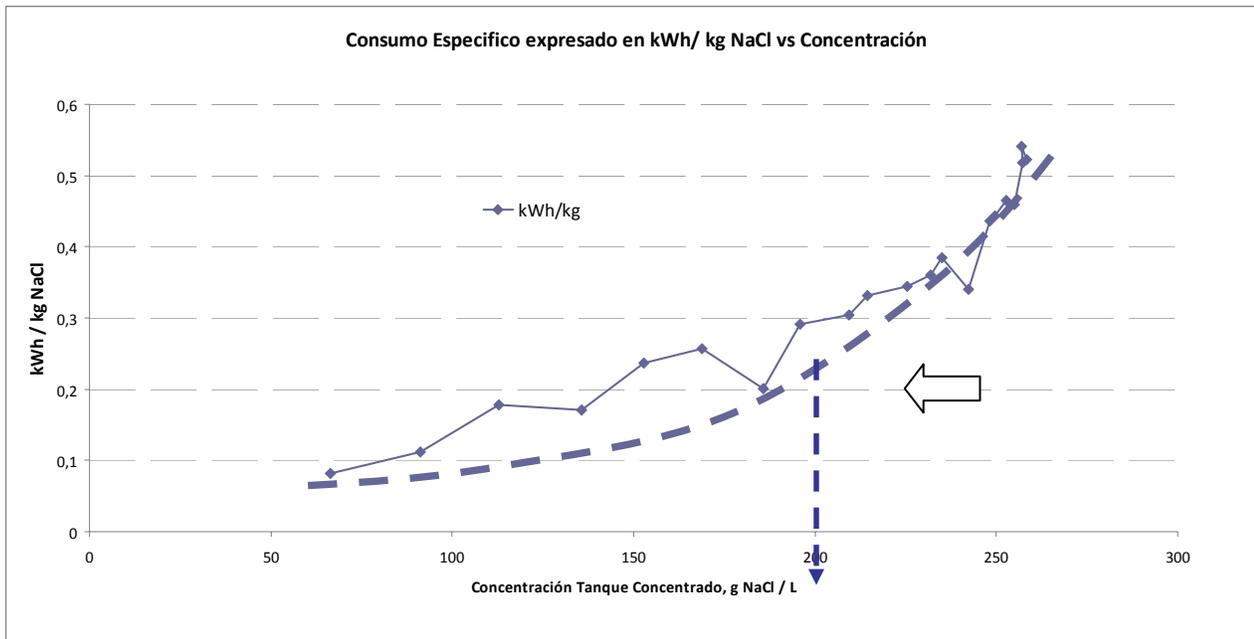


Figura 9.5 Evolución del consumo acumulado a lo largo del proceso de concentración.

t (m in)	t (horas)	V (V)	Conc. Entrada Inst. Concentrado (g NaCl/L)	Rendiment Faradic diluit	Consumo kW h/Kg NaCl
0	0	44,1	66,40		0,08
120	2	39,8	91,10	74%	0,11
240	4	40	112,84	68%	0,18
360	6	34,2	135,60	73%	0,17
480	8	33,2	152,71	75%	0,24
600	10	30,9	168,78	73%	0,26
720	12	29,5	185,81	66%	0,20
840	14	31,8	195,78	67%	0,29
960	16	30,9	209,30	64%	0,30
1080	18	32,3	214,36	65%	0,33
1200	20	29,8	225,43	55%	0,34
1320	22	28,3	231,78	53%	0,36
1440	24	31,6	235,01	60%	0,39
1560	26	29,8	242,35	58%	0,34
1680	28	34,2	248,22	59%	0,44
1800	30	28,4	249,50	61%	0,44
1920	32	31,8	252,72	61%	0,47
2040	34	31,5	254,92	60%	0,46
2160	36	37	257,12	64%	0,52
2280	38	28,4	256,86	56%	0,54
2400	40	31,1	258,37	54%	0,52

Tabla 9.2 Consumo Especifico del proceso de concentración

El análisis de los datos de consumo permite sacar las siguientes conclusiones:

a) En las condiciones de operación el consumo específico para alcanzar una concentración final de 260 g NaCl/L es de 0,52 kWh/kg NaCl.

b) El proceso de evaporación por aporte de energía térmica requeriría 8,65 kWh por kg NaCl para alcanzar la concentración de 260 g NaCl/L a partir de los 60 g NaCl/L iniciales, es decir un consumo 17 veces superior al del proceso de concentración por electrodiálisis.

c) A la vista de la curva de consumo Figura.9.5 la tecnología de electrodiálisis es más eficiente en la fase de concentración desde los 60 g hasta 200 g NaCl /L. La Tabla 9.3 muestra que el ratio entre la energía consumida por la EDI respecto a la de evaporación es 38 veces inferior hasta niveles de 200 g NaCl /L, pero a partir de esta concentración el consumo específico por EDI cobra importancia relativa.

t (min)	t (horas)	Conc. Entrada Inst. Concentrado (g NaCl/L)	Consumo Energetico por EDI kWh/Kg NaCl	Consumo Energetico por Evap. (kWh/kg)	Consumo Evap / Consumo EDI
0	0	66,40	0,08	1,63	20
120	2	91,10	0,11	4,19	37
240	4	112,84	0,18	5,52	31
360	6	135,60	0,17	6,45	38
480	8	152,71	0,24	6,97	29
600	10	168,78	0,26	7,36	29
720	12	185,81	0,20	7,70	38
840	14	195,78	0,29	7,87	27
960	16	209,30	0,30	8,08	26
1080	18	214,36	0,33	8,15	25
1200	20	225,43	0,34	8,29	24
1320	22	231,78	0,36	8,37	23
1440	24	235,01	0,39	8,41	22
1560	26	242,35	0,34	8,49	25
1680	28	248,22	0,44	8,55	20
1800	30	249,50	0,44	8,56	19
1920	32	252,72	0,47	8,59	18
2040	34	254,92	0,46	8,61	19
2160	36	257,12	0,52	8,63	17
2280	38	256,86	0,54	8,63	16
2400	40	258,37	0,52	8,65	17

Tabla 9.3 Comparación consumos energéticos electrodiálisis frente a evaporación

d) Según la Tabla 9.2 el rendimiento farádico -aprovechamiento de la fuerza electroquímica para la migración de iones Na y Cl según la ley de Faraday- cae del 70 a 60% a partir de concentraciones de 200 g NaCl/ L lo que confirma que el proceso de EDI es más eficiente en la primera etapa de concentración.

Necesitamos confirmar esta información en un segundo ensayo de concentración.

9.2 Experimento de concentración en condiciones reales nº 2

Salmuera de alimentación: salmuera de rechazo de OI de Degremont

Consigna de intensidad: 30A

Consignas de caudales: Diluido y concentrado a 500 l/h y el ánodo y el cátodo a 150 l/h.

Voltaje promedio: 25 V

Horas de funcionamiento: 42 h

Temperatura media de la salmuera en la salida de la celda: 17 °C

t (min)	t (horas)	V (V)	Conc. Salida Diluido (g NaCl/L)	Δ NaCl Diluido Inst. (g/L)	Conc. Entrada Inst. Circ. Conc. (g NaCl/L)	Concentracion Salida Inst. Circ. Conc.(g NaCl/L)	Δ NaCl Concent. Inst. (g/L)
0	0	24,2			80,11		
120	2	23	60,05	5,68	98,65	102,91	4,26
240	4	23,1	60,36	5,37	116,86		
360	6	29			129,95	133,75	3,8
480	8	24,4	60,05	5,68	143,24	146,15	2,91
600	10	23,7	59,95	5,78	156,01	157,84	1,83
720	12	28,5			164,98		
840	14	28,5	59,84	5,89	173,41	177,82	4,41
960	16	27,1			178,54	180,05	1,51
1080	18	27,8	60,10	5,63	186,02	186,49	0,47
1200	20	22,8	60,05	5,68	194,53	195,95	1,42
1320	22	22,7			198,97	201,89	2,92
1440	24	26,7	60,57	5,16	207,57	209,10	1,53
1560	26	24,2			212,72	213,14	0,42
1680	28	23			213,19	217,27	4,08
1800	30	24	60,68	5,05	220,83	223,22	2,39
1920	32	25	60,52	5,21	223,68	224,57	0,89
2040	34	28,3			229,67	227,45	-2,22
2160	36	23,1	60,26	5,47	230,66	231,32	0,66
2280	38	24,4			229,68	229,55	-0,13
2400	40	28,2	59,57	6,16	234,36	234,23	-0,13
2520	42	28,3	59,52	6,21	231,78	230,28	-1,5

Tabla 9.4 Evolución temporal de la concentración de NaCl en el concentrado y en el diluido

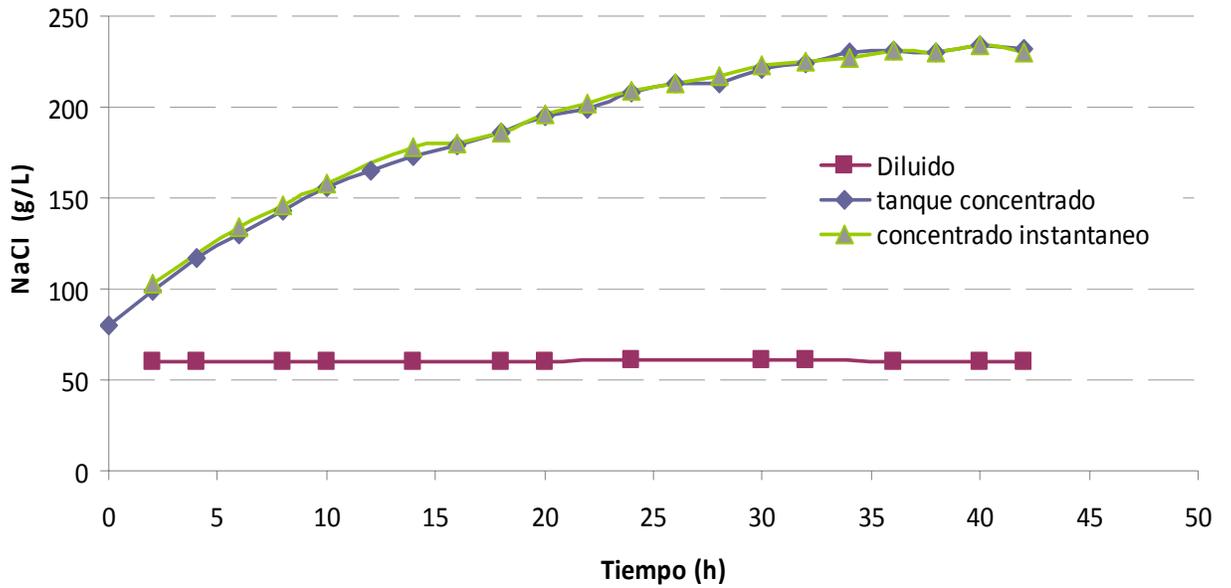


Figura 9.6 Evolución temporal de la concentración de NaCl en el concentrado y en el diluido

La evolución del voltaje de la celda durante el experimento se representa en la figura siguiente.

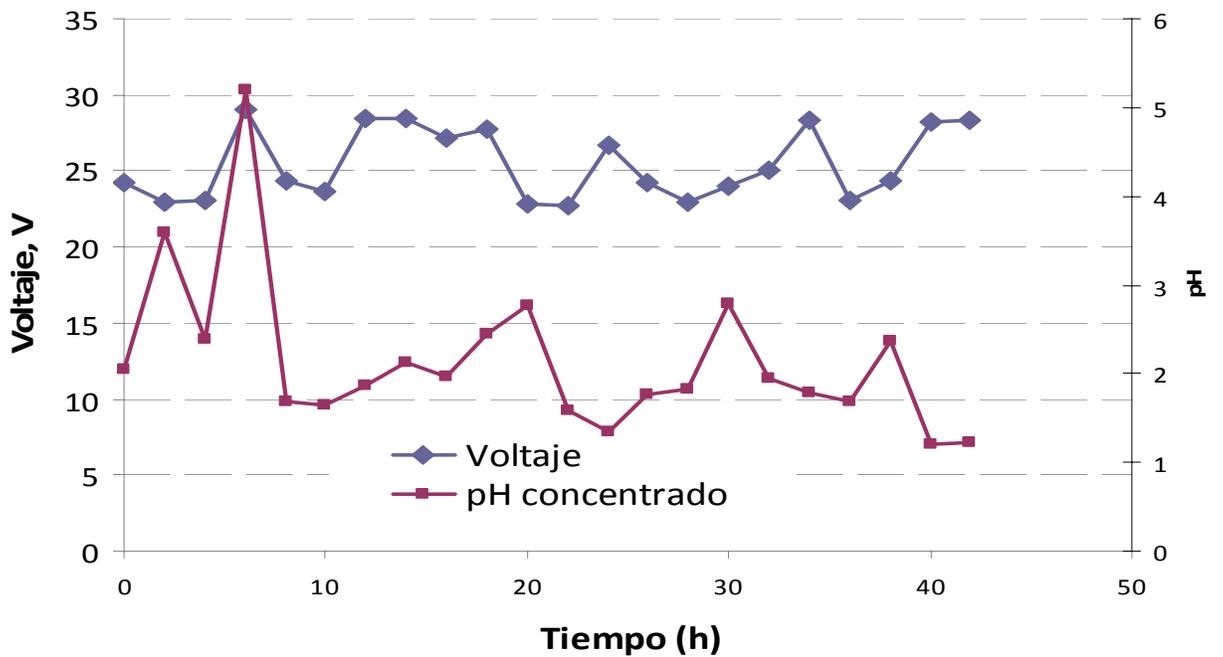


Figura 9.7 Voltaje y pH de salida de la celda respecto al tiempo

Como en el experimento nº 1, se observa cómo se consigue mantener estable la tensión de la celda mediante el control del pH en el circuito de concentrado siempre por debajo de 5.

En cuanto a la migración de NaCl, puede observarse en la Figura 9.8 que del lado del diluido se mantiene relativamente constante en torno a 6 g NaCl/L. Mientras que en el caso del concentrado la migración en términos de NaCl por l decrece hasta un valor entorno a 4 g NaCl/L debido al efecto de migración de agua y difusión confirmando los resultados del experimento anterior.

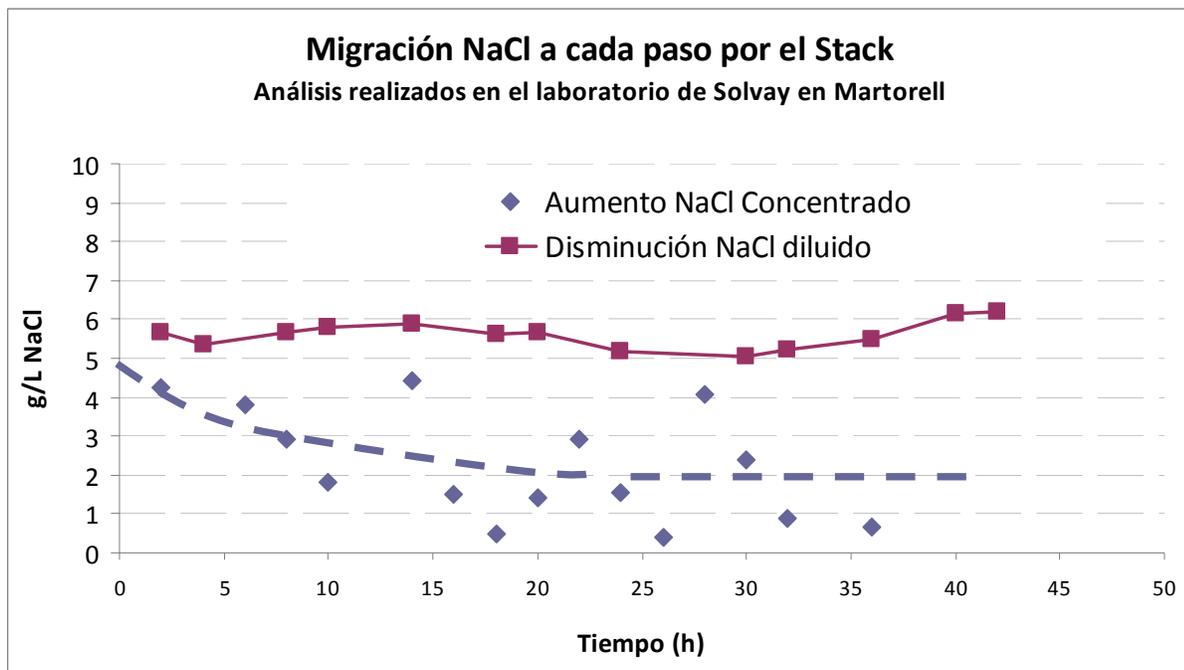


Figura 9.8 Disminución de cloruro sódico en el diluido y aumento de cloruro sódico en el concentrado del experimento

Finalmente, si analizamos el consumo energético utilizado para la concentración de salmuera en relación a la concentración en cloruro sódico vemos que igual que en el caso anterior sigue una curva cuadrática de consumo.

Según el gráfico, para alcanzar un nivel de concentración de 200 g NaCl/L el consumo acumulado es de 0,2 kWh/ kg de sal producida.

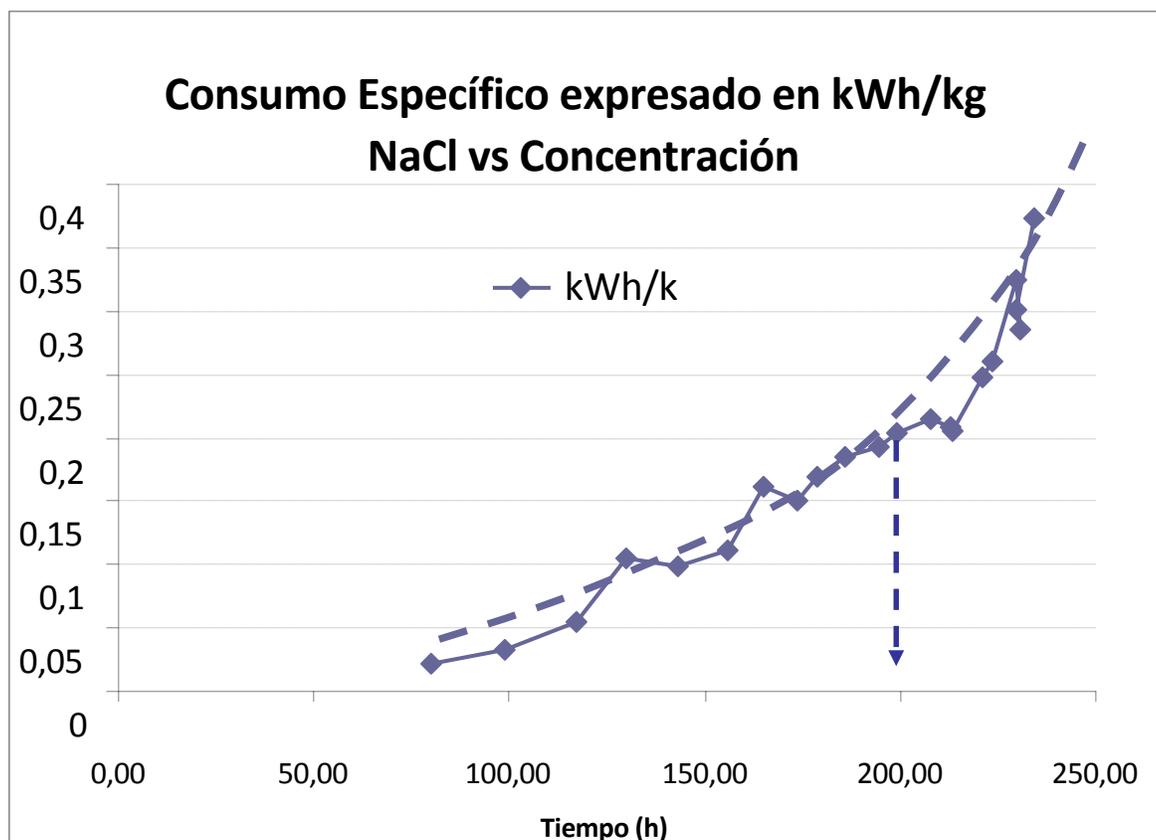


Figura 9.9 Evolución del consumo acumulado a lo largo del proceso de concentración.

Finalmente, la comparación del consumo energético de la electrodiálisis frente al sistema de concentración por evaporación demuestra lo observado en el experimento nº 1 y es que la electrodiálisis es el sistema más eficiente en la primera fase de concentración confirmando el resultado del experimento anterior.

t (min)	t (horas)	V (V)	Concentracion Salida Inst. Circ. Conc.(g NaCl/L)	Rendiment Faradic diluit	Consumo Energetico por EDI kWh/Kg NaCl
0	0	24,2			0,02
120	2	23	102,91	87%	0,03
240	4	23,1		82%	0,06
360	6	29	133,75		0,11
480	8	24,4	146,15	87%	0,10
600	10	23,7	157,84	88%	0,11
720	12	28,5			0,16
840	14	28,5	177,82	90%	0,15
960	16	27,1	180,05		0,17
1080	18	27,8	186,49	85%	0,18
1200	20	22,8	195,95	86%	0,19
1320	22	22,7	201,89		0,20
1440	24	26,7	209,10	79%	0,22
1560	26	24,2	213,14		0,21
1680	28	23	217,27		0,20
1800	30	24	223,22	77%	0,25
1920	32	25	224,57	79%	0,26
2040	34	28,3	227,45		0,33
2160	36	23,1	231,32	83%	0,28
2280	38	24,4	229,55		0,30
2400	40	28,2	234,23	94%	0,37
2520	42	28,3	230,28	94%	

Tabla 9.5 Consumo Especifico del proceso de concentración

Hay que destacar las siguientes observaciones del análisis de los resultados del experimento:

a) En las condiciones de operación el consumo específico para alcanzar una concentración final de 230 g NaCl/L es de 0,37 kWh/kg NaCl bastante inferior a la del experimento nº 1, porque el factor de conversión (ver Tabla 9.6) es de 2.9 frente a 3.9 del experimento nº 1.

b) El proceso de evaporación por aporte de energía térmica requeriría 8,22 kWh por kg NaCl para alcanzar la concentración de 230 g NaCl/ L desde los 60 g NaCl/ L iniciales, es decir, un consumo 22 veces superior al del proceso de concentración por electrodiálisis.

t (horas)	V (V)	Conc. Entrada Inst. Circ. Conc. (g NaCl/L)	Consumo Energetico por EDI kWh/Kg NaCl	Consumo Energetico por Evap. (kWh/kg)	Consumo Evap / Consumo EDI
0	24,2	80,11	0,02	3,10	146
2	23	98,65	0,03	4,57	138
4	23,1	116,86	0,06	5,56	101
6	29	129,95	0,11	6,11	58
8	24,4	143,24	0,10	6,55	66
10	23,7	156,01	0,11	6,91	62
12	28,5	164,98	0,16	7,13	44
14	28,5	173,41	0,15	7,31	49
16	27,1	178,54	0,17	7,42	44
18	27,8	186,02	0,18	7,56	41
20	22,8	194,53	0,19	7,71	40
22	22,7	198,97	0,20	7,78	38
24	26,7	207,57	0,22	7,91	37
26	24,2	212,72	0,21	7,98	38
28	23	213,19	0,20	7,99	39
30	24	220,83	0,25	8,09	33
32	25	223,68	0,26	8,13	31
34	28,3	229,67	0,33	8,20	25
36	23,1	230,66	0,28	8,21	29
38	24,4	229,68	0,30	8,20	27
40	28,2	234,36	0,37	8,25	22
42	28,3	231,78		8,22	

Tabla 9.6 Comparación consumos energéticos electrodiálisis frente a evaporación

c) A la vista de la curva de consumo (Figura 9.9) la tecnología de electrodiálisis es más eficiente en la fase de concentración desde los 60 g hasta 200 g NaCl /L. La Tabla 9.5 confirma el resultado del experimento anterior y es que el ratio entre la energía consumida por la EDI respecto a la de evaporación es **38 veces inferior** hasta niveles de 200 g NaCl / L, pero a partir de esta concentración, el consumo específico por EDI se dispara.

d) Este segundo experimento de concentración alcanza un nivel de concentración inferior de 230 g NaCl debido a que la intensidad de este experimento es inferior 30 A equivalente a 0,3 kA/m² frente a los 0,4 kA/m² del experimento anterior (ver Tabla 9.7). Esta relación entre la densidad de

corriente y la concentración final será uno de los resultados validados por el modelo teórico (ver capítulo siguiente).

	$I_d = 0.4 \text{ kA/m}^2$ 40 hours			$I_d = 0.3 \text{ kA/m}^2$ 45 hours		
	C initial (g/L)	C final (g/L)	CF	C initial (g/L)	C final (g/L)	CF
NaCl	66.4	258.4	3.9	80.1	234.4	2.9
Mg²⁺	2.5	1.2	0.5	2.5	1.3	0.5
Ca²⁺	0.8	0.7	0.9	0.8	0.6	0.8
pH	5.3	2.0		3.6	1.8	

Tabla 9.7 Comparación Concentraciones finales en función de la Intensidad aplicada

10 VALIDACIÓN DEL MODELO TEÓRICO

Para la validación del modelo se utilizaron únicamente los dos últimos experimentos por 3 razones principales:

1. Las condiciones de operación fueron más controladas y además se instala un separador en el compartimento catódico que consigue un mejor desgase del H₂.
2. Se reduce la capacidad del tanque de concentrado de 1000 L a 250 L para alcanzar las condiciones estacionarias más rápidamente.
3. En los primeros experimentos no se cubió el caudal de rebose del tanque de concentrado, pero que para los dos últimos procesos sí se anotó este dato en los tiempos superiores al estacionario.

Para cada experimento, se presenta una tabla que resume las principales características de operación y otra con el valor que adoptan los siete inputs del programa. Así, se realizan unos cuatro o cinco análisis de la salmuera de entrada en diferentes instantes de tiempo y el input correspondiente tomará el valor medio. Por otra parte, el caudal de entrada de los compartimentos de concentrado es un dato que el sistema real fija automáticamente dependiendo de las características en las que se opere, con el objetivo de garantizar que el gradiente de presión entre compartimentos de concentrado y diluido sea inferior a 0,1 bar. El valor que se tomará para este input corresponde al promedio de todos los valores medidos para el mismo experimento.

Para observar la evolución de la concentración a lo largo del tiempo, se presentan los gráficos correspondientes al proceso teórico según las características propias de cada experimento, y para validar los resultados devueltos por el programa, se elaboran otros gráficos adicionales donde se superponen las curvas de concentración reales con las experimentales.

10.1 Experimento de concentración nº 1

I [A]	40
V_{tank} [L]	250
$t_{\text{experimento}}$ [h]	40
<i>Salmuera</i>	Degremont

Tabla 10.1 Características operativas del ensayo 1

C_{d_e} [gNaCl / L]	$C_{c_e}(t_0)$ [gNaCl / L]	Q_{d_e} [L / h]	Q_{c_e} [L / h]	I [A]	V_{tank} [L]	t_f [h]
64,6	66,4	500	411	40	250	100

Tabla 10.2 Definición de los inputs para el ensayo 1

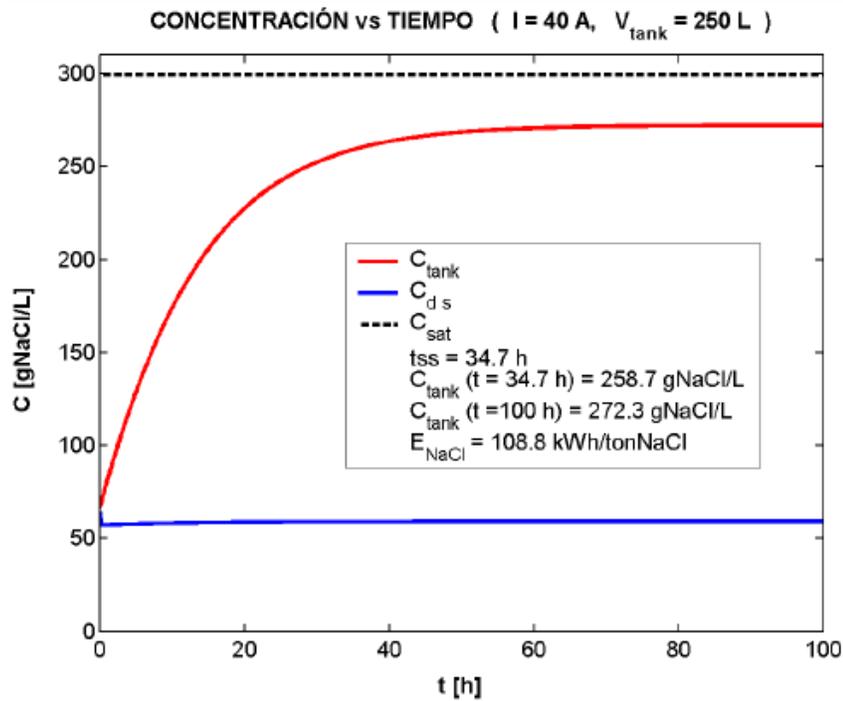


Figura 10.1 Curvas teóricas para el ensayo 1

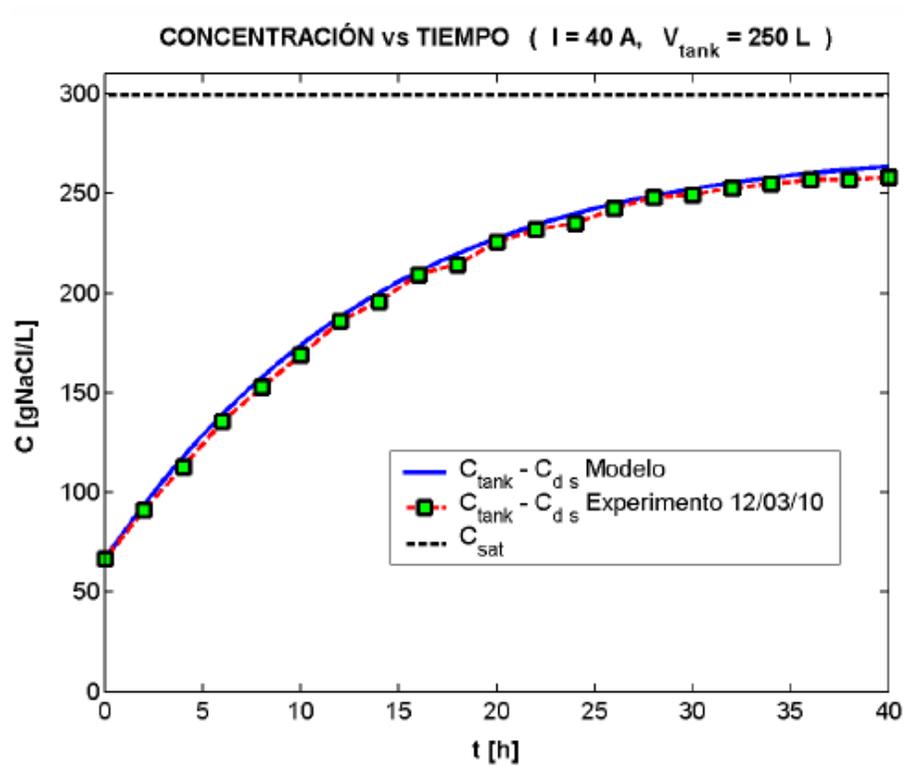


Figura 10.2 Curvas experimentales y teóricas para el ensayo 1

	MODELO	EXPERIMENTO
$C_{\text{tank}}(t = 40 \text{ h})$ [gNaCl / L]	263,6	258,4
$Q_{\text{tank}}(t = 40 \text{ h})$ [L / h]	12,8	12,0
E_{NaCl} [kWh / tonNaCl]	108,8	272,2

Tabla 10.3 Comparación de los datos reales y los obtenidos al ejecutar el modelo para el ensayo 1

Se observa como las concentraciones teóricas mostradas en la Figura 10.1 se ajustan perfectamente a las experimentales, Figura 10.2.

El consumo eléctrico experimental se ha calculado teniendo en cuenta que las concentraciones ahora son expresadas en g NaCl /L y tomando los datos a $t = 40h$, que corresponden a los de estado estacionario. Además, para que el cálculo pueda ser equiparable al del modelo se restan 10 V (5 V por electrodo según EURODIA) al voltaje medido. Teniendo presente todo esto, el consumo calculado con los datos experimentales es de 272,2 kWh / tonNaCl , muy superior al devuelto por el modelo (ver Tabla 10.3). Ello puede deberse a que la temperatura a la que entra y sale la salmuera en este experimento es de unos 16°C de media, que difiere mucho de los 25°C para los que se han calculado las conductividades en el modelo. Al ser realmente la temperatura menor, la conductividad también disminuiría y, por tanto, la resistencia opuesta por las disoluciones diluidas y concentradas sería mayor, aumentando la energía requerida para producir cada tonelada de sal. Pero además, debe comentarse que los voltajes medidos experimentalmente presentan sobrepicos eventuales debido al ensuciamiento de las membranas (fouling y scaling) y a la acumulación de hidrógeno en los compartimentos del cátodo, que sigue formándose a pesar de las mejoras llevadas a cabo. Ello acentúa aún más las discrepancias del consumo energético real con el valor teórico.

10.2 Experimento de concentración nº 2

I [A]	30
V_{tank} [L]	250
$t_{\text{experimento}}$ [h]	42
Salmuera	Degremont

Tabla 10.4 Características operativas del ensayo 2

C_{d_e} [gNaCl / L]	$C_{c_e}(t_0)$ [gNaCl / L]	Q_{d_e} [L / h]	Q_{c_e} [L / h]	I [A]	V_{tank} [L]	t_f [h]
65,7	80,1	500	417	30	250	100

Tabla 10.5 Definición de los inputs para el ensayo 2

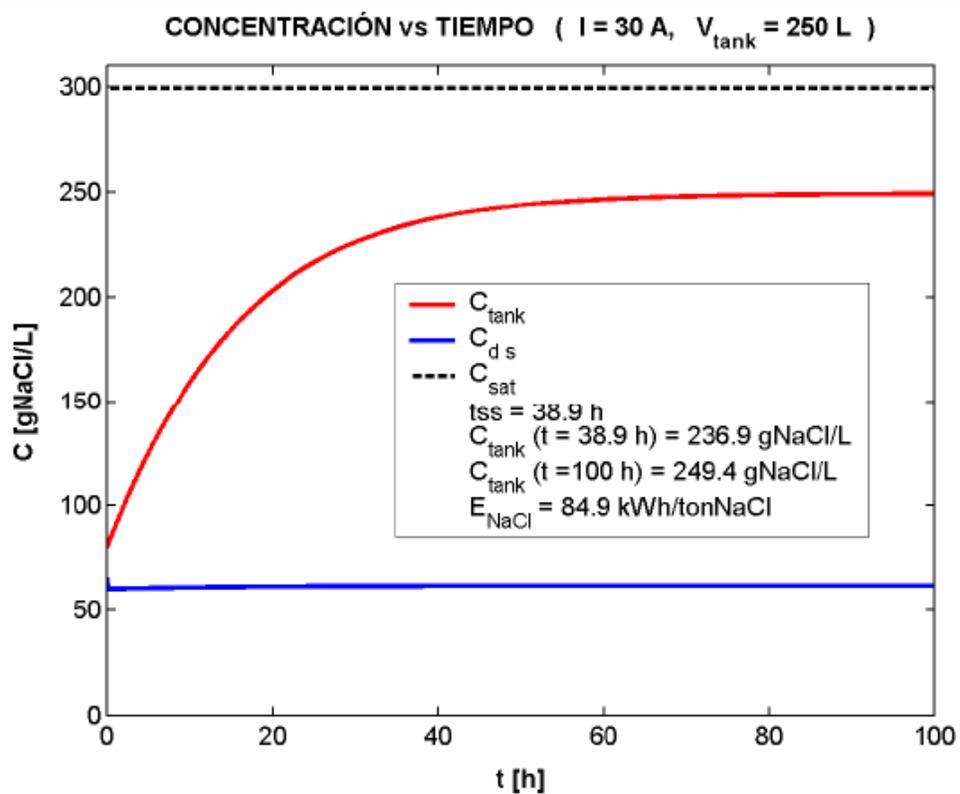


Figura 10.3 Curvas teóricas para el ensayo 2

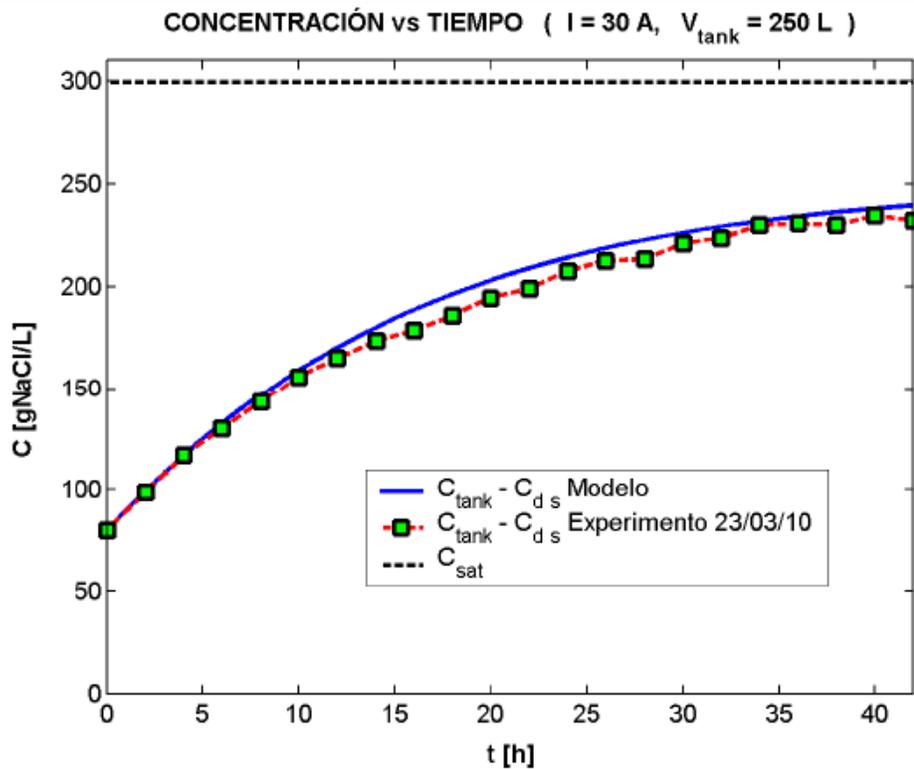


Figura 10.4 Curvas experimentales y teóricas para el ensayo 2

	MODELO	EXPERIMENTO
$C_{\text{tank}}(t = 42 \text{ h})$ [gNaCl/L]	239,4	231,8
$Q_{\text{tank}}(t = 42 \text{ h})$ [L/h]	10,0	9,0
E_{NaCl} [kWh/tonNaCl]	84,9	263,2

Tabla 10.6 Comparación de los datos reales y los obtenidos al ejecutar el modelo para el ensayo 2

El ensayo 2, realizado a 30 A de intensidad, presenta un comportamiento muy similar al descrito por el modelo, tal como muestra la Figura 10.4, aunque el cálculo del consumo energético vuelve a discrepar del teórico (ver Tabla 10.6).

11 IMPACTO AMBIENTAL

El proceso de desalación de agua de mar se ha convertido en algo crítico y primordial de cara al futuro para abastecer de agua a la población en zonas con escasos recursos hídricos. Como todo proceso tecnológico, requiere de una aportación de energía importante y genera un rechazo que debe ser tratado.

La salmuera es el residuo principal que genera el proceso de desalación para obtención de agua dulce. Actualmente esta salmuera se evacua al mar a través de emisarios lo que supone un impacto local en la biodiversidad marina. Los escasos estudios de impacto medioambiental disponibles en la actualidad, informan de que los vertidos de las plantas desalinizadoras han causado reducciones de poblaciones de peces, mortalidad de plancton y corales en el Mar Rojo, desaparición de manglares y angiospermas marinas en la laguna de Ras Hanjurah (Emiratos Árabes), y una contaminación importante de los fangos por cobres y níquel en Key West (Florida). [Euroski 2004]

La desalinizadora de OI de Barcelona con capacidad para abastecer 200.000 m³/día de agua potable es una de las mayores de Europa. La capacidad de captación de esta planta es de 5.200 L/s y la producción es de 2.310 L/s. El rechazo alcanza los 2890 L/s con una concentración en sales generalmente el doble del agua de mar, que incluye también algunos productos químicos como biocidas, anti-incrustantes y anti-espumantes utilizados en el tratamiento del agua antes de entrar en la OI. Estos vertidos tienen que ser debidamente tratados antes de ser devueltos al mar. Actualmente, esta eliminación se hace mezclando el rechazo con el agua de la depuradora de El Prat para disminuir la concentración salina. Por otro lado, para minimizar el impacto medio ambiental del rechazo se construirá un emisario de 3,4 km mar adentro [Sostaqua, 2007].

Las principales desventajas de los rechazos de las desalinizadoras son principalmente:

- La alteración del hábitat natural debido al proceso de extracción de la sal del agua de mar, en que se producen residuos salinos, que una vez vertidos al mar, perjudican a la flora marina al aumentar la salinidad local de las aguas.
- Elevación de la temperatura del agua de rechazo. El proceso de desalación eleva la temperatura del agua de rechazo hasta 5° C.

Esta tesis estudia la tecnología de electrodiálisis usando un rechazo de dos plantas desaladoras de OI. La electrodiálisis aporta beneficios en cuanto a la problemática de los vertidos, el rechazo

aprovechado es concentrado por electrodiálisis para poder aprovecharlos como materia prima en la industria cloro-alcalina y el vertido que sale de la planta de electrodiálisis tiene una menor concentración en sales que la de rechazo de OI. Como observamos en la figura siguiente:

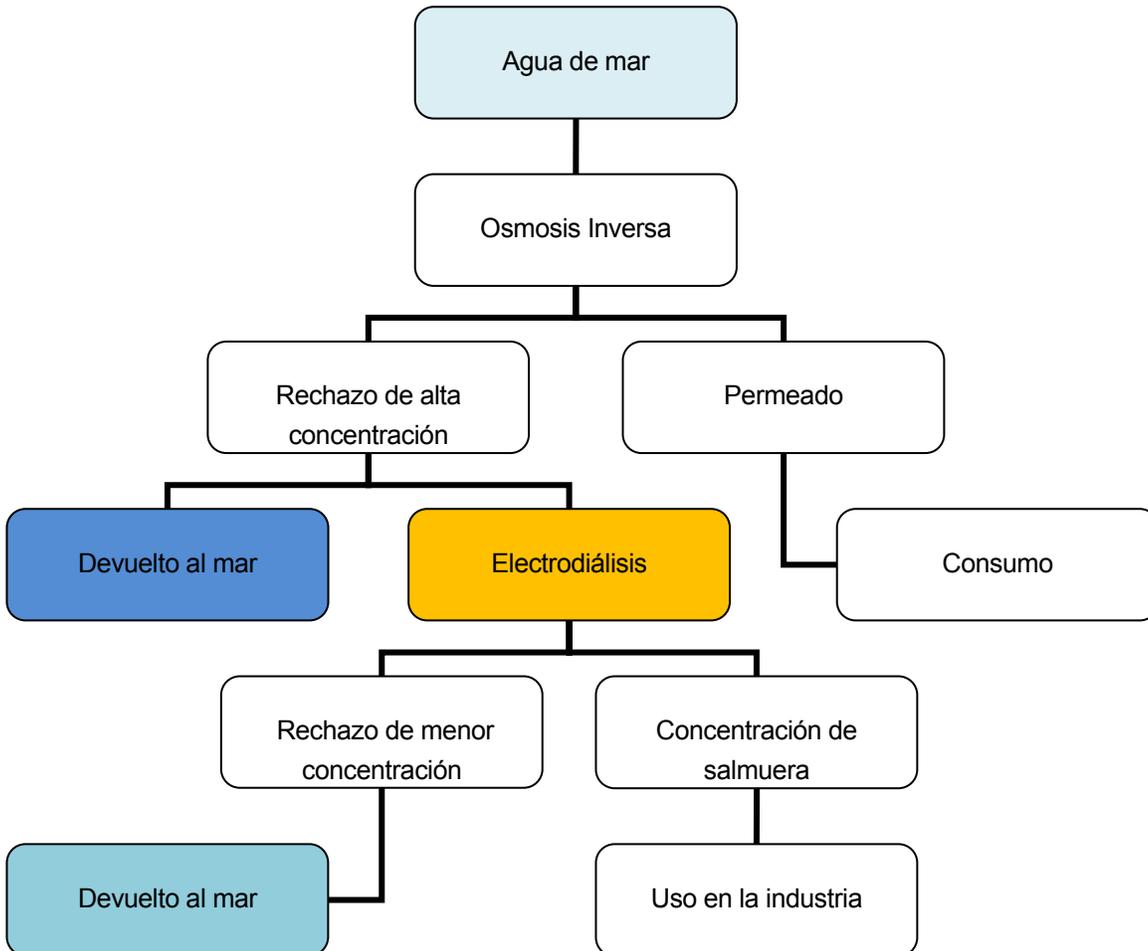


Figura 11.1 Esquema de al utilización de electrodiálisis

La comparativa de la salmuera de rechazo de las dos plantas de OI con la de ED se muestra a continuación:

	Rechazo		
	OI Dow	OI Degremont	ED
NaCl (g/L)	73,9	62,5	58
Ca ²⁺ (g/L)	2,42	1,2	0,82
Mg ²⁺ (g/L)	4,16	2,1	2,64
SO ₄ ²⁻ (g/L)	6,62	5,5	-

Tabla 11.1 Comparativa de la salmuera de rechazo de las dos plantas de OI con la de ED

Los datos de la salmuera de rechazo de la planta de ED son los obtenidos de las tomas de muestras de diluido instantaneo realizadas durante los experimentos. Estas han sido analizadas posteriormente en los laboratorios de Solvay en Martorell, con lo que se obtienen los valores anteriores.

Aparte del caudal de rechazo de salmuera de menor concentración en cloruros, en el caso de la planta piloto se produce un pequeño caudal de salmuera con exceso de bisulfito sódico utilizado para neutralizar el Cl₂ activo producido en el ánodo del stack.

Estos 2 caudales son mezclados en la salida c y llevados conjuntamente a un deposito enterrado donde se mezclan con el rechazo de la planta de OI y con permeado utilizado en limpiezas de ambas plantas. Los reactivos son disueltos en su mayor parte en este tanque para ser bombeados posteriormente al drenaje general.

El volumen de reactivos utilizados es pequeño en relación al caudal de diluido vertido. Se dosifica menos de 0.5 L/h de bisulfito frente a los 800 L/h aproximadamente que circulan de diluido.

Finalmente es bueno destacar que el beneficio de esta tesis es puramente medioambiental ya que consiste en estudiar la utilización de un rechazo con impacto en el ecosistema como materia prima en un proceso industrial.

Esta tesis pues representa un paso en el diseño de un proceso de desalación más respetuoso con el medioambiente ya que minimiza la generación de residuo.

12 CONCLUSIONES

En el aspecto ambiental, esta tesis aporta aspectos muy interesantes para dar salida al rechazo producido en los procesos de desalación de OI principalmente y ayuda a desarrollar nuevas aplicaciones a tecnologías existentes.

12.1 Conclusiones sobre el funcionamiento de la electrodiálisis

Del estudio experimental llevado a cabo en esta tesis sobretodo en los últimos 2 ensayos en los que las condiciones de operación son más estables, se demuestra:

1. La repetibilidad del proceso ya que para idénticas condiciones de operación resultan curvas de concentración similares.
2. La concentración en NaCl del concentrado sigue un mismo patrón de concentración de NaCl respecto al tiempo utilizando una misma intensidad eléctrica mientras que la concentración de NaCl del diluido se mantiene constante alrededor de los 60g/L debido a que el circuito de diluido sólo tiene un paso por la celda.
3. Se observa que aunque la migración de NaCl del diluido al concentrado se mantiene bastante constante, el aumento de concentración de NaCl a cada paso por el stack disminuye debido a los diferentes fenómenos de migración y difusión de agua.
4. Para unas determinadas condiciones de intensidad, temperatura, es importante mantener un voltaje lo más bajo posible para reducir el consumo energético del stack lo cual se consigue manteniendo el pH en niveles siempre por debajo de 5.
5. El efecto de la temperatura sobre el voltaje y el consumo no se puede demostrar durante un experimento ya que se mantiene muy constante a lo largo del experimento. Pero sí se observa el efecto al comparar los ensayos de concentración del verano con los de invierno. La disminución de la temperatura afecta al voltaje que aumenta, y en la misma medida aumenta el consumo energético.

6. La concentración máxima alcanzada ha sido de 258 g NaCl/L en el experimento 5 de validación del modelo, quedando muy cerca de la concentración de alimentación en la industria cloro alcalina que se sitúa en 280 g NaCl/L.

12.2 Conclusiones sobre el modelo teórico de la electrodiálisis

En cuanto al modelo teórico desarrollado sacamos las siguientes conclusiones:

1. El modelo de NP resulta ser válido para predecir la evolución temporal de la concentración.
2. Existe una relación directa entre la concentración final obtenida y la intensidad de corriente aplicada.

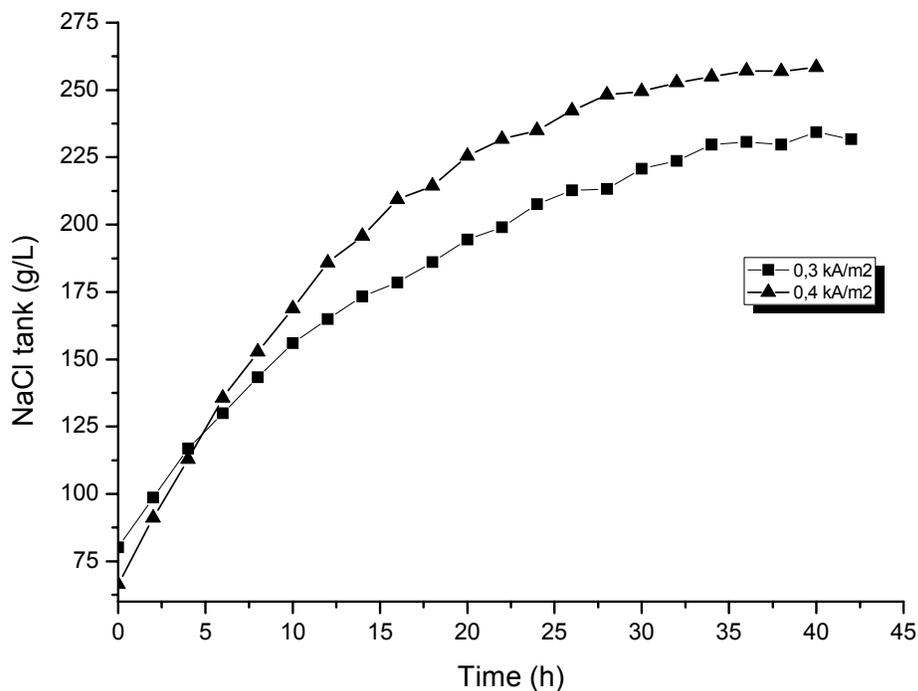


Figura 12.1 Evolución de la concentración en función de la intensidad de corriente aplicada

3. El resultado de consumo específico del modelo diverge del medido experimentalmente y esto es debido al efecto de la simplificación de la caída de tensión en los electrodos a un valor estándar de 10V (dato suministrado por el fabricante del stack).

12.3 Ventajas competitivas de la Electrodiálisis para concentración de salmuera rechazo de OI frente a sistemas alternativos de concentración

La conexión de una planta de electrodiálisis al rechazo de OI para la producción de salmuera de alimentación en una electrolisis de Cloro-Sosa ofrece las siguientes ventajas competitivas:

1. El acceso ilimitado de salmuera ya pre-concentrada permite trabajar en la configuración de paso directo (one single pass). Esto significa que la corriente de diluido no se llega a desconcentrar (pierde 6 g NaCl) en iones Na^+ y Cl^- por lo que la resistividad del stack se mantiene constante (y baja) incluso cuando se aplican densidades de corriente elevadas.
2. Los pre-tratamientos realizados al agua de mar previos a la OI (eliminación de materia orgánica,..) ahorran la etapa de depuración previa a la EDI. Además el uso de anti-escalantes retrasa la precipitación de sulfatos en la superficie de las membranas.
3. Al ser un proceso de arrastre electroquímico, la EDI no añade reactivos nocivos a la salmuera rechazo de OI sino todo lo contrario, el rechazo de la EDI es salmuera diluida y el concentrado es el residuo que se pretende valorizar como materia prima para un proceso industrial.
4. La selectividad de las membranas de electrodiálisis consigue una primera etapa de depuración de los iones bivalentes nocivos para el posterior proceso industrial durante el propio proceso de concentración, Los resultados experimentales (ver tabla 9.7) demuestran como el factor de concentración del NaCl es muy superior al resto de las especies presentes en la salmuera como el Ca^{2+} , el Mg^{2+} y el SO_4^{2-} . Se comprueba pues la selectividad de la membrana frente a iones divalentes favoreciendo la migración de iones sodio (Na^+) y cloruros (Cl^-) del compartimento diluido al concentrado y desfavoreciendo la migración de especies divalentes. Al no concentrar los iones Mg^{2+} y

Ca^{2+} la electrodiálisis resulta una tecnología interesante ya que integra una etapa de depuración en iones bivalentes para la aplicación industrial de producción de Cl_2 -NaOH.

5. Finalmente la ventaja competitiva de la electrodiálisis viene por el lado del consumo energético frente a sistemas alternativos de concentración de salmuera. Los resultados experimentales sitúan el consumo energético en torno a 0,2 kWh/ kg sal.

12.4 Propuestas de continuidad

Aigües de Ter Llobregat nos ha ofrecido la posibilidad de proseguir estos experimentos en la desaladora del Prat para acabar de confirmar los resultados positivos aquí expuestos y validar la viabilidad técnica y económica del proceso de concentración de salmuera por electrodiálisis. Actualmente estamos realizando pues las gestiones necesarias para instalar nuestra planta piloto dentro de la desaladora conectándola a la tubería de rechazo de OI. Se prevé seguir realizando ensayos de concentración al menos durante todo el 2011.

13 BIBLIOGRAFÍA

- [AGC, 2009]** AGC, Asahi Glass Company [<http://www.agc.co.jp/english/index.html>, 25/09/2009]
- [Allison, 1995]** ALLISON R.P. *Electrodialysis reversal in water reuse applications*. Desalination 103, 1995, p. 11-18
- [Almazán, 2010]** ALMAZÁN V. *Validación en una planta piloto del proceso de concentración de residuos salinos por desalinización de agua de mar mediante electrodiálisis*. Proyecto Final de Carrera dirigido por J.L. Cortina, UPC, 2010.
- [AEDyR, 2009]** 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
- [Astom Corporation, 2009]** Astom Corporation [<http://www.astom-corp.jp/en/index.html>, 25/09/2009]
- [Ayala-bribiesca et al , 2007]** AYALA-BRIBIESCA E., POURCELLY G., et al. *Nature identification and morphology characterization of anion-exchange membrane fouling during conventional electrodialysis*. Journal of Colloid and Interface Science 308, 2007, p. 182–190
- [Baker, 2004]** BAKER R.W. *Membrane Technology and Applications*. 2ª Edición. WILEY, 2004, p. 393-422
- [Banasiak et al, 2007]** BANASIAK L.K., KRUTTSCHNITT T.W., et al. *Desalination using electrodialysis as a function of voltage and salt concentration*. Desalination 205, 2007, p. 38-46.
- [Baranowsky, 1991]** BARANOWSKI B. *Non-equilibrium thermodynamics as applied to membrane transport*. Journal of Membrane Science 57, 1991, p. 119-159.
- [Berezina et al, 2008]** BEREZINA N.P., KONONENKO N.A., et al. *Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure*. Advances in Colloid and

- Interface Science, 2008. Modelización de la concentración de salmueras de desalinización mediante procesos de electrodiálisis, p. 99
- [Boerlage, 2001]** BOERLAGE S.E. *Scaling and particulate fouling in membrane filtration systems*. Swets & Zeitlinger Publishers, 2001, p. 10-11, 19-22.
- [Blancke, 2006]** BLANCKE W. *Production of NaCl concentrated brine from seawater for chlor-alkali membrane electrolysis: 4 months exploitation of an Asahi Glass micro pilot cell*. Unidad de investigación en electrólisis, Solvay Italia, Rosignano, 2006
- [Blancke, 2007]** BLANCKE W. *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*. Unidad de investigación en electrólisis, Solvay Italia, Rosignano, 2007
- [Bonet, 2010]** BONET, N. *Modelización de la concentración de salmueras de desalinización mediante procesos de electrodiálisis*. Proyecto Final de Carrera dirigido por J.L. Cortina, UPC, 2010.
- [Bouhidel, Oulmi, 2000]** BOUHIDEL K.E. y OULMI K. *Concentration polarization in electro dialysis: buffer solutions experimental method*. Desalination 132, 2000, p. 199-204
- [Buck, 1984]** BUCK R.P. *Kinetics of bulk and interfacial ionic motion: microscopic bases and limits of the Nernst-Planck equation applied to membrane systems*. Journal of Membrane Science 17, 1984, p. 1-62.
- [Dandy, Warner, 2000]** DANDY G.C. y WARNER R.F. *Planning and Design of Engineering Systems*. E & FN Spon, 2000, p. 133-135.
- [Calvo, 2009]** CALVO L. *Planta piloto de electrodiálisis para la concentración de salmueras procedentes de desalinización*. Proyecto Final de Carrera dirigido por J.L. Cortina, UPC, 2009
- [Davis et al, 2006]** DAVIS T.A., GREBENYUK V.D., et al. *Membrane Technology in the Chemical Industry*. 2a Edición. WILEY-VCH, 2006, p. 259-280.
- [Eurodia, 2009]** EURODIA INDUSTRIE [<http://www.eurodia.com/>, 01/10/2009]

- [Fidaleo, Moresi, 2005] FIDALEO M y MORESI M. *Optimal strategy to model the electro dialytic recovery of a strong electrolyte*. Journal of Membrane Science 260, 2005, p. 90-111
- [Fritzmann et al, 2007] FRITZMANN C., LÖWENBERG J., et al. *State-of-the-art of reverse osmosis desalination*. Desalination 216, 2007, p. 1-76
- [Firdaous et al, 2005] FIRDAOUS L., SAHEB T., et al. *A mathematical model of multicomponent mass transfer in electro dialysis*. SIMS2005 - Scandinavian Conference on Simulation and Modeling, 2005.
- [Higa, Kira, 1994] HIGA M. y KIRA A. *A new equation of ion flux in a membrane: inclusion of frictional force generated by the electric field*. The Journal of Physical Chemistry, 98, 1994, p. 6339-6342.
- [Golub, 1996] GOLUB G. H. y VAN LOAN C. F. *Matrix Computations*. 3ª edición. John Hopkins U.P., 1996.
- [Gourbe, 2007] GOURBE M. *Evaluación de la reutilización de residuos salinos en la industria cloro-álcali*. Proyecto Final de Carrera dirigido por J.L. Ochando, UPC, 2007
- [Hirayama et al, 1993] HIRAYAMA K., HANADA F., et al. *Analysis of properties of advanced ion-exchange membranes: Neosepta CIMS and ACS-2*. Seven Symposium on Salt, Vol. II, 1993, p. 53-58
- [Hsu et al, 1985] HSU W.Y. Y GIERKE T.D. *Ion transport and clustering in Nafion® perfluorinated membranes*. Journal of Membrane Science 23, 1985, p. 11-27.
- [Kargol, 2005] KARGOL A. *Modified Kedem-Katchalsky equations and their applications*. Journal of Membrane Science 174, 2000, p. 43-53.
- [Korngold et al, 2005] KORNGOLD E., ARONOV L., et al. *Electro dialysis with brine solutions oversaturated with calcium sulfate*. Desalination 172, p. 63-75 (2005)
- [Latorre, 2004] LATORRE M. Congreso Ibérico de Gestión y Planificación del Agua, *Costes económicos y medio ambientales de la desalación de agua de mar*, Tortosa,

2004

[http://www.congreso.us.es/ciberico/archivos_acrobat/ManuelLatorre.pdf]

- [Linstrand et al, 2000] LINSTRAND V., SUNDSTRÖM G., et al. *Fouling of electro dialysis membranes by organic substances*. Desalination 128, 2000, p. 91-102.
- [Lee et al, 2006] LEE H.J., STRATHMANN H., et al. *Determination of the limiting current density in electro dialysis desalination as an empirical function of linear velocity*. Desalination 190, 2006, p. 43–50.
- [Markus, 1997] MARCUS Y. *Ion properties*. Marcel Dekker Inc., 1997. Modelización de la concentración de salmueras de desalinización mediante procesos de electrodiálisis, p. 101
- [Matlab, 2009] MATLAB help – function fsolve
[<http://www.mathworks.com/access/helpdesk/help/toolbox/optim/ug/fsolve.html>, 14/10/2009]
- [Moleón, Moya, 2008] MOLEÓN J.A. y MOYA A.A. *Network simulation of the electrical response of ionexchange membranes with fixed charge varying linearly with position*. Journal of Electroanalytical Chemistry 613, 2008, p. 23-34.
- [Martinetti et al, 2009] MARTINETTI C.R., CHILDRESS A.E., et al. *High recovery of concentrated RO brines using forward osmosis and membrane distillation*. Journal of Membrane Science 331, 2009, p. 31–39
- [Martinez, Florido, 2001] MARTÍNEZ L. y FLORIDO F.J. *Desalination of brines by membrane distillation*. Desalination 137, 2001
- [Mulder, 2000] MULDER M. *Basic principles of membrane technology*. 3ª Edición. Kluwer Academic Publishers, 2000, p. 380-391
- [Nikonenko et al, 2003] NIKONENKO V.V., LEBEDEV K.A., et al. *Modelling the transport of carbonic acid anions through anion-exchange membranes*. Electrochimica Acta 48, 2003, p. 3639-3650.
- [Ortiz et al, 2005] ORTIZ J.M., SOTOCA J.A., et al. *Brackish water desalination by electro dialysis: batch recirculation operation modeling*. Journal of Membrane Science 252, 2005, p. 65–75.

- [Ochoa, 1996] OCHOA R., *Electrosíntesis y Electrodiálisis, Fundamentos, aplicaciones tecnológicas y Tendencias*, Madrid, p. 136 –144, b p. 76 (1996).
- [Ohya et al, 2001] OHYA H., SUZUKI T., et al. *Integrated system for complete usage of components in seawater. A proposal of inorganic chemical combinat on seawater*. Desalination 134, 2001, p. 29-36
- [Rohman, Aziz, 2008] ROHMAN F.S. y AZIZ N. *Mathematical model of ion transport in electro dialysis process*. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis 3, 2008, p. 3-8.
- [Sadrzadeh et al, 2006] SADRZADEH M., KAVIANI A., et al. *Mathematical modeling of desalination by electro dialysis*. Tenth International Water Technology Conference, IWTC10 2006, Alexandria, Egypt.
- [Selvey, Reiss, 1985] SELVEY C. y REISS H. *Ion transport in inhomogeneous ion exchange membranes*. Journal of Membrane Science 23, 1985, p. 11-27.
- [Sheng, 1994] SHENG J. *Pilot scale brine concentration process using membrane pervaporation*. Journal of Membrane Science 245, 1994, p. 131-137
- [Skoog et al, 2001] SKOOG D.A., WEST D.M., et al. *Fundamentos de química analítica*. 4ª Edición. Ed. Reverté, 2001, p. 442-448
- [Solvay, 2005] COMPLEJO SOLVAY MARTORELL, *Manual de explotación*, Martorell (2005).
- [Sostaqua, 2007] FLORES J. *Proyecto SOSTAQUA: desarrollos tecnológicos hacia el ciclo urbano del agua autosostenible*. Barcelona, 2007. [http://www.conama9.org/conama9/download/files/CTs/987984778_JFlores.pdf, 05/09/2009]
- [Sostaqua, 2009] Proyecto SOSTAQUA [<http://www.sostaqua.com/new/index.php>, 05/09/2009]
- [Strathmann, 2004] STRATHMANN H. *Ion-exchange membrane separation process*. Ed. Elsevier, 2004, p. 51-53, 72-73, 80-81.
- [Tanaka, 2002] TANAKA Y. *Water dissociation in ion-exchange membrane electro dialysis*. Journal of Membrane Science 30, 2002, p. 227-244

- [Tanaka, 2009] TANAKA Y. *A computer simulation of continuous ion exchange membrane electro dialysis for desalination of saline water*. Desalination 249, 2009, p. 809-821.
- [Tanaka, 2010] TANAKA Y. *A computer simulation of ion exchange membrane electro dialysis for concentration of seawater*. Membrane Water Treatment 1, 2010, p. 13-37.
- [Tsiakis, Papageorgiou, 2005] TSIAKIS P. y PAPAGEORGIU L.G. *Optimal design of an electro dialysis brackish water desalination plant*. Desalination 173, 2005, p. 173-186
- [Tugas et al, 1993] TUGAS I., POURCELLY G., et al. *Electrotransport of protons and chloride ion in anion exchange membranes for the recovery of acids. Part I: equilibrium properties. Part II: kinetics of ion transfer at the membrane-solution interface*. Journal of Membrane Science 85, 1993, p. 183-204.
- [Turek , 2002] TUREK M. *Dual-purpose desalination-salt production electro dialysis*. Desalination 153, 2002, p. 377-381
- [Turek , 2004] TUREK M. *Electro dialytic desalination and concentration of coal-mine brine*. Desalination 162, 2004, p. 355-359
- [Turek et al , 2005] TUREK M., DYDO P., et al. *Salt production from coal-mine brine in ED–evaporation–crystallization system*. Desalination 184, 2005, p. 439-446
- [Walka et al, 2007] Walha K., Raja B., et al. *Brackish groundwater treatment by nanofiltration, reverse osmosis and electro dialysis in Tunisia: performance and cost comparison*. Desalination 207, p. 95-106 (2007).
- [Wesselingh et al, 1995] WESSELINGH H., KUINDERSMA S., et al. *Modelling electro dialysis using Maxwell-Stefan description*. The Chemical Engineering Journal, 57, 1995, p. 163-176.
- [Wesselingh et al, 1995] WESSELINGH J.A., VONK P., et al. *Exploring the Maxwell-Stefan description of ion exchange*. The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal 57, 1995, p. 75-89.

-
- [Zabolostsky, Nikonenko, 1993]** ZABOLOTSKY V.I. y NIKONENKO V.V. *Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties*. Journal of Membrane Science 79, 1993, p. 181-198.
- [Zabolostsky et al, 2002]** ZABOLOTSKY V.I., MANZANARES J.A., et al. *Space charge effect on competitive ion transport through ion-exchange membranes*. Desalination 147, 2002, p. 387-392.
- [ZDD, 2006]** University of South Carolina Research Foundation. *Zero Discharge Seawater Desalination: Integrating the Production of Freshwater, Salt, Magnesium and Bromine*. Bureau of Reclamation, 2006.

ANEXO I

APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA DEL CLORO-SOSA

1. INTRODUCCIÓN

La valorización del rechazo de las desalinizadoras y de residuos salinos de origen minero en la industria cloro - álcali para la producción de cloro, sosa e hidrógeno, productos plenamente valorizables para el ciclo del agua, mediante procesos propios y / o adaptaciones como materia prima de instalaciones industriales existentes, permitirá reducir el impacto medioambiental generado por el vertido al mar.

La aplicación más grande del cloro es la fabricación del policloruro de vinilo (PVC) como se puede observar en la Figura I.1.

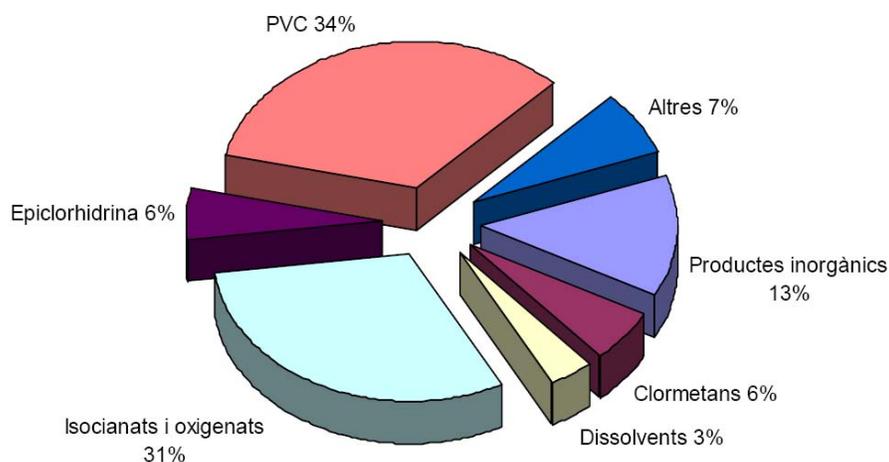


Figura I.1 Aplicaciones del cloro en Europa occidental el 2007 (10.71 millones de toneladas)

Aplicaciones emisoras de cloro elemental, por ejemplo el blanqueo de la pulpa y del papel, se han sustituido en Europa por el uso de productos que generalmente no contienen cloro en el producto final, como policarbonatos y poliuretanos.

Euro Chlor, representante de la industria cloro - álcali en Europa, tiene la misión de difundir datos sobre la producción Europea de cloro y sosa cáustica mensual, trimestral o anualmente, incluyendo las tasas de aplicación, los stocks de sosa cáustica, la capacidad y tecnología por planta y

aplicaciones. En cuanto a la sosa caustica más de la mitad de la sosa cáustica fabricada se utiliza en la industria química, y el resto forma parte de productos como el jabón y materias textiles, o se utilizan para el tratamiento de aguas, la producción de aluminio y el fía de petróleo como se puede observar en la Figura I.2.

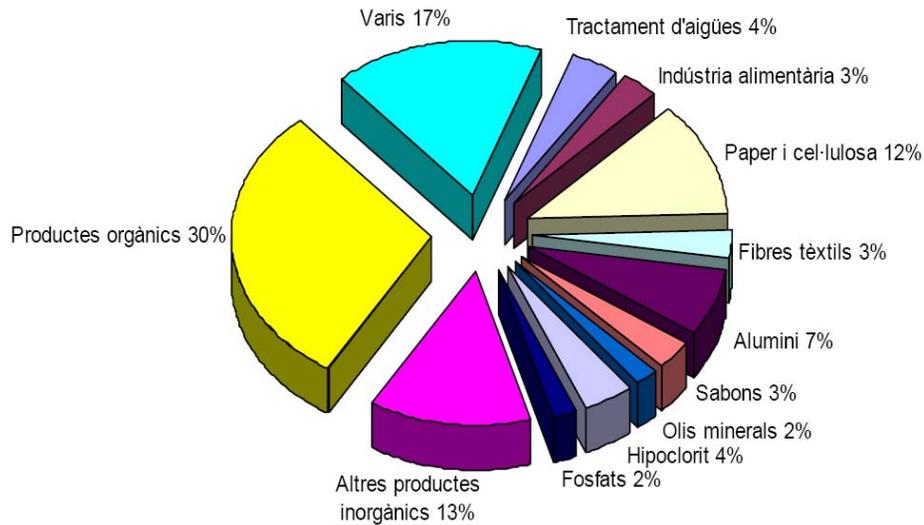


Figura I. 2 Aplicaciones de la sosa cáustica en Europa occidental el 2007 (10.01 millones de toneladas).

En 2007, la producción total de cloro fue de 10.7 millones de toneladas mientras que en 2006 era de 10.4 millones de toneladas, así pues la producción total de cloro aumentó un 3% respecto a 2006. La tasa de aplicación en 2007 fue del 84.5%, mientras que en 2006 era del 82.8%.

El cloro se produce principalmente por tres tecnologías (mercurio, diafragma y membrana) y, en menores cantidades, por otros dos (electrólisis de ácido clorhídrico y sal fundida).

En 2007, el proceso de mercurio fabricó el 38% de la capacidad europea de cloro, la tecnología más eficiente energéticamente, el proceso de membrana fabricó el 45% y la tecnología de diafragma el 12% de la capacidad europea de cloro. Estos datos se ilustran en la Figura I.3.

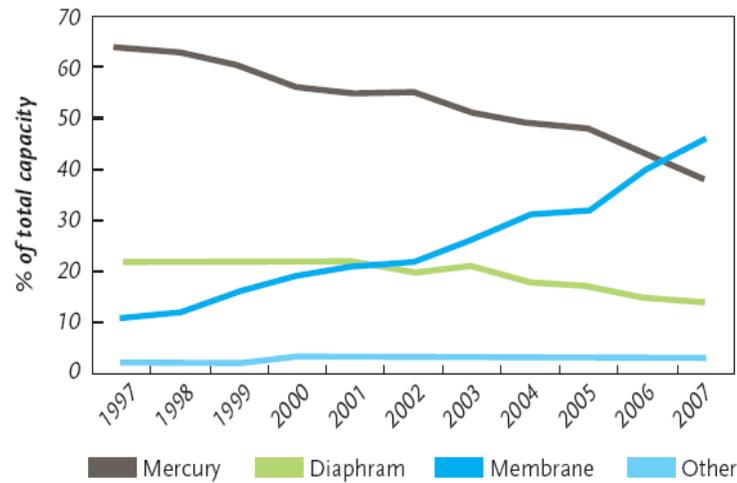


Figura I.3 Procesos de fabricación

Antes del 2010, se espera que las celdas de mercurio representen menos del 35% de la capacidad y los fabricantes europeos de la industria cloro - álcali hayan llegado al compromiso voluntario que todas las plantas de mercurio se conviertan a tecnologías alternativas antes del 2020. La tecnología de diafragma ha utilizado históricamente amianto de crisolita, un uso que estará permitido en la Unión Europea hasta que las cuatro plantas restantes que usan la sustancia lleguen al final de su vida útil.]

2. SOLVAY

Actualmente Solvay utiliza como materia prima la salmuera de cloruro-sódico, la sal proviene de residuos mineros de Siria y Curdona. Después de la sal ser transportada en vagones de tren hasta Martorell, ahí se mezcla la sal con el agua llegando a saturación (250g/kg de NaCl) y se procede al tratamiento de la salmuera antes de entrar en la electrolisis.

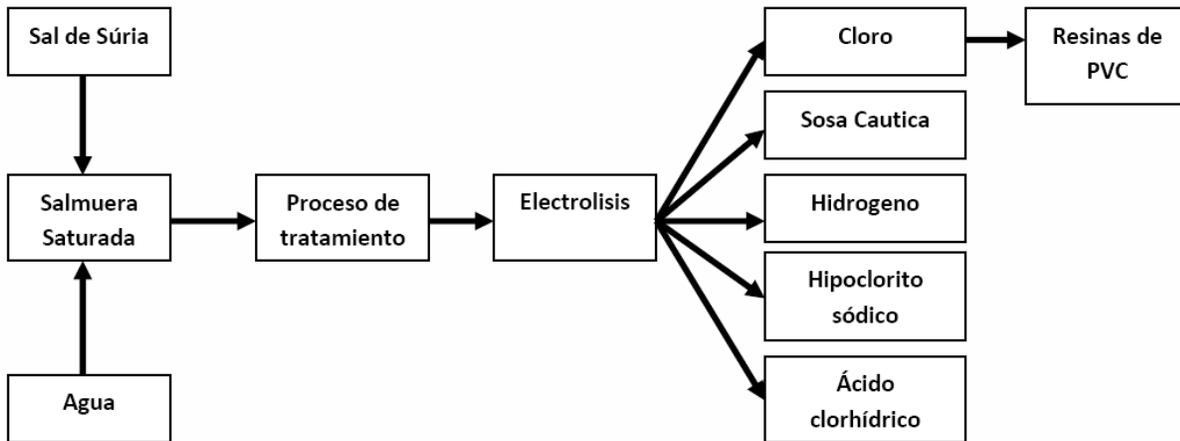


Figura I.4 Proceso de producción en Solvay Martorell

SOLVAY es un Grupo Químico y Farmacéutico, presente en todo el mundo con cuatro sectores de actividad: Químico, Plásticos, Transformación y Farmacéutico, con una cifra de negocios en el año 2006 de 9,4 millares de euros. Cuenta con 400 centros de trabajos en 50 países y 29 000 empleados.

En Europa, cuenta con 9 sitios de producción, con los tres tipos de celdas por una producción total de cloro de 1 600 000 toneladas por año (*Figura I.5*).

Con la compra en 1920 de las minas de potasa de Súrria (Barcelona), SOLVAY inicia sus actividades en Cataluña. Su presencia en España se consolida en 1947 con el establecimiento de su Dirección General en Barcelona. En 1972 entra en funcionamiento la fábrica de PVC de Martorell (Barcelona). Junto con la de Torrelavega (Cantabria), constituyen los pilares básicos de la compañía en España.

SOLVAY es un grupo que se preocupa por el medio ambiente. Esta es la razón por la que se implica en proyectos, como Sostaqua.



Hg = Celdas de mercurio D = Celdas de diafragma M = Celdas de membrana.

Figura I.5 Sitios de producción SOLVAY en Europa con las producciones en toneladas por año. [Solvay, 2005]

2.1. Solvay Martorell

A finales de los años 60, frente a la demanda y crecimiento del PVC en España, el Grupo SOLVAY decidió ampliar su capacidad de producción. Así con la existencia en Tarragona de un complejo petroquímico productor de etileno y la proximidad de la sal en Suria (Barcelona) aconsejaron emplazar un centro de producción en Cataluña. Por consecuencia, la Fábrica de SOLVAY en Martorell fue realizada y puesta en marcha en diciembre de 1972 con la mitad de la capacidad actual.

El 60% del PVC producido en España tiene su origen en el Complejo Industrial de Martorell. Ahí se desarrolla el proceso productivo completo de electrólisis por celdas de mercurio para la obtención del producto final (PVC), en tres fases sucesivas, dependientes cada una de la anterior [Solvay, 2005]:

2.1.1. Fuente actual de NaCl en SOLVAY Martorell

La extracción de potasa en la explotación minera de Súría, produce gran cantidad de residuos salinos, que son depositados en escombreras. Parte de estos residuos salinos son aprovechados y valorizados por SOLVAY, para obtener la sal industrial, necesaria para su proceso electrolítico.

Estos depósitos son los residuos sólidos que se producen de la flotación del material en la industria minera de producción de potasa, y que se acumulan en escombreras en el exterior de las minas, provocando un fuerte impacto ambiental debido a las filtraciones de agua de lluvia que saliniza acuíferos y ríos y al impacto visual que se producen.

En la Figura I.6 vemos la parte de tratamiento del mineral de las instalaciones de Súría y detrás las escombreras de sal. La Figura I.7 muestra una manera de medir la cantidad de sal disuelta y arrastrada por las lluvias y que van a parar al río Cardener o al mar gracias a un colector de salmueras. La utilización de estos residuos sólidos como subproducto supone una reducción del impacto que generan.



Figura I.6 Panorama de una parte de las instalaciones mineras de Soria. [BADIA, foto]

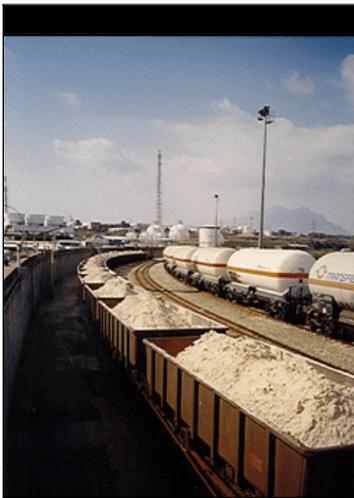
Figura I.7 Medida de disolución de la sal por aguas de lluvia. [BADIA, foto]

Estos residuos están formados básicamente por cloruro sódico con un pequeño porcentaje de cloruro potásico, cloruro de magnesio y restos insolubles.

En la *Tabla I.2* siguiente se presenta su Composición.

Material	Cloruros (Cl-) %	Sodio (Na+) %	Potasio (K+) %	Magnesio (Mg++) %	Sulfato (SO4--) %	Total %
Cloruro sódico (NaCl)	50,5	32,7	-	-	-	83,2
Cloruro de potasio (KCl)	1,3	-	1,5	-	-	2,8
Cloruro de magnesio (MgCl)	1	-	-	0,4	-	1,4
Insolubles	-	-	-	-	-	1,1
Altres	-	-	-	-	2	3,7
Agua (H ₂ O)	-	-	-	-	-	7,8

Tabla I.2 Composición genérica del material de las escombreras. [Badia, artículo]



La sal depurada en gran parte las impurezas que contiene, y secada, llega desde Súa a Martorell (50km) mediante trenes (*Figura I.8*), que vacían su contenido a pie de fábrica. La planta de SOLVAY Martorell consume del orden de 400.000 ton/año de sal.

Allí, se diluye la sal transportada y se trata para eliminar los componentes no deseados en el proceso. En un futuro y debido al cambio a celdas de membrana, los requisitos de la salmuera de entrada a la celda serán más estrictos y los procesos de tratamiento deberán ser revisados. [Solvay, 2005]

Figura I.8 El ferrocarril de transporte de sal de Súa a Martorell. [Solvay, 2005]

a) La obtención del cloro

Partiendo de materias primas tan básicas como la sal común y la energía eléctrica, y mediante un proceso de electrólisis, se obtienen una serie de productos fundamentales para la industria: cloro, sosa cáustica, hidrógeno, hipoclorito sódico y ácido clorhídrico.

La sal llega de Suria en tren y se mezcla con salmuera en el interior de un saturador, luego, sigue una serie de tratamientos antes de entrar en la sala de electrólisis. Veremos de manera más amplia el sistema de depuración de la fábrica en la parte 1.4.1.

El cloro se produce en una sala de cien electrolizadores donde globalmente se produce la reacción (1.1):



A base de salmuera disuelta en agua y energía eléctrica se obtiene cloro, sosa cáustica e hidrógeno a través las celdas de mercurio.

El cloro húmedo abandona la celda a 80°C. Para su utilización posterior se procede a su secado. El cloro seco y sin impurezas se envía en su mayor parte (95%) a la planta de cloruro de vinilo. El 5% restante se utiliza para la fabricación de hipoclorito sódico.

La sosa cáustica (NaOH) obtenida se enfría a 75°C. Luego pasa por un filtro de carbón activo para retener el mercurio que haya podido arrastrar, y en una segunda etapa de refrigeración. Se enfría a 40°C para enviarla a los depósitos de almacenamiento.

El hidrógeno producido tiene una riqueza del 99,99%, pero está saturado de mercurio y puede llevar algo de NaOH. Es preciso purificarlo, mediante un proceso de refrigeración y lavado. El 100% del hidrógeno producido se desmercuriza, y posteriormente un 85% del mismo es utilizado como combustible en el propio Complejo y el 15% restante previa compresión, se envía a los clientes.

b) La obtención de cloruro de vinilo

La fabricación de cloruro de vinilo monómero (VC) en SOLVAY Martorell consta de tres unidades fundamentales:

- la Unidad de Cloración del etileno, donde se mezcla el cloro y el etileno, produciéndose una reacción espontánea y exotérmica, y obteniéndose el 1,2 dicloroetano.
- la Unidad de Pirolysis del dicloroetano, en la que se produce el craking de la molécula, formándose una molécula de cloruro de vinilo y otra de cloruro de hidrógeno.
- la Unidad de Oxiclорación, en la que el cloruro de hidrógeno formado en la pirolisis, se hace reaccionar con etileno y oxígeno, obteniéndose de nuevo 1,2 - dicloroetano que se reintroduce en el proceso.

c) La obtención del PVC

La reacción de polimerización del cloruro de vinilo se desarrolla según una poliadición que se efectúa mediante un mecanismo radicalario, por adición de millares de unidades monoméricas.

El PVC producido en SOLVAY Martorell se obtiene por polimerización en suspensión. Se han de introducir el monómero VC en agua con productos de adición particulares (iniciador y agente dispersante) para que las gotas de VC se transforman en granos de PVC. Así, se obtiene una suspensión de granos de PVC, que se separa del agua por centrifugación. Finalmente, se seca el PVC antes de conservarlo en silos.

ANEXO II

DEFINICIÓN Y DIMENSIONAMIENTO DE LA PLANTA PILOTO DE ED



Figura II.2 Centro de investigación en el Prat de Llobregat (A- Captación; B- Planta Piloto de Degremont; C- Planta Piloto de DOW; D- Planta Piloto de Electrodiálisis)

2. SALMUERAS DE ALIMENTACIÓN EN LA PLANTA PILOTO

En la planta piloto vamos utilizar un rechazo de salmuera proveniente de una planta de osmosis inversa. La salmuera que recibimos puede provenir de dos locales, de una planta piloto de osmosis inversa perteneciente a la empresa Degremont o de la empresa DOW en la figura II - 3 están las análisis de las respectivas salmueras, en el manual de operación podemos ver como se debe manipular las válvulas respectivas para este abastecimiento. Al recibir el rechazo de una de las plantas este es almacenado en un tanque de reserva (T101) de capacidad de 1m^3 para una mayor autonomía en el funcionamiento. La planta ED en funcionamiento utiliza aproximadamente 800 litros por hora.

Deseados	Unidades	Rechazo de Salmuera OI de la planta Piloto DEGREMONT	Rechazo de salmuera OI de la Planta Piloto DOW
Cl ⁻	g/kg	38.62	44.8
Na ⁺	g/kg	20.75	26.24
NaCl	g/kg	52.03	73.8
Impurezas			
Al	mg/kg	0.5	0.11
Fe	mg/kg	1.2	<0.04
I	mg/kg	-	-
F	mg/kg	<1	-
Ba	mg/kg	<0.2	0.02
Otros			
Br _{tot}	mg/kg	131	-
Ca ²⁺	g/kg	0.833	1.11
Mg ²⁺	g/kg	2.63	2.54
K ⁺	g/kg	0.756	0.99
SiO ₂	mg/kg	1.02	0.14
SO ₄ ²⁻	g/kg	5.39	6.15
B	mg/kg	8.6	8.5
Ni	mg/kg	0,013	-
Sr	mg/kg	15.6	17.21
TOC	mg/kg	1.4	-

Tabla II.1 Análisis de salmueras de las plantas de osmosis inversa

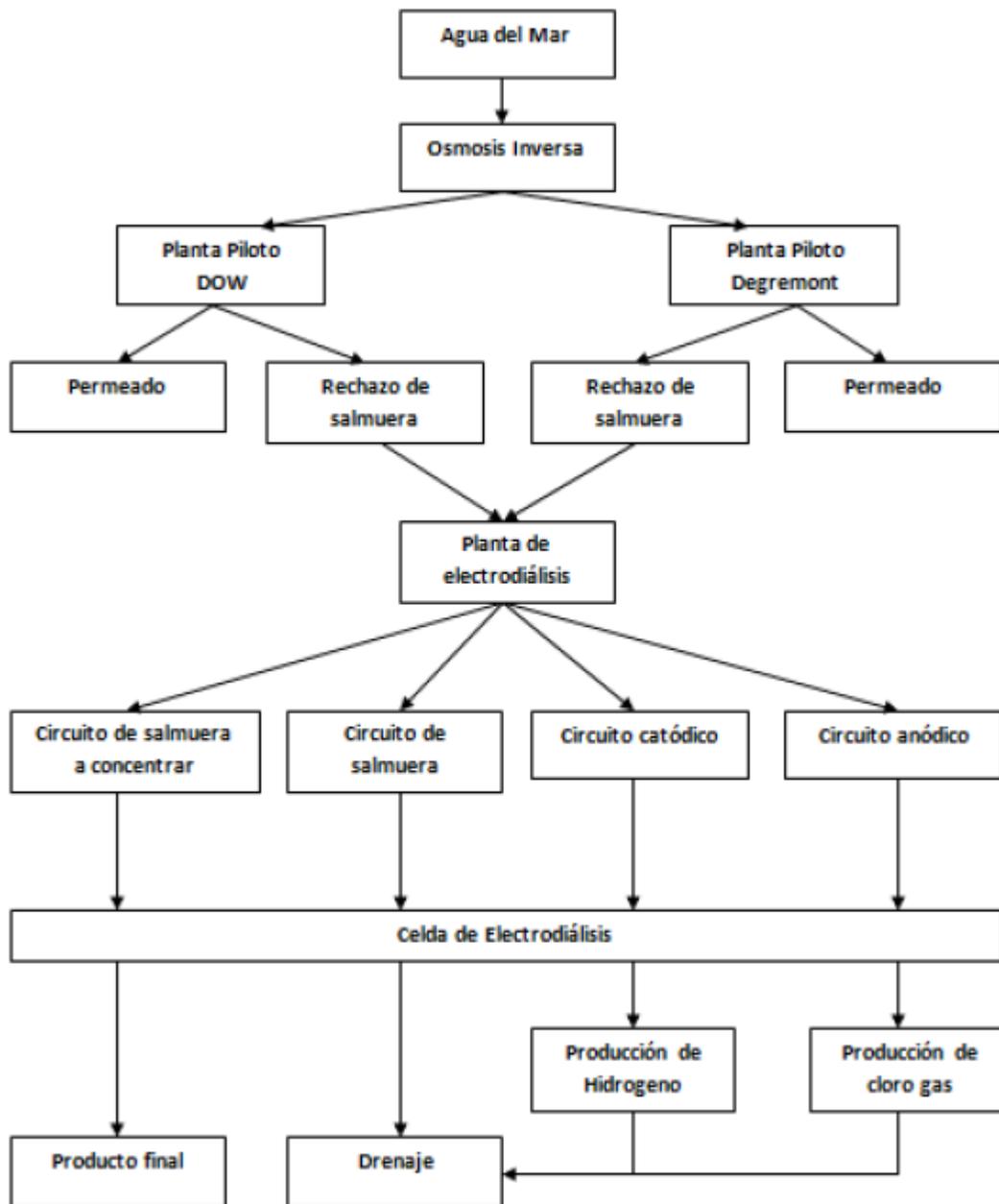


Figura II.3 Diagrama de la planta piloto de electrodiálisis

Como visualizamos en la Figura II.3 todo el proceso empieza con la captación del agua del mar, que la planta Dow y Degremont por el proceso de osmosis inversa origina un permeado y un

rechazo de salmuera con las características especificadas en la tabla 5.2.1, la planta Piloto de electrodiálisis va a recibir uno de los rechazos. Al entrar en electrodiálisis se irá formar un circuito más concentrado que será nuestro producto final y un más diluido, en las extremidades de la celda de electrodiálisis o sea en el ánodo y cátodo se irá formar el gas cloro y el gas hidrogeno, que después de proceder a su eliminación irán a la drenaje.

La Figura II.4 presenta un diagrama simplificado de los procesos implicados desde la captación del agua de mar hasta la producción de cloro y sosa especificando las concentraciones alcanzadas de NaCl en cada proceso

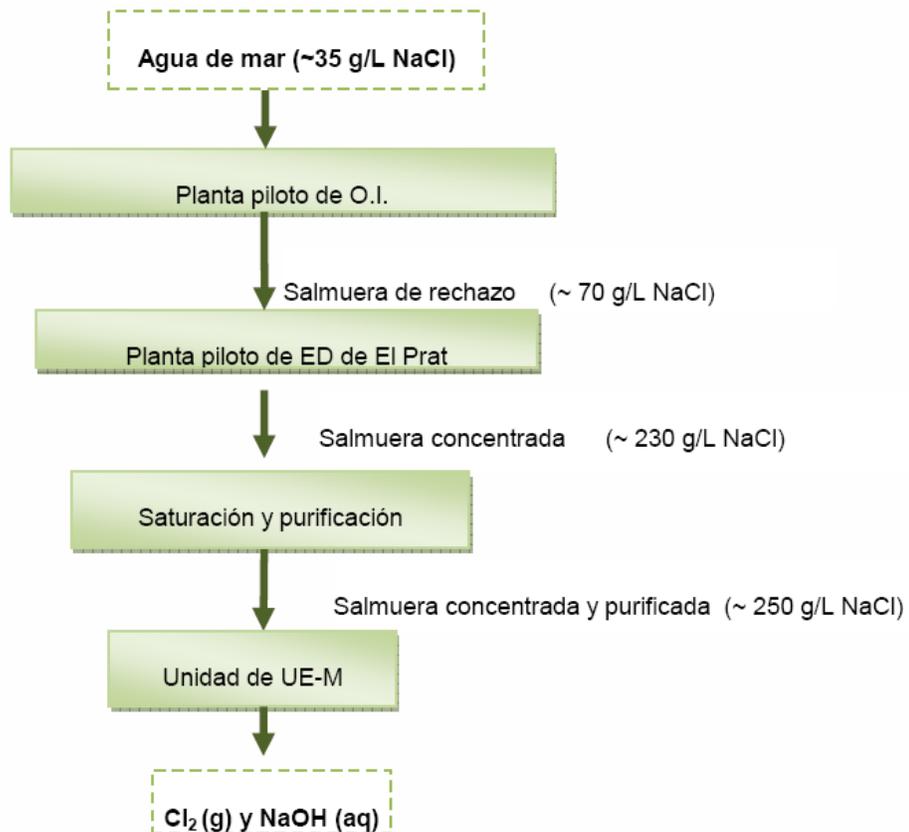


Figura II.4 Diagrama de procesos desde la captación de agua de mar hasta la obtención de los productos finales

3. DISEÑO Y DIMENSIONAMIENTO

El diseño de la planta piloto de ED comenzó a principios del año 2008 y finalizó a finales del mismo año. Este fue coordinado por UPC, Solvay y Agbar con la colaboración de la Unidad de Electrolisis de Rosignano (URE).

3.1. Módulo de ED

El elemento principal a determinar fue la unidad del módulo de membranas, que dependía de las siguientes variables de diseño.

- Las propiedades de la alimentación: salmuera de rechazo de un proceso de desalación con un contenido aproximado de 65 g/L NaCl.
- Las propiedades del producto final: la corriente más concentrada con un contenido en sal de aproximadamente de 230-240 g/ L NaCl.
- La velocidad de flujo de la corriente de diluido, determinada a partir de los caudales a tratar, 500 L/h de alimentación, y de las dimensiones de la instalación.

Para el dimensionamiento de la planta se tuvo en cuenta la experiencia previa de la planta piloto de ED de SOLVAY en Rosignano y el hecho de que los caudales de salmuera a tratar debían ser representativos de la planta a escala real con un caudal de salmuera de 500 m³/h. Por ello se decidió trabajar con un caudal de entrada representativo al real, de 500L/h.

En función a las especificaciones anteriormente citadas el proveedor de las membranas, EURODIA INSUTRIE [Eurodia, 2009], proporciona el tipo del módulo de ED más adecuado para la instalación de El Prat.

En la Tabla II.2 se muestran las principales características del mismo describiendo el tipo de membranas, el número celdas y se incluyen las condiciones de operación (presión, voltaje,

temperatura, caudales) que establece el fabricante con el fin de un óptimo funcionamiento de la unidad de ED.

Características del módulo de ED	
Caudal a tratar	500 L/h
Concentración entrada (NaCl)	64 g/L
Concentración salida (NaCl)	250 g/L
Membranas Intercambio iónico	Neosepta® AICS, CIMS
Número de Celdas de ED	50
Superficie de membranas	1000 cm ² cada membrana
Potencia	400V a 50 Hz. Total: 2,5kW.
Voltaje; Intensidad	25 V a 65 V máximo; 35 A
Variables de operación	Valor recomendado por el fabricante (Eurodia)
Caudal de los circuitos	500 L/h corriente diluido y concentrado 150 L/h electrodos
Presión de los circuitos	3 bar máximo
Caída de presión entre la corriente de concentrado y de diluido	0,3 bar máximo
Temperatura	40 °C máximo

Tabla II.2 Características y variables de operación del módulo de membranas de Eurodia

Configuración de las corrientes

Otro aspecto a determinar fue la configuración de las corrientes que depende principalmente de la aplicación de la unidad de electrodiálisis y de los requerimientos del producto.

La salmuera de alimentación se divide en la corriente de “diluido” y las corrientes que entran a los electrodos. Para la corriente de diluido se opera en “único paso” debido a la gran y continua disponibilidad de salmuera de rechazo que se dispone y también por el hecho de que si se trabajase en recirculación la corriente de diluido se iría desconcentrando y resulta difícil su control. Además, no es el objeto de estudio por lo tanto no importa ni su calidad ni su cantidad.

En la Figura II.5 se muestra un esquema simple de la configuración de las distintas corrientes.

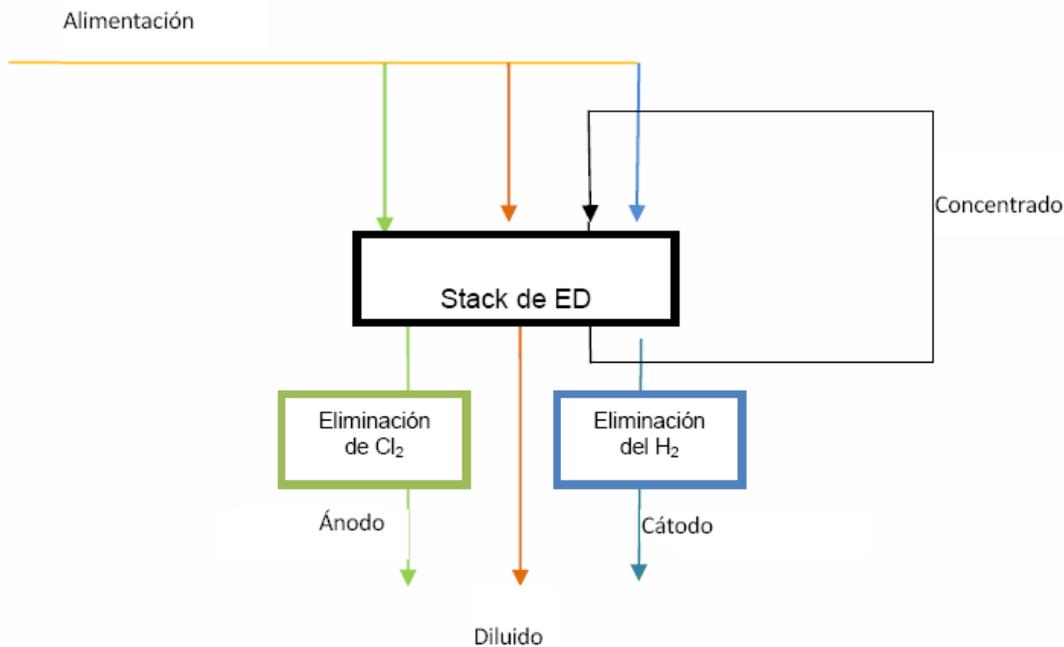


Figura II.5 Configuración de los circuitos de la planta piloto de ED de El Prat

Para los circuitos del cátodo y del ánodo también son de único paso por la membrana ya que necesitan un tratamiento para eliminar cloro e hidrógeno y reintroducirlos en la celda podría ser dañino y peligroso para el proceso. En el 5.3.3 se detallan estos tratamientos.

La corriente de concentrado que trabaja en recirculación para conseguir la concentración deseada ya que en un solo paso por las membranas no sería suficiente para alcanzar la concentración objetivo. Esta configuración resulta innovadora ya que no había sido estudiada hasta el momento.

Además, se incluyó un sistema de dosificación de ácido clorhídrico HCl para trabajar a un pH ácido con el fin de evitar que precipiten hidróxidos de calcio y magnesio (Ca(OH)_2 y Mg(OH)_2) que pudieran colmatar los poros de las membranas, sobre todo en los circuitos del cátodo y del concentrado. Además, se incluye un circuito para realizar limpiezas químicas con HCl tras la operación.

3.1.1. Elección de la instrumentación y equipos de la planta

Para determinar el tipo de instrumentación y equipos más adecuados se consideró las condiciones de operación vinculadas al módulo de ED y aquellos parámetros de los que se quería estudiar la evolución como son: caudales de entrada, presiones, pH, temperatura y conductividades. Además, se tuvo en cuenta las magnitudes de cada variable para que el equipo seleccionado opere dentro de un rango adecuado.

En la Figura II - 8 se muestra un resumen de la instrumentación de la planta piloto indicando las principales características de cada elemento e indicando el nombre (TAG) con el que se identificará en el plano de la planta piloto. Además, en el *Anexo C.2* se describe en detalle esta instrumentación indicando el rango de funcionamiento y una serie de imágenes de la planta piloto. La instrumentación para cada corriente se describe en detalle en el apartado 5.2 con la explicación del funcionamiento de la planta.

Puesto que hay una serie de parámetros a controlar fue estrictamente necesario realizar la automatización de varios elementos para asegurar una correcta operación de la planta y evitar dañar las membranas. Por ello, se incluyó un autómata (PLC) así como un centro de control mediante software SCADA donde las diferentes variables con señal quedan registradas. Para conocer en detalle cómo funciona este centro de control y el autómata consultar el *Anexo C.3.*

Como resultado se obtiene el diseño final de la planta piloto de ED de El Prat cuyo plano de diagrama de proceso (PID) se muestra en la Figura II.6 (En el anexo C.1 se detalla cada elemento del plano)

Elemento	Características	TAG
Filtro de cartuchos	10 µm	F101
Ventilador	0,5 m ³ /h	K401
Mezclador estático	KOMAX	M301
Bomba de alimentación	GRUNFOS, con variador de frecuencia	P101, P201
Bomba dosificación de HCl al cátodo/ tanque de concentrado	IWAKI 0, - 10 l/h,	P501, P502
Bomba dosificación de NaHSO ₃	PROMINENT, 0 - 10 l/h	P601
Rotámetros	0-10 L/h	FI
Rotámetros con FSL	0-200L/h	FIA F301, F401
Caudalímetros con señal eléctrica	0-2000 L/h	FIT
Manómetros	0-5 bar	PI
Manómetros con señal eléctrica	0-5 bar	PIT
Manómetro de delta de presión	0-1	DP
Transmisor de delta de presión	0-1	DPT
Medidor de pH con señal eléctrica	0-12	QIT pH
Medidor de conductividad con señal y temperatura	0-80 C° // 0-1000 mS/cm	QIT T // conductividad
Medidor potencial redox con señal	(-1000 mV) – (1000 mV)	QITA
Indicador de nivel	Abierta cuando el nivel es < 40% Cerrada cuando el nivel entre 95%>L>40%	LTA
Indicador de voltaje	0-50 V	ET
Indicador de intensidad	20-70 A	ET

Tabla II.3 Instrumentación de la planta piloto de ED de El Prat

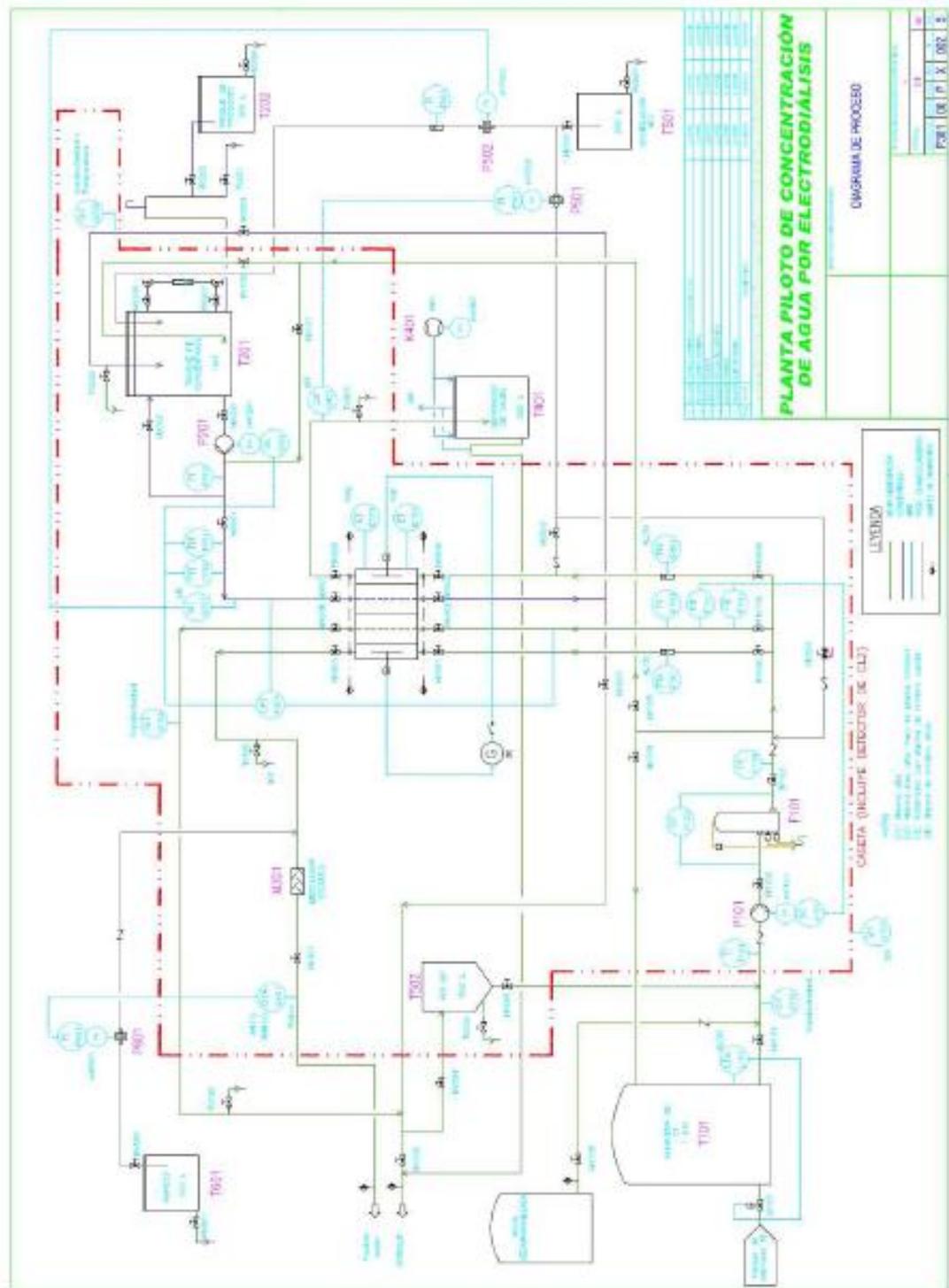


Figura II.6 Plano del diagrama de proceso (PID) de la planta piloto de ED.

3.1.2. Funcionamiento de los circuitos

La planta de ED consiste en tres circuitos principales:

- Circuito de alimentación.
- Circuito de concentrado.
- Circuito de electrodos.

3.1.2.1. Circuito de alimentación

Como ya se ha visto, la alimentación se realiza con la salmuera de rechazo de la planta piloto de Osmosis Inversa de Degremont o de DOW, situadas en El Prat, que tras pasar por el stack de ED se convierte en una corriente menos concentrada en NaCl (permeado o diluido) que se vierte al colector de rechazo.

Debido a la gran disponibilidad de salmuera de alimentación, ya que el caudal que alimenta a la planta piloto de ED es sólo una pequeña parte del total generado por las dos plantas de OI, se trabaja con un solo paso de salmuera en lo que se conoce como "single-pass configuration". Entre otras ventajas, al trabajar en configuración de un solo paso no se llega a desconcentrar totalmente la salmuera del circuito de alimentación por lo que se puede trabajar a densidades de corriente elevadas.

Así pues, la alimentación de salmuera se divide en tres partes antes de la entrada a la celda: una parte alimenta al circuito de electrodos (cátodo y ánodo) del stack y otra parte entra como diluido en el stack. Los flujos de electrodos son de 80-150L/h mientras que el de diluido es de mínimo 500L/h.

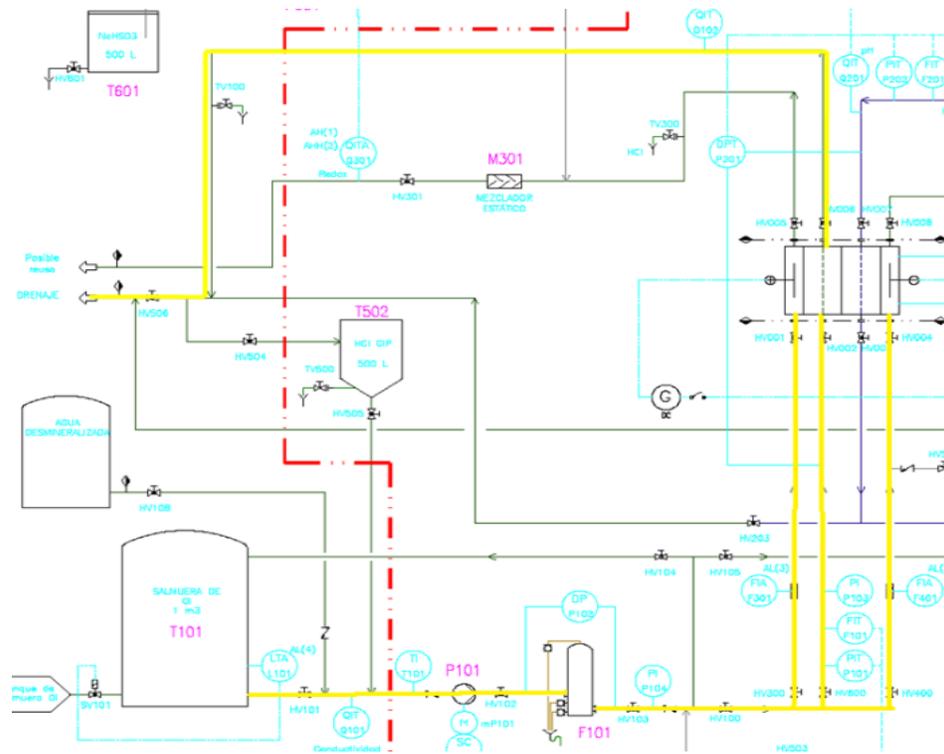


Figura II.7 Esquema del circuito de alimentación

Se debe controlar la presión de entrada a la celda 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 no sea mayor a 0.3 bar para evitar roturas en las membranas. También se debe controlar el caudal que no debe ser menor a 375L/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 II.8.

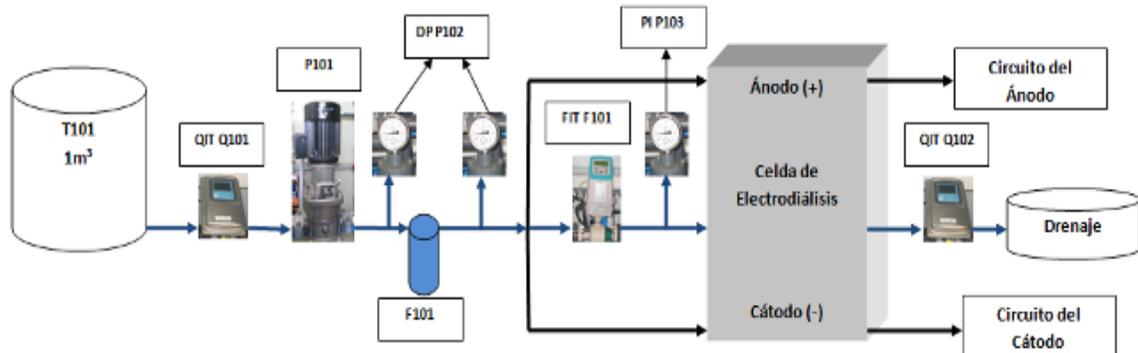


Figura II.8 Circuito de alimentación y diluido

3.1.2.2. Circuito de concentrado

El circuito de concentrado es un circuito en recirculación. En el inicio se llena el tanque con salmuera de rechazo de osmosis inversa y durante el proceso, a cada paso por la celda, la salmuera se va concentrando.

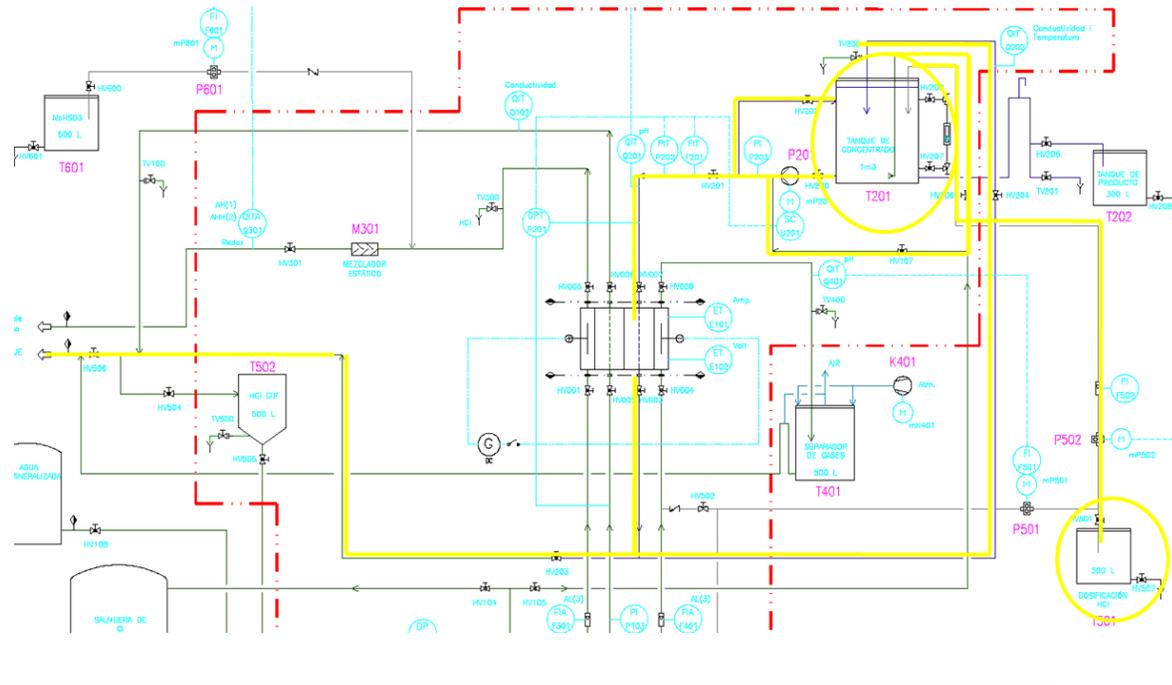


Figura II.9 Esquema del circuito de concentrado

El circuito de concentrado consta de:

Una bomba de recirculación P201 para alimentar el stack con la salmuera del tanque T201 a la misma presión que en el circuito de diluido. La bomba tiene un variador (SC) controlado por el diferencial de presión entre diluido y del cocentrado DPT201. Se debe controlar que el flujo sea mayor que 400L/h.

Un indicador de temperatura y conductividad QIT Q202.

Un transmisor de pH (QIT Q201) que controla la dosificación de HCl en el tanque de concentrado para evitar que se produzcan precipitaciones. Controla la bomba de dosificación de HCl P502. El caudal de dosificación de HCL 6 % al tanque de concentrado y al catolito es de aproximadamente 1,5 L/h.

Finalmente, el rebose del tanque de concentrado será la producción de salmuera concentrada a 220-240g/L NaCl. Se dispone de una toma de muestras y un tanque de 300L (T202) para recoger el producto.

También se puede llevar a drenaje con el fin de vaciar el tanque de concentrado. En la Figura II.10 se detalla la configuración del circuito así como la instrumentación necesaria.

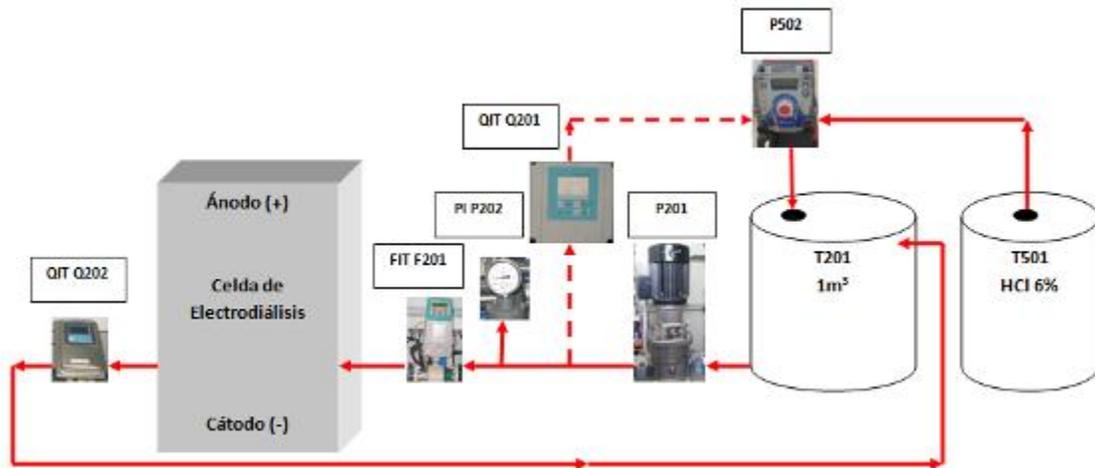


Figura II.10 Circuito de concentrado

3.1.2.3. Circuito de electrodos

En los extremos del stack se encuentran los electrodos (cátodo y ánodo) que distribuyen la corriente eléctrica en el interior del stack. El circuito de electrodos se alimenta con la salmuera del circuito de alimentación.

Debido a las reacciones en los extremos, se produce H_2 (gas explosivo) en el cátodo y Cl_2 (gas tóxico) en el ánodo que deben ser tratados.

a) Circuito del cátodo:

En el circuito catódico se dosifica HCl ya que se requiere un pH ácido ($\text{pH} < 10$ en todos los casos) en el stack para evitar precipitaciones en las membranas. Puesto que uno de los parámetros a controlar es el pH en el circuito catódico se dosifica HCl mediante la bomba una bomba de dosificación P501 que está regulada en función del pH de esta corriente QIT 401. A través de esta dosificación (y la de HCl en el concentrado) se consigue un pH adecuado en la celda.

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

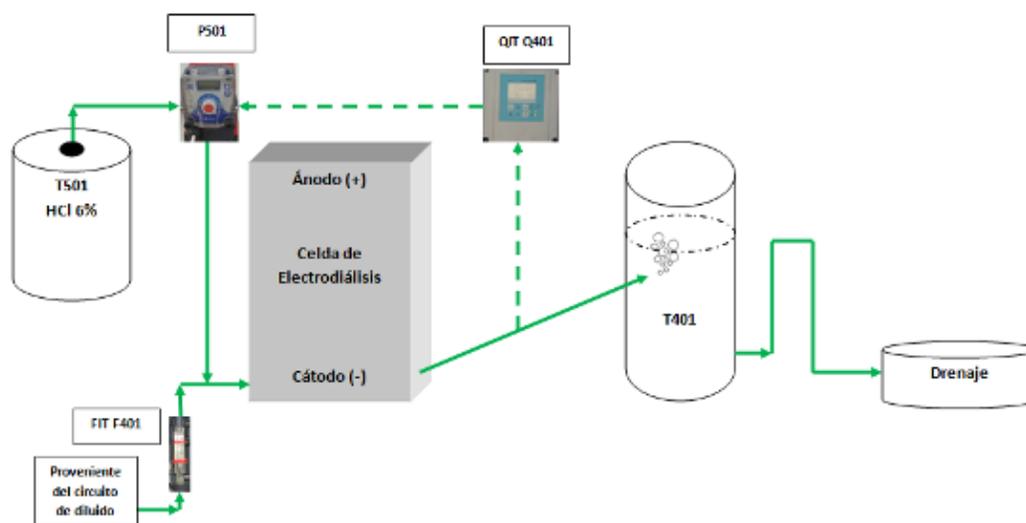


Figura II.11 Circuito catódico

La eliminación del cloro producido en el circuito anódico se realiza mediante neutralización con bisulfito sódico según la reacción 5.1. Esta se lleva a cabo en un mezclador estático para asegurar el contacto del cloro gas formado con el reactivo. Se controla el potencial redox de la corriente de salida para asegurar la neutralización total del cloro con un exceso de bisulfito sódico, este potencial controla la bomba dosificadora de bisulfito. La corriente de salida del mezclador se vierte al colector de rechazo como se muestra en la figura 5.7.



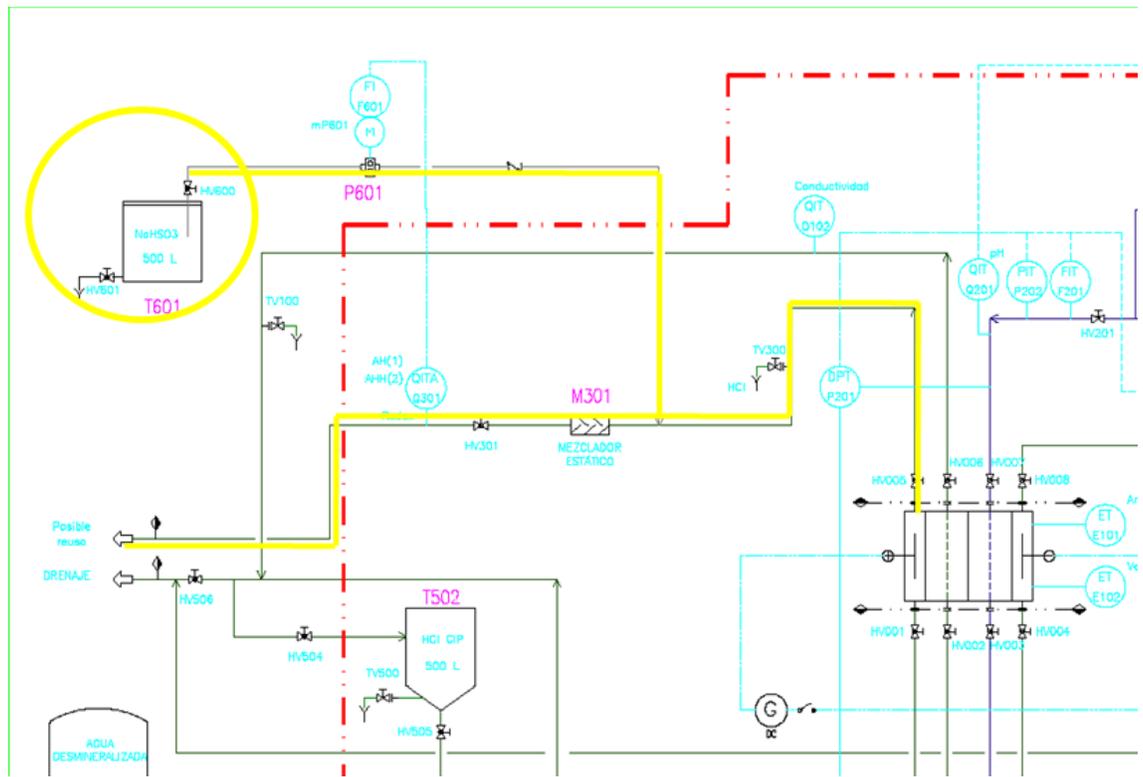


Figura II.12 Esquema del circuito anódico

La corriente de salida del mezclador se vierte al colector de rechazo como se muestra en la Figura II.12.

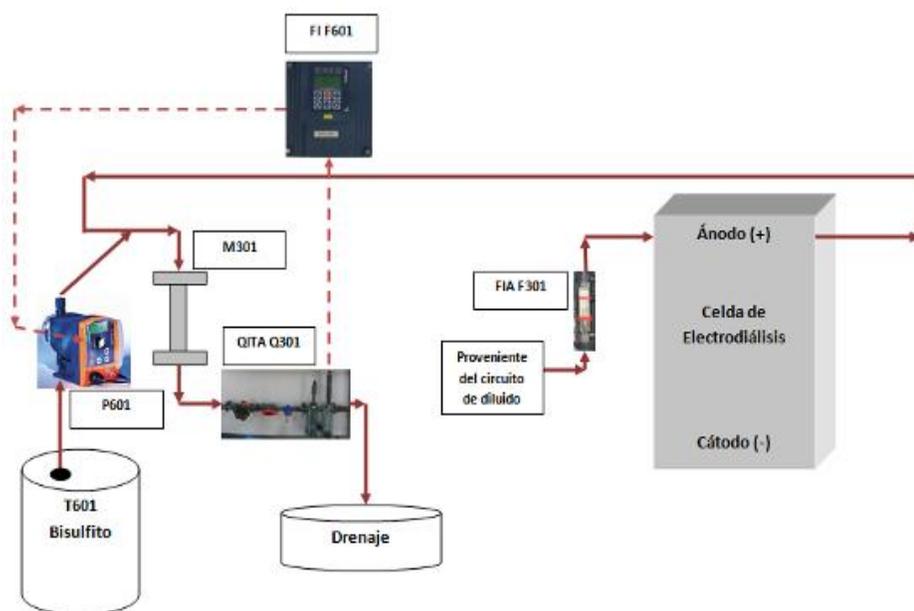


Figura II.13 Circuito anódico

3.1.3. Celda electrolítica

Se dispone una celda de electrodiálisis SV10 50-5 de EURODIA INDUSTRIE de tipo prensa con paso tortuoso.



Figura II.14 Stack de membranas

Características del Stack	
Caudal a tratar	500 L/h
Concentración entrada (NaCL)	64 g/L
Concentración salida (NaCL)	>200 g/L
Membranas Intercambio iónico	Neosepta AICS, CIMS
Numero de Celdas de ED	50
Superficie efectiva de membranas	1000 cm ² cada membrana
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
Máxima presión admisible	3bar
Máxima presión entre circuito de concentrado y diluido	0.3 bar
Dimensiones	620 x 450 x 313 mm

Tabla II.4 Características del stack

Como podemos observar, los parámetros más importantes que se deberán tener en cuenta para el correcto funcionamiento del stack, son la relación entre la intensidad de corriente y el voltaje, y la presión admisible de la instalación. Como veremos más adelante, para una intensidad de operación cualquiera entre 0 y 60 A, conviene estar en un rango de valores de voltaje determinados. Estos cálculos se realizaron en la fase de puesta en marcha, anterior a este proyecto.

3.2. Elementos básicos de la instalación

- La planta piloto tiene varios tanques en su exterior con distintas finalidades y que se comentan a continuación:
- Tanque T101- es el tanque de reserva de salmuera de rechazo de la OI, tiene una capacidad de 1m^3 , y le llamamos tanque de diluido, ya que nuestro objetivo es concentrar la salmuera y tendremos otro tanque con una salmuera más concentrada. La función de este tanque es abastecer de salmuera el circuito de diluido.
- Tanque T201- es el tanque de salmuera de rechazo de OI que va a ser concentrada, que tiene una capacidad de 1m^3 . Este tanque abastecerá el llamado circuito de concentrado, por la simple razón de ser la salmuera que vamos a concentrar y consecuentemente nuestro producto final. Inicialmente este tanque tiene la misma salmuera que el tanque T101.
- Tanque T401- es el tanque que recibe la salmuera que proviene del circuito del cátodo, este tanque tiene la parte superior abierta al exterior
- Tanque T501- es el tanque que contiene ácido clorhídrico con una concentración de 6%, tiene una capacidad de 500L. Su función es dosificar ácido en el circuito del cátodo y en el tanque T101.
- Tanque T502- Es un tanque que contiene ácido clorhídrico diluido, destinado a limpiezas para cuando tenemos que parar la planta por más de 48h. o cuando se debe limpiar el circuito por ensuciamiento. Tiene una capacidad de 500L.
- Tanque T601- Es un tanque que contiene Bisulfito a 18%, tiene una capacidad de 500L. Su función es dosificar bisulfito para la eliminación de cloro en el circuito anódico.
- Tanque RO- Es el tanque de reserva de agua desmineralizada, tiene una capacidad de 500L.
- Tanque de Drenaje- Es el tanque que recibe los rechazos de varios circuitos y tanques.



Figura II.15 Tanques de reactivos



Figura II.16 Tanques de permeado, diluido, producto y concentrado

ANEXO III

CONSTRUCCIÓN Y PUESTA EN MARCHA DE LA PLANTA PILOTO DE ED

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen las diferentes etapas desarrolladas previas a la explotación de la planta. Se elaboró un diagrama de Gantt, tal y como muestra *Figura III.1* con el propósito de mostrar la planificación y duración de cada etapa. Tras la aceptación de la oferta en Noviembre de 2009 de comienza la construcción de la planta, seguida de la implantación en campo y la posterior puesta en marcha. A continuación se describen cada etapa en detalle.

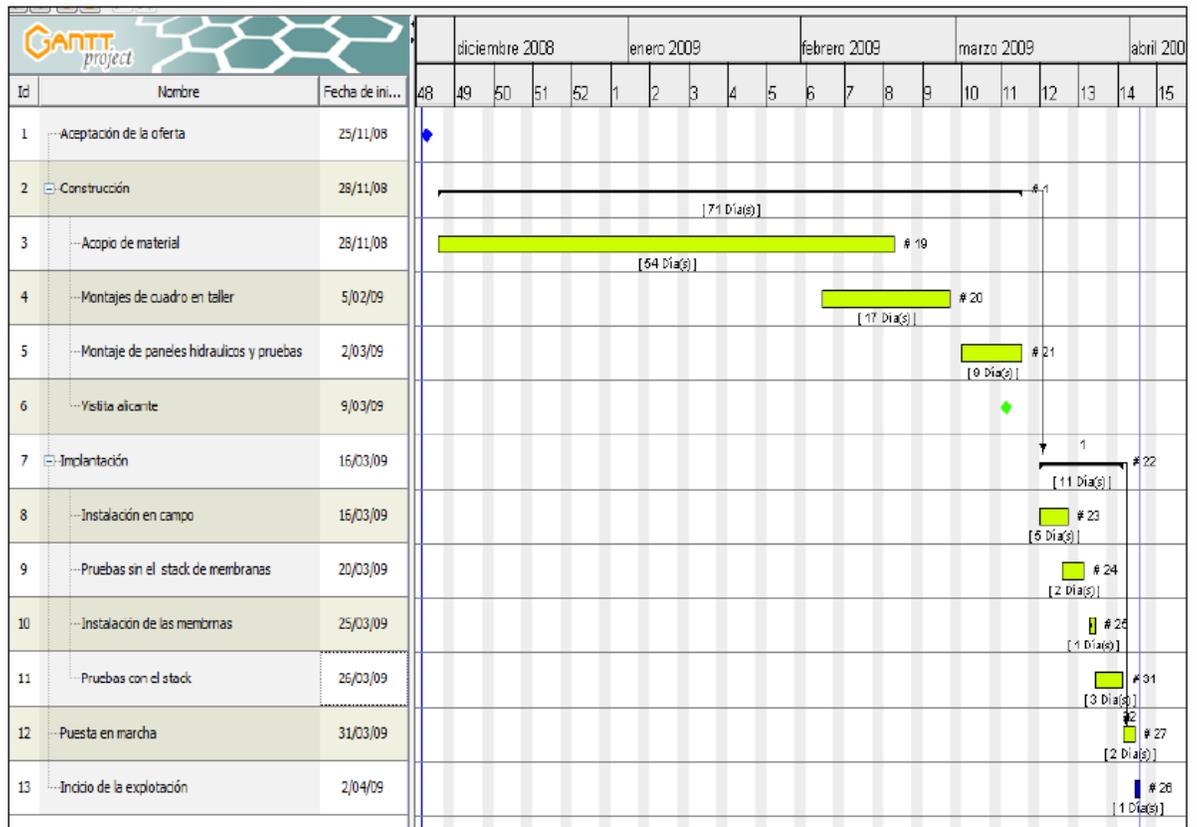


Figura III.1 Diagrama de Gantt con las tareas realizadas durante la etapa de construcción, implantación y puesta en marcha.

2. CONSTRUCCIÓN

El montaje de la planta en Alicante donde se encuentran las instalaciones de AQUATEC. Tras el acopio de material, equipo e instrumentación, hicieron el montaje de los distintos elementos y del cuadro eléctrico. En la estructura se encuentra el equipo principal bombas, instrumentación, sistema de eliminación de cloro y el cuadro eléctrico pero no se incluyen los tanques que se instalan en la parte exterior de la caseta donde se encuentra esta estructura. Además se lleva a cabo la programación del autómatas y del SCADA del que más adelante se hará uso para el control de la planta y registro de datos. Hay que indicar que todos los elementos incluidos en la planta deben ser resistentes a la corrosión ya que se trata salmuera que provoca una alta corrosión en determinados componentes metálicos, por ello tuberías y válvulas son de PVC.

Se hizo un seguimiento de la construcción realizando reuniones frecuentes con esta empresa y visitas a sus instalaciones en Alicante. En la *Figura III.2* se muestra una imagen de la planta durante la última visita realizada. Se introducen cambios en la disposición de las válvulas y tuberías para que sean fácilmente accesibles. Se realizan las primeras pruebas hidráulicas sin estar conectado al módulo de membranas. También se comprobó si las bombas trabajaban de acuerdo con las curvas teóricas. Por último, se introducen mejoras en la parte de automatización del proceso especificando las alarmas y paros de la planta así como en la parte del programa SCADA.



Figura III.2 Construcción del panel de ED, Alicante, 9 de Marzo 2009.

3. IMPLANTACIÓN

La implantación de la planta piloto se llevo a cabo durante las dos últimas semanas de marzo de 2009, durante las cuales se realizan las siguientes tareas:

Tarea 1: Instalación de la planta piloto en campo y conexión de elementos externos

La estructura de la planta piloto se transporta a su ubicación definitiva y debido a las dimensiones es necesario emplear una grúa para colocarla de la caseta como se muestra en la Figura III.3.



Figura III.3 Transporte de la planta de ED, El Prat de Llobregat, 16 de Marzo 09.

La planta piloto se encuentra localizada en un área próxima al mar, en El Prat de Llobregat (BCN) donde se desarrollan distintas actividades de tipo I&D en el ámbito de tecnologías del agua: desalación mediante OI (Degremont y Dow, proyecto SOTAQUA) y recuperación de minerales a partir de la salmuera de rechazo (UPC, proyecto de SOSTAQUA).

Como muestra la Figura III.3 dentro de la caseta se encuentra la estructura con toda la instrumentación y fuera de ella se sitúan los diferentes tanques. Para la conexión a los tanques de los distintos circuitos se subcontrata a una ingeniería (Cigomatico). Además se realiza la instalación

de cuadro eléctrico y conexión de la instrumentación y equipos como los medidores de cloro, de presión y de pH.

Tarea 2: Pruebas e instalación del stack de membranas (23 al 25 de marzo de 2009)

Se realizan una serie de pruebas hidráulicas con el objetivo de asegurar el correcto funcionamiento de los equipos y la instrumentación así como de verificar que no hubiese fugas en los circuitos. Puesto que estas pruebas se realizan sin la membrana hubo que simular la pérdida de carga del módulo de ED mediante estrangulamiento con unas válvulas. Otra tarea fue verificar el funcionamiento de las seguridades de la instalación.

Una vez asegurado el correcto funcionamiento de la planta se lleva a cabo la instalación del módulo de membranas conectando las entradas y las salidas con las correspondientes corrientes, como muestra la Figura III.4. Por recomendación del proveedor de las membranas la orientación elegida fue la horizontal.

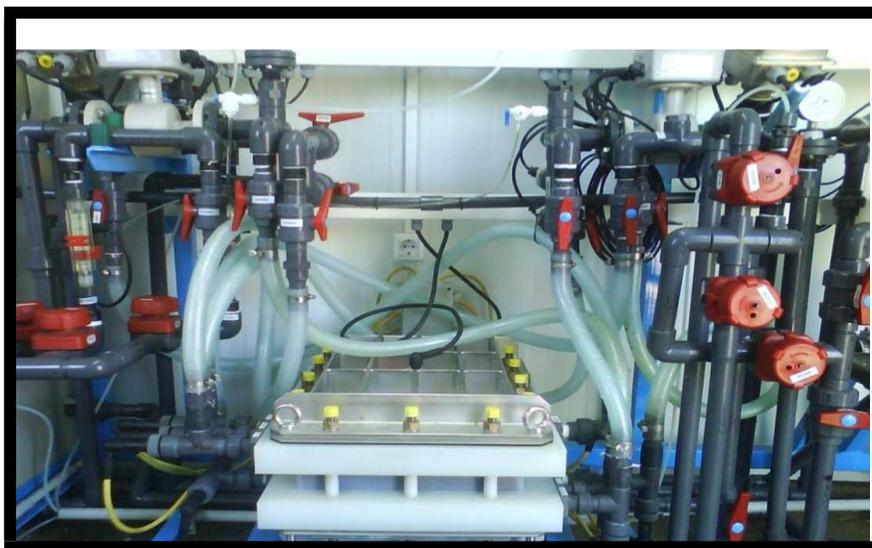


Figura III.4 Conexiones del módulo de membranas, El Prat del Llobregat, Marzo 2009.

Tarea 3: Pruebas de funcionamiento general (26 al 27 de Marzo)

En la última etapa se realizan una serie de pruebas que permiten validar el funcionamiento general de la instalación entre las que se distinguen:

- Pruebas de funcionamiento hidráulico y equipos de control ya con el módulo de membranas.
- Verificación de seguridades: Antes de la puesta en marcha es necesario verificar que todas las seguridades de la planta funcionan correctamente: alarmas, paros, sensores de cloro, pH, de presión etc.
- Curso de formación para conocer cómo manejar la instrumentación, el autómata y el centro de control.

3.1. Puesta en marcha de la planta piloto de ED

3.1.1. Plan de ejecución

Puesto que cualquier puesta en marcha es una etapa crítica en la explotación de una planta a cualquier escala fue necesario elaborar un programa de ejecución donde se detallaban las acciones a seguir para evitar cualquier error en la operación y así evitar dañar las membranas. Dadas las características de la instalación y del proceso, se considera necesaria la presencia de un técnico del suministrador de las membranas, EURODIA, y de un representante responsable de la planta piloto de ED que actualmente se explota en SOLVAY Rosignano (Italia). También, se dispone de la presencia de técnicos de AQUAPLAN. El plan de ejecución fue el siguiente:

- Se comprobó de nuevo la calibración de los caudalímetros.
- Se comprobó la calibración de los sensores de pH y de conductividad con el multímetro portátil.
- Se confirmó con el suministrador del stack de membranas (Eurodia) la correcta conexión de las celdas y la orientación del módulo de membranas.
- Se realizan nuevas pruebas hidráulicas.

- Ensayo de limpieza con salmuera y con ácido clorhídrico para asegurar un correcto funcionamiento de las celdas y se realizó una limpieza previa del módulo de membranas ya que la celda contiene una disolución de glicerina en su interior.
- Puesta en marcha hidráulicas
- Una vez desalojada la glicerina del stack, se llevó a cabo la puesta en marcha hidráulica inicialmente sin corriente.
- Se introdujo corriente gradualmente en escalones de 5 V con el fin de realizar un primer ensayo donde se permita comprobar el correcto funcionamiento del stack de membranas. La metodología seguida y los datos recogidos durante el experimento se recogen en el *Anexo F*. En el siguiente apartado se interpretan estos resultados obtenidos.

3.1.2. Pruebas durante la puesta en marcha

En este apartado se interpretan los resultados obtenidos durante las pruebas realizadas en la fase de puesta en marcha y se estudian los siguientes factores:

Densidad de corriente límite

Como ya se indicó anteriormente un parámetro de operación a determinar es la densidad de corriente límite. En la Figura III.5 (arriba) se representan los valores medidos de resistencia (R) que presenta la celda de ED en función de la intensidad aplicada (I) en forma de su inverso. Se observa que al aumentar la intensidad aplicada, es decir, al disminuir el inverso de la intensidad la resistencia mantiene. Si se comparan los datos experimentales obtenidos con los de un experimento donde se determina la densidad de corriente límite (Figura III.5 abajo) se observa que con en el ensayo realizado no se alcanza la densidad límite a la cual comenzaría la disociación del agua.

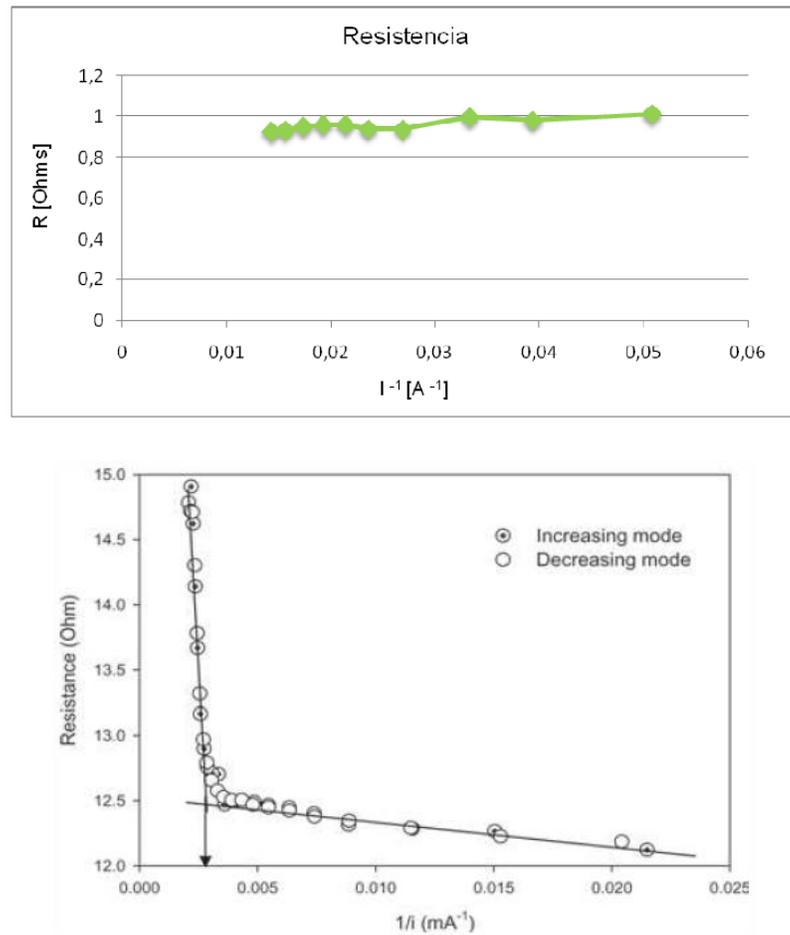


Figura III.5 Arriba: Representación de los valores de resistencia (R) en función del inverso de la intensidad (I^{-1}) de la prueba realizada durante la puesta con una concentración mayor a 60 g/L NaCl

Abajo: Determinación de la densidad de corriente límite para una concentración de la disolución diluida de 0,59 g/L de NaCl [17]

Esto se debe a que la concentración de la disolución de alimentación se mantiene en valores elevados (> 60 g/L NaCl) a lo largo del experimento [Almazán, 2010]. Por tanto, la densidad límite queda determinada por las condiciones de operación del módulo de membranas. En la Figura III.6 se representa los valores medidos de densidad de corriente en función del voltaje por celda. Como resultado se obtiene una relación lineal entre voltaje y densidad de corriente. Puesto que el fabricante del módulo de membranas recomendó no operar por encima de 1,2 V/celda, es decir, 65 V en total ya que está formado por 50 celdas se comprueba en la gráfica (indicado con una flecha roja en la Figura 7.6) como para este valor el límite de densidad es 65 A/cm^2

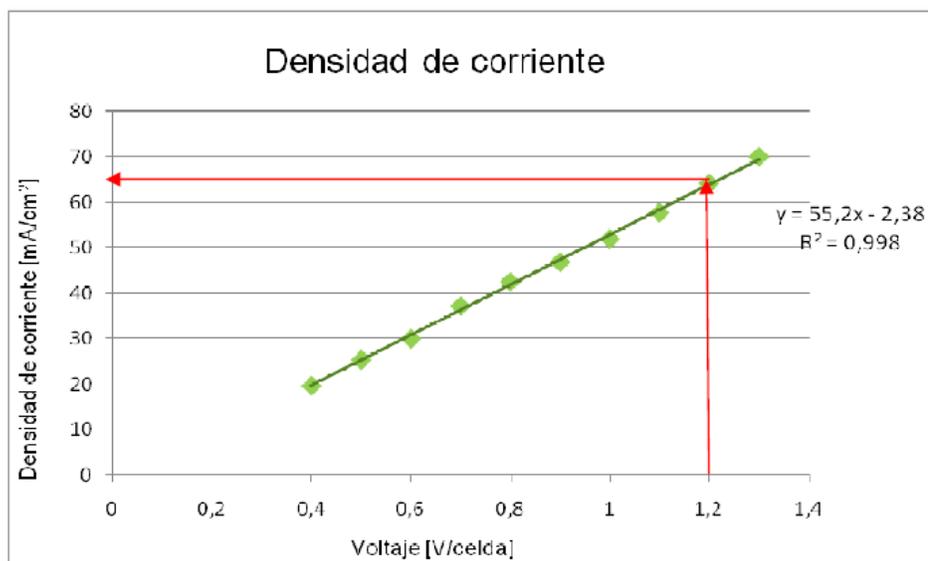


Figura III.6 Valores de densidad de corriente en función del voltaje por celda. Con una flecha roja se indica la máxima densidad de corriente de operación.

En principio se podría operar como máximo a 65 A como densidad límite. Sin embargo, esto no es posible debido a problemas de acumulación de hidrógeno en el circuito del cátodo.

Concentración de salmuera

A lo largo del ensayo se toman datos de la conductividad como primera aproximación a los cambios de concentración de las corrientes de los circuitos del módulo de ED: entrada (D), salida del diluido de la celda (Ds) y salida concentrado (Cs). En el *anexo E.1* se describe un experimento realizado en el laboratorio en el que se termina la relación entre conductividad y concentración para distintas temperaturas.

En la Tabla III.1 se muestran los valores obtenidos tanto de conductividades como de concentraciones para las distintas corrientes en función del voltaje aplicado. La concentración de entrada es constante ($[NaCl]_{De}$) ya que procede del tanque reserva. Se comprueba que para un valor de voltaje determinado la concentración de salida del diluido ($[NaCl]_{DI_s}$) tiene un valor menor, es decir, *se ha diluido* y, por el contrario, la concentración de la corriente de

concentrado aumenta ($[NaCl]_{Cl_s}$), es decir, *se ha concentrado*. Por ejemplo, para un voltaje de 20 A la corriente diluido pasa de 62,5 g/L a 60 g /L en el diluido. Esto demostró que la celda de ED cumplía satisfactoriamente su función.

Voltaje aplicado		Alimentación		Salida diluido		Salida concentrado	
Voltaje (V)	Intensidad (A)	σ (mS/cm)	(g/L NaCl)	σ (mS/cm)	(g/L NaCl)	σ (mS/cm)	(g/L NaCl)
20	19,7	96,7	62,5	91,8	60,0	105,0	68,6
25	25,4	96,7	62,5	90,3	58,7	106,4	69,5
30	30,0	96,7	62,5	89,3	58,04	108,5	70,9
35	37,2	96,7	62,5	88,3	57,39	112,0	73,2
40	42,5	96,7	62,5	87,1	56,74	114,6	74,9
45	46,8	96,7	62,5	86,0	56,09	115,0	75,2
50	52,0	96,7	62,5	85,6	55,83	117,0	76,5
55	57,7	96,7	62,5	85,0	55,43	119,0	77,8
60	64,1	96,7	62,5	83,0	54,13	121,0	79,1
65	70,0	96,7	62,5	81,4	53,09	123,6	80,8

Tabla III.1 Variación de conductividades y concentraciones a la salida del módulo de ED de las corrientes de diluido y concentrado en función del voltaje de la celda.

Eficiencia del proceso

Como se introdujo anteriormente un parámetro que indica la eficiencia del proceso es el rendimiento farádico (η_F). En la Tabla III.1 se recogen los valores de rendimiento farádico para el experimento realizado durante la fase de puesta en marcha. Para ello, se considera la corriente de diluido ya que es la única corriente para la que se tienen datos de entrada y salida porque pasa una sola vez por la celda de ED en cambio el concentrado opera en recirculación y no se miden los datos de entrada y salida.

El valor del rendimiento farádico se calcula con la ecuación siguiente. La metodología de cálculo se encuentra descrita en detalle en el Anexo F.

$$\eta_{Fi} = \frac{Q \left[\frac{L}{h} \right] * (C_s - C_e) \left[\frac{mol}{L} \right]}{I \left[\frac{C}{s} \right] * \frac{3600 s}{1 h} * \frac{1}{F \left[\frac{C}{mol e^-} \right]} * N * \frac{1}{n \left[\frac{mol e^-}{mol Cl} \right]}}$$

Ce	62,5	g/L								
Q	468	L/h								
V (V)	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
I (A)	19,7	25,4	30,0	37,2	42,5	46,8	52,0	57,7	64,1	70,0
Cs (g/L)	60,0	58,7	58,0	57,4	56,7	56,1	55,8	55,4	54,1	53,1
η_F (%)	57%	67%	66%	61%	60%	61%	57%	55%	58%	60%

Tabla III.2 Cálculo del rendimiento farádico η_F (%) de la corriente diluida en función del voltaje de trabajo.

De este modo se calculan los valores de rendimiento instantáneo en porcentaje para las diferentes condiciones de trabajo. En la Figura III.7 se representan los valores de rendimiento farádico en función de la intensidad.

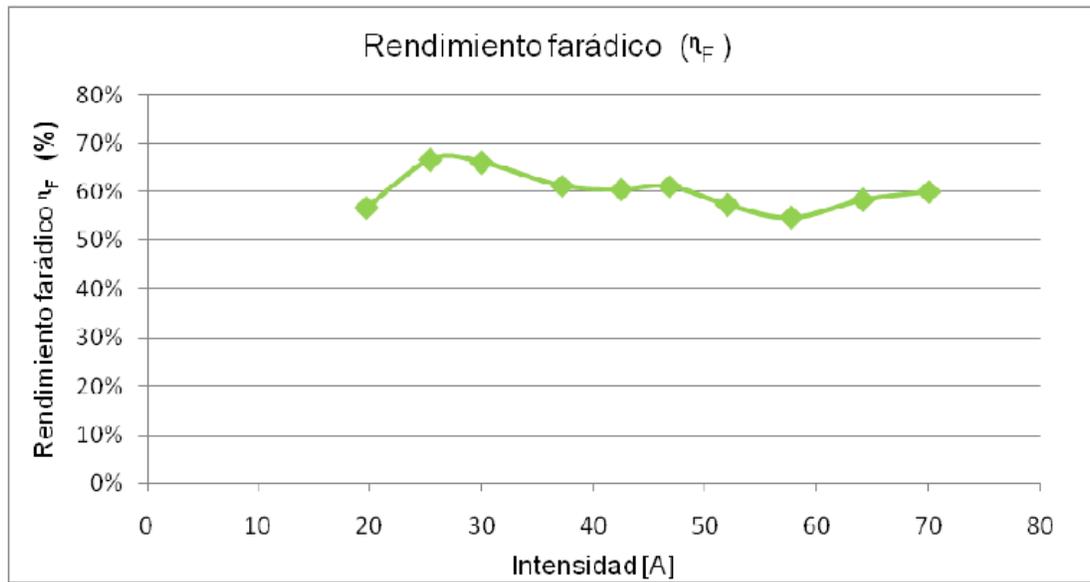


Figura III.7 Variación del rendimiento farádico en función de la intensidad aplicada.

Como se puede comprobar, el rendimiento farádico instantáneo no es constante, esto se debe a que, como se introdujo en el apartado 4.5), en un proceso de electrodiálisis no toda la corriente que se aplica al módulo de ED se emplea en su totalidad en la migración iónica sino que influyen diferentes factores que hacen disminuir la eficiencia del proceso.

Puesto que el valor de los rendimientos es muy similar sólo se puede concluir que la celda opera correctamente ya que se obtienen valores razonables. El valor de intensidad para el cual el rendimiento es máximo se obtendrá a lo largo de la operación de la planta realizando distintos experimentos.

ANEXO IV

MODELOS TEÓRICOS DE MODELIZACIÓN DEL PROCESO DE CONCENTRACIÓN

1. INTRODUCCIÓN

La modelización de los procesos de ED ha sido ampliamente estudiada en estos últimos años ([Fidaleo, Moresi, 2005], [Higa, Kira, 1994], [Nikonenko et al, 2003], [Ortiz et al, 2005], [Rohman, Aziz, 2008], [Sadzadeh et al, 2006], [Selvey, Reiss, 1985], [Tanaka, 2002], [Tanaka, 2009], [Wesselingh et al, 1995], [Zabolotsky, Nikonenko, 1993], [Zabolotsky et al, 2002]). Los modelos matemáticos de ED publicados recientemente se centran en estudiar los diferentes fenómenos de transporte que tienen lugar a través de las membranas de intercambio iónico, aunque también han sido largamente estudiados los procesos de transferencia en las capas límite adyacentes a las membranas. Existen otros modelos teóricos que proporcionan una representación más realista del sistema, como los que estudian el flujo de los iones y el agua en 2D y 3D. Sin embargo, debido a la extremada complejidad de los procesos que plantean estos modelos, su resolución numérica presenta ciertos problemas, de modo que no suelen ser utilizados para la modelización. Así pues, no serán incluidos en este estudio.

2. TRANSPORTE EN EL INTERIOR DE LAS MEMBRANAS

Entre los modelos que estudian el transporte en el interior de las membranas destacan los modelos de termodinámica irreversible (TI) y los modelos de estructura cinética. La aproximación por TI estudia el transporte de los iones y el agua a través de las membranas tratando a éstas como “cajas negras”, mientras que los modelos de estructura cinética contemplan la estructura geométrica de las membranas y su influencia en el valor de los parámetros físico-químicos empleados.

2.1. Termodinámica irreversible

La TI representa la herramienta matemática más sencilla para relacionar el flujo de especies a través de las membranas con la concentración de estas especies en la interficie membrana-disolución y con la fuerza externa impulsora, corriente eléctrica en el caso de la ED. En estos modelos la estructura de las membranas no es tenida en cuenta, de modo que éstas son consideradas como “cajas negras” cuando se pretende modelizar los procesos de ED siguiendo esta aproximación [Baranowsky, 1991].

La ecuación de Nernst-Planck (NP), muy utilizada en estas últimas décadas, constituye una visión simplificada de la TI y proporciona unas expresiones matemáticas prácticas y fáciles de usar en el modelado de las membranas de intercambio iónico. En la ecuación de NP la diferencia de presión entre compartimentos es menospreciada, de modo que la expresión correspondiente consta únicamente de dos términos que reflejan la contribución de la migración iónica y la difusión en el transporte de los iones. Suele combinarse con otras expresiones que describen las condiciones hidrodinámicas y el transporte de los iones en las capas límite y en el seno de las disoluciones, proporcionando de esta manera la descripción del proceso global en el stack de ED [Buck, 1984], [Fidaleo, Moresi, 2005]. Puesto que en este modelo no se consideran las interacciones ion-ion ni ion-solvente, tan sólo es necesario un coeficiente de difusión para cada especie iónica y para cada fase, de modo que la ecuación de Nernst-Einstein (NE) puede emplearse simultáneamente con la de NP. NE relaciona la conductividad molar de cada ion con su coeficiente de difusión, siendo éste, a su vez, función de la movilidad del ion [Fidaleo, Moresi, 2005].

En el marco de la TI aplicada a la ED, se ha desarrollado también la ecuación de Kedem-Katchalsky (KK), en la que la membrana es considerada una región de transición entre dos compartimentos homogéneos. En este caso, se asume que el flujo de iones a través de la membrana viene causado por la diferencia de concentración y de presión entre estos compartimentos. Las ecuaciones que describen estos fenómenos constan de un conjunto de coeficientes que, en su mayoría, deben ser calculados por correlaciones experimentales [Kargol, 2000].

Otra alternativa es el uso de la ecuación de Maxwell-Stefan (MS). MS contempla la fuerza eléctrica aplicada en el stack y los gradientes de actividades y de presión para explicar el transporte de las especies a través de las membranas. Este modelo tiene en cuenta las interacciones entre iones, de modo que para su implementación es necesario disponer de un coeficiente de difusión para cada par de componentes [Wesselingh et al, 1995].

La aplicación de la ecuación de NP en la modelización de la ED está limitada a procesos alimentados con disoluciones diluidas [Fidaleo, Moresi, 2005]. Las ecuaciones de KK y MS no presentan restricciones pero no suelen ser usadas debido al gran número de coeficientes necesarios que, además, dependen fuertemente de la concentración de soluto.

2.2. Modelos de estructura cinética

A diferencia de los modelos explicados anteriormente, en los denominados modelos de estructura cinética se tiene en cuenta la estructura de la membrana para describir el transporte de materia en su interior.

Se sabe que las membranas de intercambio iónico no presentan una estructura uniforme y esta no uniformidad provoca variaciones en muchas de las propiedades físico-químicas de los sistemas de intercambio iónico y en sus características operacionales. Dependiendo del grado de no uniformidad considerado se distinguen tres subtipos de modelos matemáticos de estructura cinética: i) modelos de membrana homogénea ii) modelos de membrana no homogénea a escala submicroscópica iii) modelos de membrana no homogénea a escala de microfase.

Las teorías clásicas consideran la membrana como una fase homogénea formada por cadenas de polímero, iones fijos y móviles, y agua. Estos modelos se basan en las ecuaciones de TI. Por ejemplo, Higa y Kira [Higa, Kira, 1994] proponen un modelo de membrana homogénea basado en la ecuación de NP pero teniendo en cuenta la tortuosidad de la membrana, y Wesselingh et al.

[Wesselingh et al, 1995] utilizan la ecuación de MS corrigiéndola también con el factor de tortuosidad para cuantificar el número de transporte de los iones en el interior de las membranas.

La segunda clase de modelos trata con membranas de estructura no homogénea a escala submicroscópica. Selvey y Reiss [Selvey, Reiss, 1985] modelizan el transporte iónico a través de membranas casi homogéneas en las que las causas de no uniformidad son atribuidas a una distribución no lineal de la carga fija como consecuencia de la agrupación de iones. En este trabajo se hace uso de la ecuación de NP y de la teoría perturbacional, considerando pequeñas fluctuaciones en la densidad de carga fija para obtener las soluciones analíticas de las ecuaciones de perturbación. Hsu y Gierke [Hsu et al, 1985] asimilan las membranas a un conjunto de redes y canales, describiendo el movimiento de los iones en su interior por percolación. Esta aproximación submicroscópica permite explicar el fenómeno de la selectividad de las membranas de intercambio iónico.

El tercer tipo de modelos estudia la no homogeneidad de las membranas a escala de microfase. En este caso, las membranas son tratadas como sistemas de dos o más fases y se considera que la conductividad depende de las propiedades de cada fase. Zabolotsky y Nikonenko [Zabolotsky et al, 2002] proponen un modelo de membrana microheterogénea en la que ésta es estudiada como un sistema bifásico: una fase gel, tratada como una fase uniforme y granulada de iones fijos y móviles con la matriz polimérica incluida; y una fase de solución electroneutra, constituida por el interior de los poros, los canales y las cavidades. Se admite la expresión de NP para cada fase y para la membrana como sistema global. La conductividad de la disolución en la membrana es calculada como una función dependiente de la fase. Tugan et al. [Tugan et al, 1993] proponen un modelo de membrana trifásica que incorpora las pérdidas de iones. El coeficiente de conductividad molar para los diferentes iones es calculado mediante la relación de NE. Aplicando este modelo aproximado pueden representarse los coeficientes de transporte en fase heterogénea.

Todos los modelos de estructura cinética propuestos han sido empleados para rangos muy pequeños de concentración de una alimentación diluida y su implementación es realmente complicada. Sin embargo, la ventaja que presentan frente a la aproximación por TI es el cálculo más preciso de los coeficientes de transporte en el interior de la membrana.

3. MODELO DE LAS TRES CAPAS

El modelo de las tres capas tiene en cuenta, además del transporte a través de las membranas, el transporte de los iones y el agua en las dos capas límite adyacentes a las membranas. Se sabe que variaciones de las concentraciones en la interficie membrana-disolución provocan variaciones de los flujos a través de las membranas. Así pues, resulta interesante considerar el efecto de la polarización por concentración, el de la disociación del agua y el de la intensidad de corriente límite, puesto que estos fenómenos influyen en el valor de las concentraciones en la superficie de las membranas y, por consiguiente, influirán en el transporte de los iones y el agua a lo largo de todo el stack.

Tanaka **[Tanaka, 2002]** presenta un modelo en el que se considera el efecto de la intensidad de corriente límite. Asumiendo que las membranas son homogéneas y haciendo uso de la ecuación de NP, el modelo permite calcular el espesor de las capas límite, así como el perfil de concentraciones y el flujo de iones en estas regiones. En otro de sus trabajos **[Tanaka, 2002]**, Tanaka propone tener en cuenta la disociación del agua y, para ello, utiliza las ecuaciones de NP y de pH. Fidaleo y Moresi **[Fidaleo, Moresi, 2005]** también tienen en cuenta la intensidad de corriente límite para modelizar el proceso de ED de soluciones salinas. En el modelo que presentan, se admite la ecuación de NP y se supone que las membranas son homogéneas. Además, el artículo incluye el conjunto de experimentos necesarios para la determinación de cada uno de los parámetros del modelo. Ortiz et al. **[Ortiz et al., 2005]** proponen un modelo en el que, menospreciando los efectos de la estructura de las membranas, la interacción entre iones y la diferencia de presión entre compartimentos (ecuación de NP), se simula el proceso de ED aplicado a salmueras de desalinización. El efecto de la capa límite también es tenido en cuenta e incluso se deducen las expresiones necesarias para calcular las concentraciones en la superficie de las MIA y las MIC.

El modelo de las tres capas ha sido empleado en otros muchos trabajos (por ejemplo **[Nikonenko et al, 2003]** y **[Zabolotsky et al, 2002]**), asumiendo siempre homogeneidad en la estructura de las membranas. Tarea mucho más compleja sería combinar este modelo con la suposición de trabajar con membranas de estructura heterogénea.

ANEXO V

IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO.

ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD Y LA SENSIBILIDAD

1. INTRODUCCIÓN

En el capítulo 8 se han enunciado las ecuaciones que conforman el modelo matemático diseñado para simular el proceso de ED que se lleva a cabo en la planta piloto de El Prat del Llobregat. Se trata de veintidós ecuaciones que contienen numerosos parámetros que deben ser estimados con la mayor precisión posible, pues de ello dependerá que el modelo se ajuste correctamente a los resultados reales de la planta. Así, este capítulo se inicia con la identificación de los diferentes parámetros del sistema, mostrando el valor numérico que adopta cada uno de ellos, para posteriormente describir cómo se ha implementado el programa que permite resolver el sistema de ecuaciones. Finalmente, se realiza un estudio sobre la estabilidad del método y se analiza la sensibilidad del modelo.

2. IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

2.1. Parámetros y variables del modelo

Previamente a la codificación del modelo, debe procederse a estimar el valor de los diferentes parámetros de los que constan las ecuaciones. Algunos de estos parámetros corresponden a constantes universales, otros son parámetros de diseño que ya quedan definidos al operar con un equipo de trabajo concreto, pero para determinar el valor de los restantes es necesario disponer de una extensa colección de datos teóricos. Según las características del sistema y las condiciones generales de operación a las que se prevé que se trabajará, se han escogido de entre las bases de datos disponibles los valores más adecuados para esta última clase de parámetros. En la Tabla V.1 se muestran todos los parámetros empleados en el modelo, así como su valor numérico y la referencia bibliográfica la que se ha consultado para poder estimarlo. Con el objetivo de poder estudiar el proceso de ED ante diferentes escenarios, se propone que el valor para los parámetros y variables que describen las condiciones de operación del proceso pueda ser escogido por el usuario antes de ejecutar el programa. Para ello, se define un conjunto de inputs que pretenden dar la máxima flexibilidad posible al programa creado. El resto de variables de proceso será determinado mediante el sistema de ecuaciones descrito en el capítulo 8. La Tabla V.1 resume el modo de cálculo para cada una de las variables del sistema.

	Tipo	Valor	Referencia
C_{d_e}	Input	Definido por el usuario	-
C_{d_mia}	Variable	Sistema de ecuaciones 13x13: 8.3 – 8.15	-
C_{d_mic}	Variable	Sistema de ecuaciones 13x13: 8.3 – 8.15	-
C_{d_s}	Variable	Sistema de ecuaciones 13x13: 8.3 – 8.15	-
C_{c_e}	Variable	Sistema de ecuaciones 13x13: 8.3 – 8.15	-
$C_{c_e}(t_o)$	Input	Definido por el usuario	-
C_{c_mia}	Variable	Sistema de ecuaciones 13x13: 8.3 – 8.15	-
C_{c_mic}	Variable	Sistema de ecuaciones 13x13: 8.3 – 8.15	-
C_{c_s}	Variable	Sistema de ecuaciones 13x13: 8.3 – 8.15	-
$C_{NaCl}^{sat}(25^\circ C)$	Parámetro	250 g NaCl/kg NaCl _(aq)	-
D	Variable	Sistema de ecuaciones 13x13: 8.3 – 8.15	-
$D_{Cl^-_mia}$	Parámetro	$1,81 \cdot 10^{-9} \text{ dm}^2/\text{s}$	[21]
$D_{Na^+_mic}$	Parámetro	$1,37 \cdot 10^{-9} \text{ dm}^2/\text{s}$	[21]
D_w	Variable	Sistema de ecuaciones 13x13: 8.3 – 8.15	-
D_{w_mia}	Parámetro	$2,33 \cdot 10^{-8} \text{ dm}^2/\text{s}$	[21]
D_{w_mic}	Parámetro	$2,11 \cdot 10^{-8} \text{ dm}^2/\text{s}$	[21]
E_{NaCl}	Variable	Ec. 8.22	-
F	Parámetro	96.485 C/mol e ⁻	-
h_{Cl^-}	Parámetro	3	[34]
h_{Na^+}	Parámetro	4	[34]
I	Input	Definido por el usuario	-
k_m	Parámetro	$7,7 \cdot 10^{-3} \text{ dm}/\text{s}$	[42]
L	Parámetro	$4,3 \cdot 10^{-3} \text{ dm}$	Anexo 1
M	Variable	Ec. 8.1	-
Mm_{NaCl}	Parámetro	58,45 g NaCl/mol NaCl	-
Mm_w	Parámetro	18,02 g H ₂ O/mol H ₂ O	-
M_w	Variable	Ec. 8.2	-
N	Parámetro	50	Anexo 1
Q_{d_e}	Input	Definido por el usuario	-
Q_{d_s}	Variable	Sistema de ecuaciones 13x13: 8.3 – 8.15	-
Q_{c_e}	Input	Definido por el usuario	-
Q_{c_s}	Variable	Sistema de ecuaciones 13x13: 8.3 – 8.15	-

Q_{tank}	Variable	Sistema de ecuaciones 13x13: 8.3 – 8.15	-
Q_w	Variable	Sistema de ecuaciones 13x13: 8.3 – 8.15	-
R	Variable	Ec. 8.17	-
R_c	Variable	Ec. 8.21	-
R_d	Variable	Ec. 8.20	-
R_{mia}	Parámetro	2,1 $\Omega \cdot cm^2$	Anexo 1
R_{mic}	Parámetro	1,9 $\Omega \cdot cm^2$	Anexo 1
S	Parámetro	10 dm^2	Anexo 1
t_{Cl^-}	Parámetro	0,603	[20]
$t_{Cl^-_{mia}}$	Parámetro	1	-
t_f	Input	Definido por el usuario	-
t_{Na^+}	Parámetro	Ec. 5.5	-
$t_{Na^+_{mic}}$	Parámetro	1	-
t_w	Parámetro	Ec. 5.7	-
V	Variable	Ec. 8.16	-
V_{celda}	Parámetro	$V_{celda} = L \cdot S$	-
V_{tank}	Input	Definido por el usuario	-
z	Parámetro	1	-
$\rho_{NaCl}^{sat} (25^\circ C)$	Parámetro	1,198 $kg NaCl_{(aq)} / L NaCl_{(aq)}$	Anexo 4
ρ_w	Parámetro	1.000 $g H_2O / L H_2O$	-
κ_c	Variable	Ec. 8.19	-
κ_d	Variable	Ec. 8.18	-
σ_{mia}	Parámetro	$1,55 \cdot 10^{-3} dm$	Anexo 1
σ_{mic}	Parámetro	$1,55 \cdot 10^{-3} dm$	Anexo 1
η	Parámetro	$\eta = t_{Cl^-_{mia}} + t_{Na^+_{mic}} - 1$	[52]

Tabla V.1 Definición de los parámetros, variables e inputs del modelo

En la Tabla V.1 aparecen cinco parámetros/inputs que no se habían mencionado hasta ahora pero que también se emplearán en el modelo, ya sea para calcular otros parámetros, para definir el tiempo de ejecución del programa o bien para añadir información útil a las gráficas que se pedirá que devuelva el programa. Se procede a dar su definición:

t_f \equiv Tiempo hasta el que se ejecuta el modelo, h

$t_{Cl^-}_{mia}$ \equiv Número de transporte aniónico en las MIA, $adim$

$t_{Na^+}_{mic}$ \equiv Número de transporte catiónico en las MIC, $adim$

$C_{NaCl}^{sat}(25^\circ C)$ \equiv Concentración de saturación para una disolución de cloruro sódico a

$$T = 25^\circ C, \text{ g NaCl} / \text{kg NaCl}_{(aq)}$$

$\rho_{NaCl}^{sat}(25^\circ C)$ \equiv Densidad de una disolución a saturación de cloruro sódico a

$$T = 25^\circ C, \text{ g NaCl}_{(aq)} / \text{L NaCl}_{(aq)}$$

También es necesario comentar que, al considerar que las membranas son ideales, es decir, selectivas únicamente al paso de los contraiones e impermeables a los coiones, el rendimiento eléctrico será del 100%, puesto que los números de transporte para los cationes en las MIC y para los aniones en las MIA pueden aproximarse a 1 (ver fórmula correspondiente a \square de la Tabla 9.1). En forma de resumen, puede decirse que el modelo consta de:

- 22 ecuaciones
- 22 variables
- 28 parámetros
- 7 inputs

2.2. Implementación en MATLAB

MATLAB 6.5 (©The Mathwork Inc.) es el software elegido para resolver el conjunto de ecuaciones planteadas en el capítulo anterior. La implementación del modelo en MATLAB se inicia con la codificación de las expresiones correspondientes a la migración iónica y a la electro-ósmosis (Ec. 8.1 y 8.2). Al ser independientes del resto de variables del sistema, estos términos mantendrán constante su valor a lo largo de todo el tiempo de ejecución del modelo. Seguidamente, se programa la resolución del balance de masa para el volumen de control estudiado. El sistema de ecuaciones correspondiente (Ec. 8.3 – 8.15) consta de tres expresiones polinomiales (Ec. 8.7, 8.9 y 8.11), siendo el resto ecuaciones lineales. Así pues, es necesario hacer uso de un *solver* que

garantice poder trabajar con ecuaciones no lineales, y es por ello que se decide emplear la función *fsolve* de MATLAB [Matlab, 2009]. Cuando el método de resolución empleado por *fsolve* converge a una solución, se almacena el valor de las variables en matrices, se incrementa el tiempo en un diferencial, que se ha fijado a $dt = 5\text{min}$, y se recalculan de nuevo las trece variables del sistema que define el balance de

masa. El proceso se repetirá hasta alcanzar las concentraciones y caudales correspondientes a un tiempo igual o superior al tiempo establecido como t_r . En ese instante se procederá a calcular el voltaje del stack para cada uno de los intervalos en los que se ha discretizado el tiempo, empleando para ello las expresiones Ec. 8.16 - 8.21 y los valores de la concentración de salida obtenidos anteriormente. El cálculo de todas las variables intermedias para poder obtener el voltaje del stack ($\dot{m}_d, \dot{m}_c, R_d, R_c$ y R) es secuencial y, por tanto, en este caso no es necesario recurrir a ningún solver. Además, cabe destacar que todas estas operaciones pueden realizarse externamente al bucle temporal creado para calcular el balance de masa puesto que se opera matricialmente, que es cuando realmente MATLAB ofrece métodos de cálculo numérico de gran eficiencia. Finalmente, si el programa determina que se ha alcanzado el estado estacionario, se calculará el consumo energético a partir de las variables estacionarias del proceso. También se obtendrá el valor del tiempo y de la concentración estacionarios. Sin embargo, si no se llegan a alcanzar las condiciones estacionarias, el programa omitirá el cálculo del consumo y se limitará a devolver la concentración a t_r . Para saber si se llega al estado estacionario, se sigue el criterio del 5%, según el cual el tiempo estacionario es aquél en el que la concentración del tanque corresponde al 95% de la concentración estacionaria.

En el PFC anteriormente citado, presentado recientemente por Núria Vila bajo la tutoría de Profesor Cortina, se encuentra el programa creado en MATLAB y el proceso de resolución empleado se muestra de forma esquemática en la Figura V.1.

3. ESTABILIDAD DEL MODELO

El método propuesto para resolver las ecuaciones que describen el proceso de ED en el caso de estudio emplea un gran número de iteraciones (p.ej. si $t_f = 350$ h, se harán 4.200 iteraciones para poder obtener el valor de $C_{\text{tan } k}$ a t_f , siendo $C_{\text{tan } k} = C_{c.e}$), en las que se hace uso de la función *fsolve* de MATLAB, como ya se ha discutido en el apartado anterior. Puesto que *fsolve* utiliza algoritmos numéricos para dar solución a los sistemas de ecuaciones, los resultados obtenidos son siempre aproximaciones del verdadero valor de las variables.

Por su parte, los inputs del sistema también pueden llevar asociado un determinado error de medida, ya que algunos de ellos toman su valor en base a datos de origen experimental. Este error puede ir propagándose en cada iteración e ir creciendo debido a la resolución aproximada del sistema de ecuaciones, hasta llegar a soluciones incoherentes y sin ningún sentido físico. Así pues, el método empleado debe ser capaz de admitir todos estos errores sin que ello afecte a la convergencia global del sistema.

En el campo del análisis numérico, se dice que un método es *estable* o *bien condicionado* si los errores debido a las aproximaciones se atenúan a medida que la computación procede,

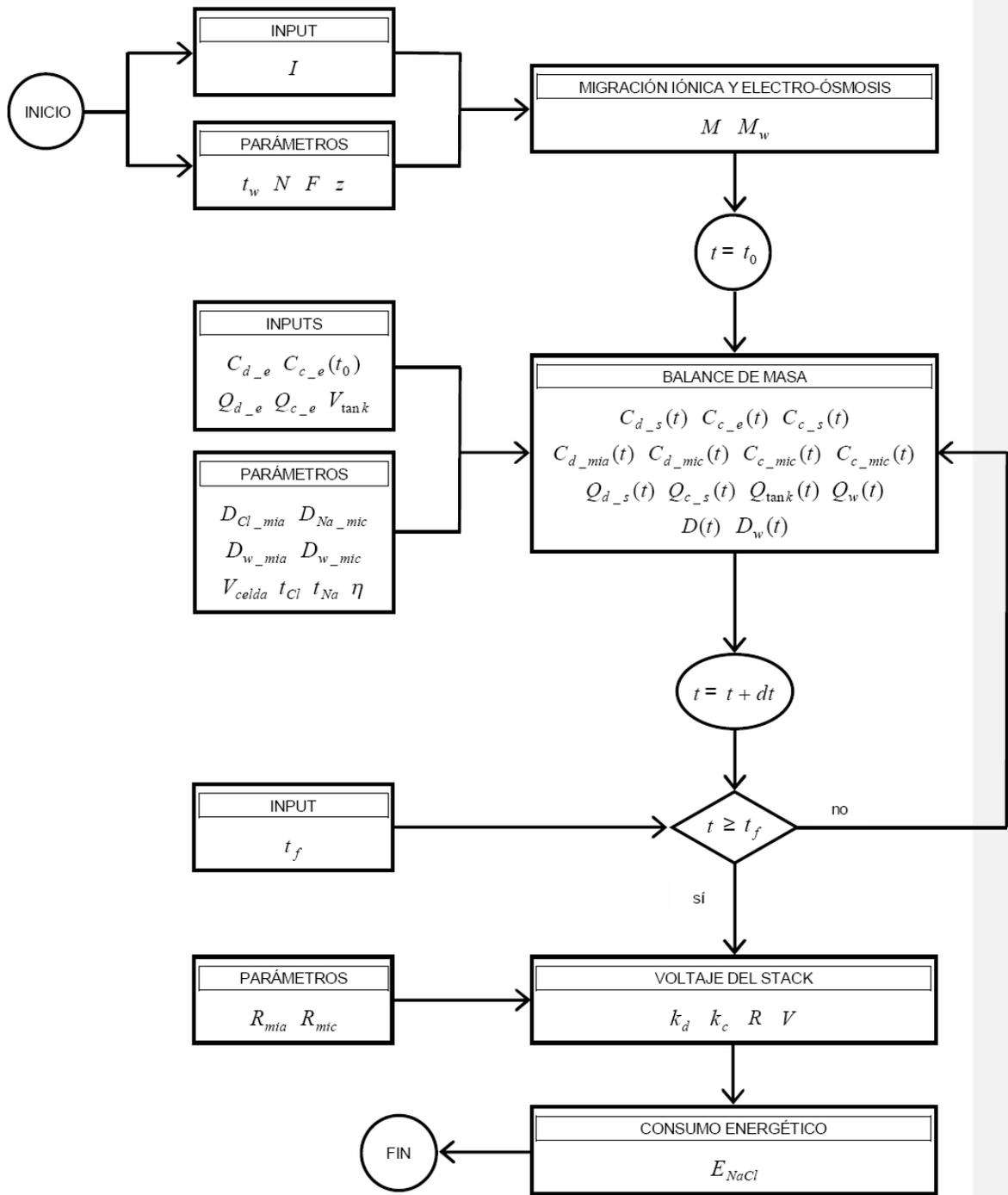


Figura V.1 Diagrama del proceso de resolución del sistema de ecuaciones en MATLAB

mientras que en los *métodos inestables* o *mal condicionados*, cualquier error en el procesamiento se magnifica conforme avanza el cálculo [Golub et al, 1996]. Así, para garantizar que el modelo diseñado es adecuado, debe verificarse que el método de resolución que se emplea es estable. Para ello, se introducirán pequeñas perturbaciones en los inputs del sistema y se evaluará el valor que adoptan las principales variables de interés

(t_{ss} , $C_{tan k}(t_{ss})$ y E_{NaCl}). Si estas variables mantienen un valor cercano al que tenían cuando no se había introducido ninguna perturbación, podrá afirmarse que el método es estable. Si, por el contrario, estas variables sufren grandes variaciones respecto al valor que tenían cuando el sistema no había sido perturbado, el método empleado resultará ser inestable y, por tanto, deberá procederse a buscar otra alternativa para resolver el sistema de ecuaciones planteado. Las perturbaciones que se introducirán serán del orden de magnitud de los errores de medida que se prevé que puedan cometerse. De los siete inputs de los que consta el sistema, únicamente C_{d_e} , $C_{c_e}(t_0)$ y Q_{c_e} son susceptibles a presentar errores de medida, puesto que tanto Q_{d_e} como I se fijan al inicio del proceso con los autómatas correspondientes, $V_{tan k}$ es un parámetro de diseño que queda definido al emplear un tanque de concentrado con una determinada capacidad y t_f tan sólo afecta al tiempo de ejecución del modelo. Así pues, únicamente se perturbará a C_{d_e} , $C_{c_e}(t_0)$ y Q_{c_e} . Ahora debe definirse un valor estándar para estos inputs. Después de hacer numerosos experimentos (ver capítulo 11), se concluye que, cuando el sistema opera en condiciones normales, estas variables suelen presentar los valores recogidos en la Figura V.3. También son tabulados los valores del resto de los inputs para un experimento base definido en función de las características operativas que se prevé que serán las más habituales. El tiempo t_f toma un valor lo suficientemente grande para que el sistema pueda llegar a las condiciones estacionarias.

C_{d_e} [gNaCl / L]	$C_{c_e}(t_0)$ [gNaCl / L]	Q_{d_e} [L / h]	Q_{c_e} [L / h]	I [A]	$V_{tan k}$ [L]	t_f [h]
65	70	500	410	35	1000	350

Tabla V.2 Definición de los inputs para el caso base

Para proceder a evaluar la estabilidad del método, se introduce una perturbación δ a cada uno de los tres inputs y se mide la variación relativa del valor de t_{ss} , $C_{tan k}(t_{ss})$ y E_{NaCl} , la cual puede calcularse mediante las Ec. 9.1, 9.2 y 9.3. Los resultados para diferentes valores de δ son tabulados en la Tabla V.3, donde $C_{tan k}(t_{ss}) = C_{c_e}(t_{ss})$.

$$\Delta t_{ss} = \frac{|t_{ss}|_{\delta} - t_{ss}|_{\delta=0}|}{t_{ss}|_{\delta=0}}$$

$$\Delta C_{\tan k}(t_{ss}) = \frac{|C_{\tan k}(t_{ss})|_{\delta} - C_{\tan k}(t_{ss})|_{\delta=0}|}{C_{\tan k}(t_{ss})|_{\delta=0}}$$

$$\Delta E_{NaCl} = \frac{|E_{NaCl}|_{\delta} - E_{NaCl}|_{\delta=0}|}{E_{NaCl}|_{\delta=0}}$$

δ [%]	$C_{d,e}$ [gNaCl / L]	$C_{c,e}(t_0)$ [gNaCl / L]	$Q_{c,e}$ [L / h]	t_{ss} [h]	$C_{\tan k}(t_{ss})$ [gNaCl / L]	E_{NaCl} [kWh / tonNaCl]	Δt_{ss} [%]	$\Delta C_{\tan k}(t_{ss})$ [%]	ΔE_{NaCl} [%]
0	65,0	70,0	410,0	146,0	248,4	97,2	0	0	0
+2	66,3	71,4	418,2	145,6	248,9	96,8	0,27	0,20	0,41
-2	63,7	68,6	401,8	146,3	247,9	97,6	0,21	0,20	0,41
+4	67,6	72,8	426,4	145,3	249,4	96,5	0,48	0,40	0,72
-4	62,4	67,2	393,6	146,8	247,3	98,0	0,55	0,44	0,82
+6	68,9	74,2	434,6	144,8	250,0	96,1	0,82	0,64	1,13
-6	61,1	65,8	385,4	147,2	246,8	98,5	0,82	0,64	1,33
+8	70,2	75,6	442,8	144,4	250,5	95,8	1,10	0,85	1,44
-8	59,8	64,4	377,2	147,5	246,3	99,0	1,03	0,85	1,85
+10	71,5	77,0	451,0	144,1	251,0	95,5	1,30	1,05	1,75
-10	58,5	63,0	369,0	147,9	245,8	99,5	1,30	1,05	2,37
+30	84,5	91,0	533,0	140,3	256,3	93,0	3,90	3,18	4,32
-30	45,5	49,0	287,0	151,9	240,6	108,8	4,04	3,14	11,93
+50	97,5	105,0	615,0	136,4	261,7	91,1	6,57	5,35	6,28
-50	32,5	35,0	205,0	156,3	235,5	287,0	7,05	5,19	195,27

Tabla V.3 Variación relativa en las variables de salida estudiadas para diferentes perturbaciones

Puede observarse que para valores de δ inferiores al 10%, el método de resolución del sistema planteado lleva a soluciones muy similares a las que se obtienen cuando los inputs no son alterados. Por tanto, puede concluirse que el método es estable, puesto que es poco probable que los inputs presenten valores superiores a los correspondientes para $\delta = \pm 10\%$. Aun así, se decide introducir perturbaciones que supongan variaciones de hasta un 50% para comprobar el comportamiento del modelo. En este caso, se observa que si las perturbaciones tienen signo positivo, las variables de salida experimentan cambios mínimos, mientras que, cuando la perturbación es negativa, el consumo energético incrementa su valor de forma significativa. Sin embargo, este fenómeno puede tener una explicación física ya que, si las concentraciones de diluido y concentrado son muy bajas, la conductividad de las correspondientes disoluciones presentará también valores bajos y, en consecuencia, tendrá lugar un incremento de la resistencia eléctrica, provocando un aumento del voltaje del stack y de la potencia necesaria. Así, este

incremento en los valores del consumo eléctrico no puede atribuirse a un fallo en el método sino a un fenómeno que muy probablemente también afectaría a los valores tomados experimentalmente. El hecho de que las variaciones no sean especialmente significativas para las concentraciones de salida ni para los tiempos necesarios para llegar a estado estacionario, y de que el cálculo no presente irregularidades cuando las perturbaciones son positivas, parece corroborar la estabilidad del método numérico empleado incluso para perturbaciones de gran magnitud.

4. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

El análisis de sensibilidad consiste en introducir variaciones relativamente pequeñas en los valores de las constantes del modelo y examinar los resultados obtenidos. Suele emplearse para determinar qué parámetros afectan en mayor magnitud al sistema y así poder dedicar un mayor esfuerzo a su medición o muestreo. En el modelo que se ha presentado a lo largo del proyecto, los parámetros han sido obtenidos a partir de la bibliografía disponible o bien definidos de acuerdo con las características de diseño de la instrumentación y del equipo de trabajo. Así pues, en caso de que el modelo no se ajustara correctamente a los resultados experimentales, debería procederse a estimar nuevamente el valor de los parámetros más delicados, consultando otras fuentes bibliográficas o diseñando experimentos que permitieran poder cuantificarlos. Para realizar el análisis de sensibilidad del modelo matemático propuesto, se ejecutará el programa varias veces, modificando en cada una de ellas el valor de uno de los parámetros y dejando fijos todos los demás. En cada caso, se evaluará la variación relativa de las tres variables de salida de interés, t_{ss} , $C_{\text{tan } k}(t_{ss})$ y E_{NaCl} , de forma similar al cálculo hecho en el apartado anterior (Ec. 9.1, 9.2 y 9.3). Con el objetivo de estandarizar el proceso, se decide variar cada parámetro en un 10% respecto a su valor inicial ($X^* = 1,1 \cdot X$ y $X^* = 0,9 \cdot X$, donde X simboliza a cualquiera de los parámetros estudiados). Se excluyen de este estudio los parámetros $C_{\text{NaCl}}^{\text{sat}}(25^\circ\text{C})$ y $\rho_{\text{NaCl}}^{\text{sat}}(25^\circ\text{C})$, ya que no tienen ninguna influencia durante el desarrollo del modelo, sino que simplemente son usados para añadir información gráfica a las representaciones que devuelve el programa. Evidentemente, tampoco se considerarán los parámetros que corresponden a constantes universales (F , M_{NaCl} , M_{w} , z y ρ_{w}). Por otra parte, la influencia de los parámetros $t_{\text{Cl}^-}_{\text{mia}}$ y $t_{\text{Na}^+}_{\text{mic}}$ ya queda contemplada al estudiar la variación de η . Lo mismo sucede con h_{Cl} y h_{Na} , cuyo análisis queda englobado en el estudio de t_{w} ; con t_{Na^+} , que depende exclusivamente de t_{Cl^-} ; y con V_{celda} , que se define con otros dos parámetros, L y S . Así pues, se omitirán también en el análisis que prosigue los parámetros $t_{\text{Cl}^-}_{\text{mia}}$, $t_{\text{Na}^+}_{\text{mic}}$, h_{Cl} , h_{Na} , t_{Na^+} y V_{celda} . El valor de los inputs se toma de la Tabla V.4, correspondientes al de un caso estándar. Los resultados obtenidos quedan recogidos en la Figura V.5, a partir de los cuales puede

concluirse que el tiempo necesario para llegar a estado estacionario es especialmente sensible al número de compartimentos, N , al rendimiento eléctrico, η , a la sección efectiva de las membranas, s , y al número de transporte del agua, t_w . La concentración de producto es también muy sensible a los parámetros η y t_w . En cuanto al consumo energético, puede observarse en la Tabla 9.4 que el parámetro que tiene una mayor influencia es el rendimiento eléctrico del proceso. También son muy influyentes en este cálculo, la sección s de las membranas y la resistencia eléctrica que éstas oponen, R_{mia} y R_{mic} . Parámetros como los coeficientes de difusión, el coeficiente de transferencia de masa, k_m , o el número de transporte iónico, t_{ci} y por consiguiente también t_{Na} , se comprueba que no son significativos en el cálculo de las variables de proceso estudiadas.

	x	x^*	t_{ss} [h]	$C_{\tan k}(t_{ss})$ [gNaCl / L]	E_{NaCl} [kWh / tonNaCl]	Δt_{ss} [%]	$\Delta C_{\tan k}(t_{ss})$ [%]	ΔE_{NaCl} [%]
Caso base	-	-	146,0	248,4	97,2	0	0	0
$D_{Cl^-}_{mia}$	$1,81 \cdot 10^{-9}$	$1,99 \cdot 10^{-9}$	144,8	246,4	98,3	0,82	0,81	1,13
		$1,63 \cdot 10^{-9}$	147,2	250,4	96,1	0,82	0,81	1,13
$D_{Na^+}_{mic}$	$1,37 \cdot 10^{-9}$	$1,51 \cdot 10^{-9}$	145,0	246,7	98,1	0,68	0,68	0,93
		$1,23 \cdot 10^{-9}$	147,0	250,1	96,3	0,68	0,68	0,93
$D_{w_{mia}}$	$2,33 \cdot 10^{-8}$	$2,56 \cdot 10^{-8}$	143,9	246,4	96,9	1,44	0,81	0,31
		$2,10 \cdot 10^{-8}$	148,1	250,4	97,5	1,44	0,81	0,31
$D_{w_{mic}}$	$2,11 \cdot 10^{-8}$	$2,32 \cdot 10^{-8}$	143,9	246,3	96,9	1,44	0,85	0,31
		$1,90 \cdot 10^{-8}$	148,1	250,5	97,5	1,44	0,85	0,31
k_m	$7,70 \cdot 10^{-3}$	$8,47 \cdot 10^{-3}$	146,0	248,4	97,2	0	0	0
		$6,93 \cdot 10^{-3}$	146,0	248,4	97,2	0	0	0
L	$4,30 \cdot 10^{-3}$	$4,73 \cdot 10^{-3}$	146,0	248,4	98,7	0	0	1,54
		$3,87 \cdot 10^{-3}$	145,9	248,4	95,7	0,07	0	1,54
N	50	55	133,4	248,3	97,1	8,63	0,04	0,10
		45	160,9	248,3	97,4	10,21	0,04	0,21
R_{mia}	2,10	2,31	146,0	248,4	101,5	0	0	4,42
		1,89	146,0	248,4	92,9	0	0	4,42
R_{mic}	1,90	2,09	146,0	248,4	101,1	0	0	4,01
		1,71	146,0	248,4	93,3	0	0	4,01
S	10	11	139,9	240,9	89,6	4,18	3,02	7,82
		9	152,7	256,6	106,4	4,59	3,30	9,47
t_{Cl^-}	0,603	0,663	146,0	248,4	97,2	0	0	0
		0,543	146,0	248,4	97,2	0	0	0
t_w	7	8	139,2	234,4	95,3	4,66	5,64	1,95
		6	152,9	263,7	99,3	4,73	6,16	2,16
σ_{mia}	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,71 \cdot 10^{-3}$	149,2	252,3	96,5	2,19	1,57	0,72
		$1,40 \cdot 10^{-3}$	142,6	244,1	98,0	2,33	1,73	0,82
σ_{mic}	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,71 \cdot 10^{-3}$	149,2	252,3	96,5	2,19	1,57	0,72
		$1,40 \cdot 10^{-3}$	142,6	244,1	98,0	2,33	1,73	0,82
η	1	-	-	-	-	-	-	-
		0,9	153,7	240,2	109,9	5,27	3,30	13,07

Tabla V.4 Variación relativa en las variables de salida estudiadas para diferentes valores de los parámetros

ANEXO VI
EXPLOTACIÓN PLANTA PILOTO DE ED

1. TIPOLOGÍA DE LOS EXPERIMENTOS

Al inicio de cada experimento se debe realizar un control exhaustivo de los elementos principales de la planta para conocer las condiciones iniciales en que se va a trabajar. Para ello, se sigue una hoja de control de estos elementos, en forma de un "Check List", donde se comprueban los siguientes aspectos:

- Confirmar con Degremont/Dow que no haya anomalías en el tanque de salmuera.
- Comprobar que la válvula de salida del tanque de salmuera (Degremont/Dow) que alimenta nuestra instalación esté abierta.
- Comprobación del nivel de los tanques de concentrado, de diluido, de agua de lavado (permeado de RO) y de salida del circuito catódico (separador de hidrógeno).
- Comprobación del nivel de los tanques de reactivos y cubicarlos.
- Comprobar la temperatura del tanque de concentrado y de salmuera.
- Anotar algún tipo de anomalía durante la operación en stand-by.

Después de verificar cada uno de estos elementos, se puede preparar la planta para operar e iniciar el experimento. En el caso que haya alguna anomalía, se debe actuar siguiendo el manual de operación, y disponer los elementos correctamente. Un mal control de alguno de estos parámetros puede perjudicar seriamente el proceso.

A lo largo del experimento se debe controlar el nivel de los tanques, tanto de alimentación y concentrado, como el de los reactivos.

La planta se pone en marcha siguiendo el **manual de operación** que hemos desarrollado, y antes de dar corriente a la celda, se debe comprobar que se cumplan los siguientes parámetros de operación:

Circuito	Presión (bar)	Caudal (L/h)	pH (Entrada)	pH (Salida)	Conductividad (mS/cm)	Temperatura (°C)
Diluido	< 2.8	> 350	7-8	7-8	80-110	10-40
Concentrado	< 2.8	> 350	< 5	< 5	> Diluido	10-40
Cátodo	< 2.8	> 80	< 4	< 4	-	10-40
Ánodo	< 2.8	> 80	7-8	7-8	-	10-40

Tabla VI.1 Parámetros básicos de operación antes de arrancar la planta

Estos parámetros están ligados a las especificaciones del fabricante del stack y se pueden y deben controlar. Únicamente quedan fuera de regulación la temperatura, que depende de las condiciones ambientales y varía cada día, y el pH del ánodo que no se puede regular.

Después de verificar estos valores se puede arrancar la planta. Se aplica una consigna de intensidad y se da corriente. El voltaje inicial es muy importante para ver en que condiciones se está operando y debe controlarse continuamente. Una subida de voltaje puede dañar la celda, de manera que hay que comprobar en que rango de valores del voltaje se puede operar para una determinada consigna de intensidad. Se realizó un experimento donde se introducían diferentes consignas de voltaje y se medía la intensidad para esos respectivos valores. (VER ANEXO PUESTA EN MARCHA).

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Voltaje (V)	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
Corriente (A)	19,7	25,4	30	37,2	42,5	46,8	52	57,7	64,1	70
Densidad de corriente (mA/cm ²)	19,7	25,4	30	37,2	42,5	46,8	52	57,7	64,1	70

Tabla VI.2 Relación de valores entre el voltaje y la intensidad

2. PARÁMETROS DE OPERACIÓN

El control de los parámetros de operación durante el experimento se realiza de forma continua tomando valores de los respectivos indicadores y también manualmente. Los principales parámetros a controlar son:

- Voltaje de la celda
- pH del circuito de concentrado, del diluido y del catolito
- Densidad del concentrado y del diluido
- Conductividad del concentrado y del diluido
- Temperatura del concentrado (entrada del tanque T201)
- Caudal del circuito de concentrado, del diluido y del catolito
- Volumen del tanque de producto T202

Para este control se diseñó una tabla de operación (mirar ANEXOS), donde se hace el seguimiento de todos los parámetros. Este es un resumen de todos ellos:

Stack	Concentrado (C)	Concentrado instantáneo (CI)	Diluido instantáneo (DI)	Cátodo
Voltaje	Densidad (g/l)	Temperatura (°C) Q202	pH	pH Q401
Intensidad	pH	Caudal (l/h) F201	Caudal (l/h) F101	Caudal (l/h)
	V valorador (ml)	Conductividad (ms/cm) Q202	Conductividad (ms/cm) Q102	
	C (g Cl/l)	pH	Densidad (g/l)	
		Densidad (g/l)	V valorador (ml)	

		V valorador (ml)	C (g Cl/l)
		C (g Cl/l)	

Tabla VI.3 Tabla de operación del experimento

Las muestras de **C** (Concentrado), **CI** (Concentrado Inicial) y **DI** (Diluido Inicial) se analizan en el laboratorio, determinando el volumen de cloruros que hay en ellas, y así se puede confirmar cómo evoluciona el experimento.

Si se desea un seguimiento más detallado de los parámetros de operación, se puede utilizar el registro de históricos del programa SCADA.

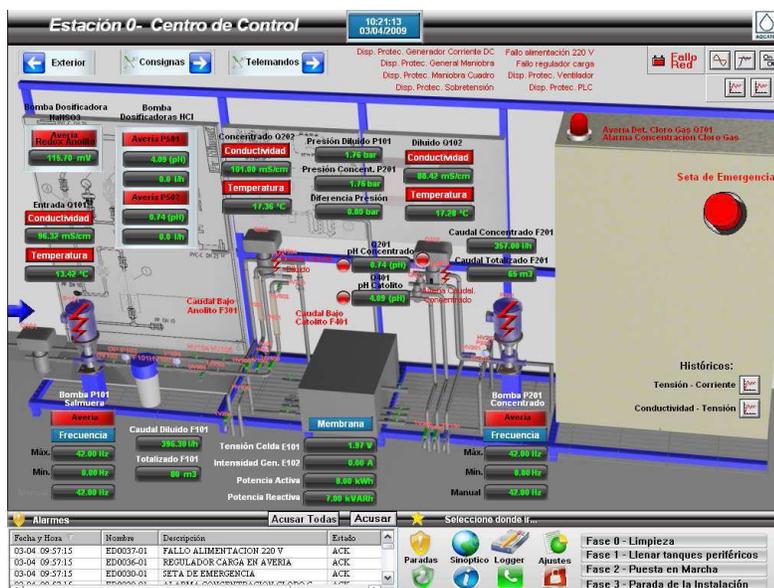


Figura VI.1 Pantalla principal del programa SCADA

Con este programa se puede generar una relación de los parámetros que uno seleccione para cada minuto de funcionamiento de la planta. Por ejemplo, se puede relacionar el voltaje frente la intensidad minuto a minuto. Y así se puede hacer con los demás parámetros.

2.1. Voltaje de la celda

Como ya se ha comentado en el apartado anterior, el voltaje es uno de los parámetros más importantes que se debe controlar. El correcto funcionamiento de las membranas de la celda pasa por evitar 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 y mediante ciclos de lavado frecuentes.

2.2. pH de los circuitos

Los datos del fabricante requieren un medio ácido en todo el stack, de manera que se controla el pH tanto en la entrada como en el circuito de concentrado. Después de los experimentos preliminares se calculó que los valores más adecuados de pH en los circuitos son:

Circuito de diluido → 7 - 8

Catolito → pH = 3 - 4

Circuito de concentrado → pH = 4 - 5

En la puesta en marcha se calculó que, para evitar precipitados en la celda, el entorno debía ser más bien ácido. De aquí, los valores establecidos inicialmente, aunque pueden variar en algún momento de la operación, si por ejemplo, se necesita realizar una limpieza más a fondo con pH más ácido.

2.3. Densidad

Para este parámetro se debe cumplir que durante el experimento la densidad del diluido sea constante y que siempre la del concentrado instantáneo sea 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. De lo contrario querría decir que el sistema de concentración no funciona correctamente.

2.4. Conductividad

Igualmente que la densidad se controla la conductividad de la alimentación y del circuito de concentrado mediante conductímetro con salida analógica. En la entrada debe ser más o menos constante, pero puede variar en función de la calidad de la salmuera de alimentación. Las causas de estas diferencias son debidas a los posibles paros de las plantas de OI, y en consecuencia la salmuera de entrada no es directa del rechazo sino del tanque de reserva. 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 (salida del stack) es inferior a la de entrada.

2.5. Temperatura

La temperatura afecta al rendimiento del proceso de concentración. Como varía estacionalmente, se anotan las temperaturas de entrada (en el tanque de salmuera) y del circuito de concentrado. Pueden compararse con los valores teóricos y seguir su evolución. Más adelante se puede comprobar, que el efecto de la temperatura sobre el voltaje y por tanto sobre el consumo es muy importante.

2.6. Caudal

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 constante durante la operación. El caudal del circuito de concentrado no debe ser muy inferior al de diluido, pero por diversas causas que provocan el aumento de la pérdida de carga en el concentrado, este suele disminuir durante el experimento.

2.7. Volumen del tanque de producto

Operando con el tanque de concentrado lleno, se puede medir el aumento de volumen con el tanque de producto mediante rebose. Midiendo este parámetro se calcula la migración de agua durante la operación.

Migración de agua en el tanque de concentrado: Aumenta de forma gradual durante el experimento debido a la mayor diferencia de concentración de corrientes por el efecto de osmosis y electro-osmosis.

3. FUNCIONAMIENTO DE LA PLANTA

La planta está preparada para producir todo el día, aunque para ello requiera ciclos de lavado frecuentes. Está prevista una producción de 8 h/día, pero por diversos factores, las horas finales de producción serán variables según el día. Estos factores son nombrados en el apartado “resolución de problemas”. La celda de ED se alimenta con la salmuera procedente de la planta de Osmosis inversa con un caudal de 500L/h en el circuito de diluido, 300 L/h en el circuito de electrodos (150 l/h para cada uno) y 500 L/h en el circuito de concentrado. Cuando se estabilizan los caudales de los diferentes circuitos y se controla la diferencia de presión de las bombas, entonces se permite el paso de la corriente eléctrica y el arranque de la planta.

Cuando se para la planta, hay dos maneras de proceder en función de lo que haya que hacer posteriormente. En el caso que la parada sea para finalizar la jornada, se deja en Stand-by. Se hace circular salmuera a bajos caudales de 150 l/h y sin paso de corriente eléctrica. Este proceso se lleva a cabo para que las membranas no se sequen. El caudal circulante total de salmuera es de aproximadamente 500 l/h. Esto se hace siempre que las paradas sean de menos de 48 h. Cuando son más de 48 h. se para completamente, dejando todos los sistemas cerrados.

Cuando la parada es forzada, se realiza limpieza química que puede hacerse más o menos agresiva, en función de lo que se requiera en ese momento. La limpieza química se realiza con el tanque de HCl CIP (T502), llenándolo un 90% de permeado y el resto con HCl concentrado al 6%, según unos estudios previos, pero su mezcla puede variar. A continuación se detallan estos procesos:

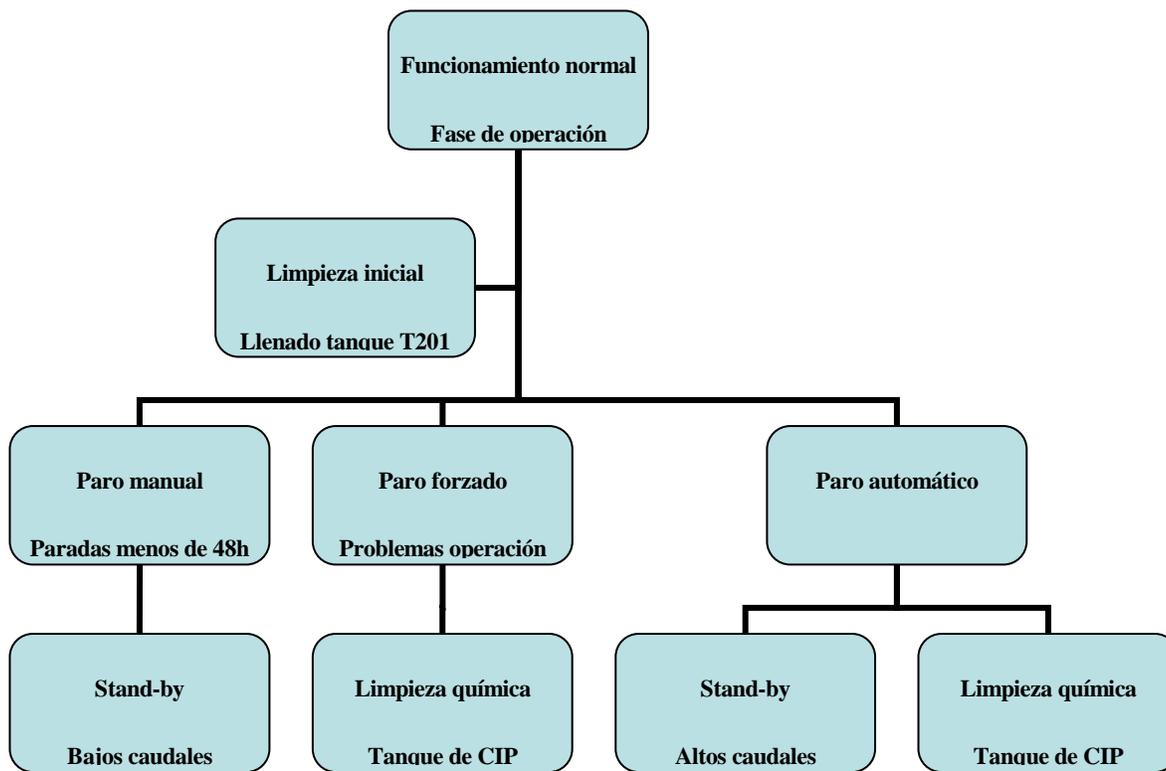


Figura VI.2 Diagrama de los procesos de funcionamiento de la planta

3.1. 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 1000-1500 l/h. Una vez que esta a la mitad de su nivel aproximadamente, se deben estabilizar la presión en las bombas P101 y P201. Una vez estabilizado se bombea con P101 desde el tanque de salmuera y con P201 desde el tanque de concentrado al stack. Recirculando el concentrado. Se debe controlar los caudales de las diferentes corrientes, la presión a la entrada de la celda y la diferencia de presión entre el diluido y concentrado. Así como la temperatura del concentrado y de la alimentación.

Como consecuencia se va llenando el 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.

3.2. Limpieza química (CIP)

Para la limpieza de los circuitos y del stack se circulará una solución ácida en todos los circuitos durante 2h. Se aislará el tanque de concentrado mediante el by-pass. Para 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 al 18%. Se deberán controlar las presiones y los flujos de todas las corrientes para no dañar las membranas como ocurre en el caso anterior.

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 8h diarias, se circulará salmuera por todos los circuitos durante las 16 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 una de corta duración (diaria) y otra de larga duración (parada de más de 48 h).

3.3. Paradas de menos de 48 horas

Primero se lleva a cabo la parada, para ello se deja de pasar corriente, tras este paso se paran las bombas y se cierran las válvulas correspondientes, aislando el tanque de concentrado mediante el by-pass. Una vez efectuada la parada se procede a la circulación de bajos caudales de salmuera bombeándola con la bomba P101 con caudales menores de 1000 l/h. Es importante comprobar que la presión sea estable y controlar también los caudales de todas las corrientes.

3.4. 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 HCl vista (5.2). 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 esta 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 salmuera dosificando HCL a las corrientes de entrada a la celda poniendo en marcha la bomba P105. Se deja circular durante unos 20 min. Finalmente se cierran todas las válvulas del circuito de tal forma que el stack quede totalmente aislado y húmedo.

4. SEGUIMIENTO DE LA PLANTA

En este apartado se va a mostrar la evolución de los experimentos realizados en la planta desde el mes de Julio de 2009 cuando se iniciaron hasta el mes de Marzo 2010.

En la figura siguiente, está detallado el diagrama de Gantt de todo el periodo de explotación de la planta piloto desde la puesta en marcha hasta el experimento realizado en Marzo¹ 2010.

¹ En marzo 2010 el Ayuntamiento del Prat obligó a desalojar los terrenos donde se encontraban las plantas piloto.

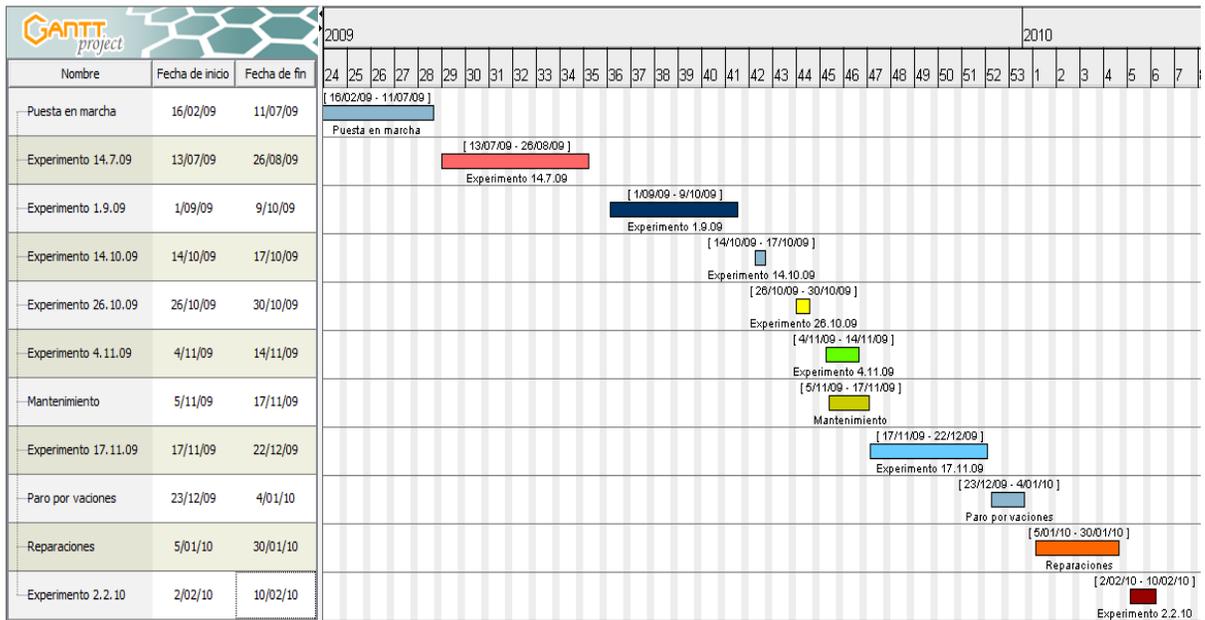


Figura VI.3 Diagrama de Gantt del seguimiento de la planta

En el periodo de puesta en marcha se preparó la planta con el equipo e indicadores necesarios para operar. A partir de Julio del 2009 se hizo un plan de funcionamiento de la planta con varios experimentos y distintos objetivos. El estado inicial de la planta para comenzar el primer experimento era el siguiente:



Figura VI.4 Imagen de la planta en Julio de 2009

Julio y Agosto 2009 – Experimento preliminar

Objetivo: Llegar al estado estacionario de concentración

Se inicia el primer experimento el 14-07-09 con salmuera de rechazo de Dow a 30 A. Por problemas de alimentación de la planta de Dow, se cambia la salmuera de entrada por la de Degremont a las 2 semanas de empezar el experimento. Esto supuso vaciar el tanque T101 de salmuera de Dow y llenarlo con la nueva. En este proceso fue necesario limpiar bien el tanque ya que se habían acumulado partículas orgánicas en su interior por quedarse demasiado tiempo estancado. Después del cambio, se operó con salmuera de Degremont hasta el final del experimento.

Durante todo el mes de agosto se sigue el experimento a 30 A con salmuera de Degremont. El objetivo principalmente es ver como evoluciona el proceso de concentración hasta que se estabiliza y no concentra más. Se termina el experimento el 27-08-09 comprobando que las últimas horas ya no concentraba. El experimento duró un total de 88 horas.

Septiembre 2009 – Experimento de máxima concentración

Objetivo: Llegar al punto de máxima concentración de NaCl

Se inicia el segundo experimento el 1-09-09 con salmuera de rechazo de Dow a 40 A. Se quiere seguir con los parámetros de operación del anterior experimento, pero con el objetivo de superar los 200 g/l de concentración de cloruro sódico. La situación inicial es mejor que el anterior ya que la calidad de la salmuera es más estable. Se opera todo el mes y parte del siguiente hasta que se aprecia que la concentración ya no aumenta. Se superan los 210 g/l y el experimento dura un total de 50 horas, reduciendo el tiempo de operación del anterior.

Octubre 2009 – Experimentos de optimización del consumo energético

Objetivos: a) conseguir un voltaje estable en el experimento para reducir el consumo y b) demostrar la repetitividad del proceso

Se prepara la planta para un nuevo experimento, que empieza el 14-10-09 con salmuera de rechazo de Degremont a 40 A. El objetivo de este experimento es estudiar algunos de los

fenómenos que afectan negativamente al proceso, como la migración de agua o la formación de burbujas de hidrógeno. Esta vez, se llena el tanque de concentrado por la mitad, a 500 litros, de manera que inicialmente no habrá rebose al tanque de producto. Solo se operan 18 horas en total ya que se plantean realizar varios cambios en la planta.

Después de los cambios realizados, se prepara un nuevo experimento con las mismas condiciones iniciales que el anterior. Este empieza el 26-10-09 y sólo se opera una semana, ya que se alcanza el tiempo de operación del anterior, y podemos comparar los dos experimentos y demostrar la repetitividad del proceso de concentración.

Noviembre y Diciembre 2009 – Experimentos de estudio de la migración de agua

Objetivo: Empezar los experimentos con el tanque de concentrado lleno y calcular el volumen de agua migrada y comprobar la velocidad de concentración

Se inicia el siguiente experimento el 4-11-09, esta vez con el tanque de concentrado lleno, dejando el resto de parámetros igual. El comportamiento es casi idéntico a los otros experimentos en su inicio, pero a mediados de mes debe pararse la planta por problemas de suministro (problemas en las 2 plantas piloto de OI). Cabe destacar que también se habían tenido problemas de presiones altas al arrancar la planta y se llevo a cabo un mantenimiento de todos los componentes de la instalación. Se instaló un nuevo sistema de válvulas para realizar la limpieza a contracorriente sin necesidad de extraer mangueras de forma manual y se soldaron conducciones ya que se habían producido pequeñas fugas.

Después de estos cambios, se decide dar por finalizado el experimento del 4-11-09 y se prepara la planta para uno de nuevo que se inicia el 17-11-09 con las mismas condiciones que el anterior, y probar los cambios realizados.

Un problema añadido al inicio de este experimento, fue el aumento progresivo de la presión. Se arrancaba la planta con presiones iniciales superiores a 2,8 bar, lo que ocasionó paros continuados por altas presiones. De manera que se pensaron hacer unos cambios en los parámetros de operación y evaluar que estaba pasando.

Se opera el experimento del 17-11-09 con los cambios realizados, pero la presión inicial sigue aumentando de manera considerable. Se realiza una limpieza química con el tanque de CIP más concentrada, con un HCl al 18% diluido en agua osmotizada. Después de comprobar que la limpieza no ayuda lo suficiente, se decide desmontar la celda y conectar todas las mangueras entre

sí, sin pasar por la celda, para ver si hay pérdidas de carga en el circuito. Como era de esperar en un principio, el circuito no tiene pérdidas de carga, de manera que el problema está en la entrada de la celda. Cuando se desmontan las mangueras, se puede apreciar que en la entrada del diluido por la celda hay partículas suspendidas, lo que hace suponer que está sucia y provocar estas subidas de presión al arrancar la planta.

El 22-12-09 se da por finalizado el experimento, cuando se llevaban 37 horas de operación y con unos resultados positivos. El stack de membranas queda aislado del circuito y listo para ser trasladado a Francia donde se van a arreglar los posibles problemas que se han observado (partículas retenidas en el stack).

Enero 2010:

El 5-01-10 se procede a desmontar el stack de su bancada para ser trasladado el día siguiente a EURODIA. En el taller de reparación se abre la celda pudiendo observar claramente que las primeras membranas del lado catódico están dañadas (Figura VI.5), con lo que se cambian por otras de nuevas. La causa más probable del daño producido se debe a una irregular salida del gas que hizo un mal reparto de la corriente en la superficie del cátodo. La solución propuesta fue volver a montar el stack, pero esta vez, en posición vertical y separar más los electrodos de la celda, ya que estos también mostraron corrosión y por tanto fuga de corriente (lo que equivale a una disminución del rendimiento energético de concentración).

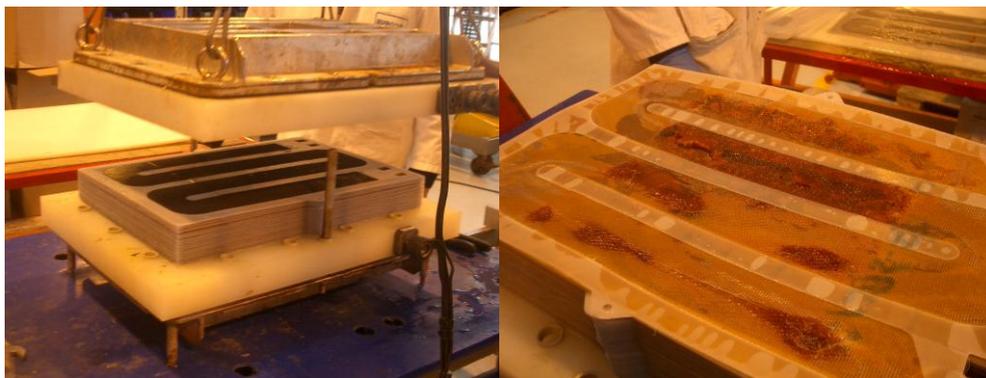


Figura VI.5 Desmontaje del stack / Daño en las membranas del lado catiónico

La semana del 18-01-10 se procede pues al nuevo montaje del stack. La celda queda apoyada de manera vertical en una nueva bancada. Se colocan nuevas mangueras de PVC coarrugado en las entradas y salidas de la celda, excepto en las salidas de los electrodos, donde son de plástico transparente. En el caso del cátodo, para poder apreciar visualmente la formación de burbujas de

hidrogeno en la salida de la celda. Los electrodos, como se ha dicho anteriormente, se colocan más alejados de la celda y en posición de cara al flujo como anteriormente. Se cambian también los filtros, por otros de menor diámetro de partículas (5 micras en lugar de 20).

La última semana de mes se realizan pruebas hidráulicas para comprobar cómo responde la instalación a los cambios efectuados.

Febrero 2010 – Experimento de prueba

Objetivo: Comprobar el funcionamiento de la planta después de los cambios realizados

El 2-02-10 se empieza un nuevo experimento. Se operan 20 horas en total porque las disminuciones de caudal del cátodo y las subidas de voltaje son considerables. No se puede operar en continuo más de 2 horas. El problema está en la salida del hidrogeno, se forma gran cantidad de burbujas y se quedan retenidas. Esto debe corregirse para que no dañe las membranas de nuevo. Se diseña de nuevo la salida del cátodo.

La planta queda parada hasta que se realicen los nuevos cambios. Su estado a día 17-02-10 es el siguiente:



Figura VI.6 Imagen de la planta en Febrero de 2010

5. Resolución de problemas

Durante la primera fase de explotación de la planta surgieron una serie de problemas que impidieron cumplir con la planificación inicial debido al tiempo que llevó evaluar cada problema, identificar las causas y determinar la solución más adecuada. A continuación se recogen los distintos problemas que surgieron.

Sobretensión en la celda: Debida principalmente a la formación de precipitados y a la acumulación de H₂ en el compartimento catodico. La solución es realizar limpieza química durante 2 horas con el propósito de eliminar las partículas retenidas.

Acumulación de hidrógeno: Se forma en el cátodo cuando hay corriente, por las reacciones producidas en la celda. Una solución fue simplificar el circuito del cátodo en la salida de la celda, cambiando el depósito inicial por otro detrás de la caseta, y con la una inclinación de la tubería de 30°.

Diferencia de caudal entre el circuito de concentrado y el de diluido: Se produce gradualmente durante el experimento y es debido a las partículas orgánicas de la alimentación y a los precipitados en la celda. Se requiere una limpieza a contracorriente, de manera que se invierten los circuitos y se dosifica más ácido para eliminar estas partículas.

Aumentos descontrolados del pH: También son debidos principalmente a la reacción catodica que genera OH⁻. Una solución es cambiar el punto de picaje de ácido más cercano a la entrada a la celda.

Problemas eléctricos y de alimentación: Problemas ajenos a la planta de ED pero que le afectan directamente. Fallos en el grupo electrógeno como sobrecargas o fugas en alguna conducción, producen paros en las plantas de OI que alimentan la planta de ED, de manera que no se puede operar. La falta de permeado también es un problema ya que no se puede hacer limpieza química con el tanque de CIP. Una solución provisional para este último caso es usar agua de red, pero no es tan efectiva.

En la siguiente Tabla VI.3 se resumen todos estos problemas:

PROBLEMA	CAUSA	SOLUCIÓN
Sobretensión en la celda	Formación de precipitados	Limpieza química 2 horas
Acumulación de H	Formación de burbujas	Rediseño salida cátodo
Diferencias de caudal	Precipitados + Mat. orgánica	Limpieza a contracorriente
Variaciones de pH	Alteraciones de la salmuera	Controlar dosificación
Fallo alimentación	Plantas OI paradas / Fallos de corriente	—

Figura VI.3 Relación de problemas / causa / solución

5.1. Sobretensión en la celda

Uno de los principales problemas a la hora de operar es el control del voltaje. Este va ligado a las subidas de presión, de manera que cuando la presión fue aumentando gradualmente, el voltaje también, hasta arrancar la planta con valores superiores a los 30 V. Se pensó en que la limpieza química no era efectiva con las concentraciones de HCl propuestas. Por lo tanto, se sustituyó el reactivo HCl al 6% por otro más concentrado al 18%.

Al no mejorar con ácido más concentrado, otra posible solución fue cambiar el filtro de micras por otro de paso de partículas más pequeñas de unas 5 micras.

Se desmontaron las mangueras de entrada y salida de los circuitos por la celda y se comprobó que la de entrada de la corriente de diluido estaba ligeramente obstruida.

Esto hace pensar, que en el circuito entra algo de materia orgánica que el filtro no retiene y altera el funcionamiento del proceso. Si el paso de corriente no está libre por el interior de la celda, esta aumenta inevitablemente.

Otro factor que con el tiempo puede ser importante, es el efecto de la temperatura sobre el voltaje. Temperaturas bajas provocan voltajes elevados, con lo que tenemos problemas de sobretensión al poco de estar operando.

5.2. Acumulación de hidrógeno

Para comprobar cómo afecta la influencia de la formación de burbujas de hidrogeno se pensó en aumentar el caudal del catolito por encima de los valores establecidos en los parámetros de operación. De esta manera, durante la operación, se pasó instantáneamente de 150 a 200 l/h de caudal del catolito. Se consiguió parar el aumento de voltaje durante algún tiempo, por lo que la formación de burbujas de hidrogeno es negativa durante la operación y se debe evitar.

Por este motivo, al comprobar que las membranas de la parte del cátodo estaban dañadas, se decide cambiar la posición del stack. En lugar de estar horizontalmente se coloca vertical. Con esto, se pretende solucionar la acumulación de hidrogeno en la salida del stack, logrando una mejor salida del gas y que la corriente se reparta de manera correcta por toda la superficie de las membranas.



Figura VI.7 Posición del stack después del nuevo montaje con la salida de hidrogeno en la parte superior

Si la salida del cátodo no está bien diseñada, las burbujas obstruyen parte de la salida, haciendo bajar el caudal del catolito en la entrada a la celda.



Figura VI.8 Diseño de la salida de hidrogeno

5.3. Diferencia de caudal entre el circuito de concentrado y el de diluido

Durante el paso del tiempo de operación, se puede apreciar un descenso de caudal en la corriente de concentrado. Para solucionar esto, se ha dicho anteriormente que el método más eficaz para prevenirlo es con una limpieza a contracorriente de los circuitos. Pero este procedimiento tiene un problema, y es que se debe realizar un cambio manual de las mangueras de entrada a la celda, de manera que al repetir el proceso varias veces (una vez por semana), se dañaban las bridas metálicas que las sujetan. De este modo se diseñó un sistema para el cual se puede realizar tal proceso sin necesidad de hacer estos cambios. Añadiendo 2 mangueras flexibles con 4 válvulas de triple vía se puede hacer el cambio y realizar la limpieza a contracorriente como puede verse en la siguiente foto:

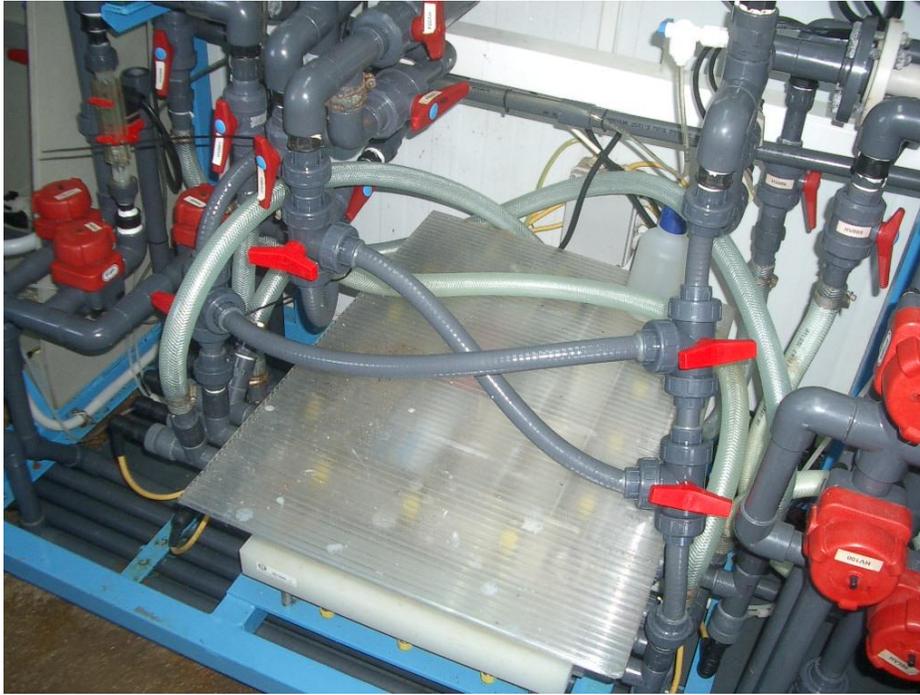


Figura VI.9 Posición de las válvulas de triple vía para el cambio de sentido de las corrientes

Lo que hacen estas válvulas es invertir el flujo sin necesidad de quitar mangueras, de manera que tal como está en la imagen, la entrada de corriente del concentrado pasa a ser la salida y viceversa.

5.4. Aumentos descontrolados del pH

Para prevenir estos casos, muy puntuales en la fase experimental, pero muy negativos cuando ocurren, es la colocación de los puntos de dosificación de ácido justo en la entrada de la celda, de manera que sea más directa. En la siguiente figura puede apreciarse donde está colocada la nueva válvula de dosificación.



Figura VI.10 Situación de las válvulas de dosificación de ácido

Estas variaciones de pH también pueden ser registradas en el programa SCADA, como en la figura siguiente, donde se observa que el pH disminuyó instantáneamente.



Figura VI.11 Representación del pH con el programa SCADA

6. RESUMEN DE LOS CAMBIOS REALIZADOS EN LA PLANTA

Para resolver estos problemas es necesario pues cambiar algunos parámetros de operación, algunos ya comentados anteriormente, pero que se resumen a continuación.

Los primeros cambios fueron:

- Se sustituye el reactivo HCl al 6% por otro más concentrado al 18%.
- Se modifican los valores de pH de operación, dejando un medio no tan ácido.
- Se cambia el filtro por otro de diámetro más pequeño para partículas de 5 micras.

Después de abrir el stack en Eurodia, se deciden unos cambios más representativos:

- Se monta de nuevo el stack, pero de forma vertical, para una mejor gasificación del hidrógeno.
- Los electrodos se colocan más alejados de las entradas y salidas del stack. Se sitúan justo después de las válvulas y de cara en la dirección del flujo como anteriormente.
- Se utilizan mangueras de PVC coarrugadas para todas las entradas y salidas de la celda, excepto para las salidas del cátodo y del ánodo, que son de plástico transparente (como las anteriores).
- Se colocan las válvulas de triple vía para realizar limpiezas a contracorriente. Se aprovecha el circuito diseñado en un principio.

Durante el mes de Febrero del 2010 se acabaron de introducir algunos de estos cambios y se añadieron algunos más como nuevas propuestas de mejora de la instalación:

- Nuevo diseño de la salida del cátodo para evitar la acumulación de burbujas de hidrógeno.
- Operar con un tanque de concentrado de volumen inferior al utilizado inicialmente de 1000 L. Se reutiliza el tanque de separación de gases diseñado inicialmente de 500 L de capacidad.



Figura VI.12 Nuevo tanque de concentrado de menos capacidad

- Uso de una bomba impulsora para el caudal del cátodo en la entrada de la celda para poder mantenerlo durante más tiempo.



Figura VI.13 Nueva bomba instalada para el caudal del cátodo

ANEXO VII

EJECUCIÓN DEL MODELO.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos al ejecutar el programa diseñado para la modelización del proceso de ED ante las características operativas de un caso estándar. Se muestran también los resultados correspondientes a la simulación de los fenómenos de fouling y scaling, y se acaba proponiendo el valor de la intensidad de trabajo óptima en base a los resultados previstos por el modelo.

2. SIMULACIÓN BASE

Para proceder a ejecutar el modelo, deben suponerse unos determinados valores para las variables y parámetros definidos como inputs. Así, se definen las características operativas de lo que podría considerarse un caso estándar: se supone que la salmuera de alimentación entra en el stack con una concentración de 65 g/L; la concentración del tanque al inicio del experimento es de 70 g/L, un poco superior a la de la salmuera de alimentación ya que, a pesar de que el tanque de concentrado es llenado con la misma salmuera con la que se alimenta el proceso, pueden haber restos de solución concentrada de experimentos anteriores, lo que haría incrementar un poco la concentración de esta solución; el caudal de entrada de la solución diluida se fija en 500 L/h; el caudal de concentrado es de 410 L/h, la diferencia de caudal es debida a la diferente topología de los 2 circuitos; el volumen del tanque de concentrado es de 1000 L; se trabaja a 35 A; y el tiempo de ejecución del programa se fija en 350 h, que se ha previsto que será suficiente para que el sistema llegue a condiciones estacionarias. Todos estos valores corresponden a la media de las cantidades medidas en los experimentos realizados para la validación del modelo. Además, se trata de los mismos valores con los que se han realizado los estudios de estabilidad y sensibilidad. Tabulando todos estos datos resulta la Tabla VII.1.

C_{d_e} [gNaCl/L]	$C_{c_e}(t_0)$ [gNaCl/L]	Q_{d_e} [L/h]	Q_{c_e} [L/h]	I [A]	V_{tank} [L]	t_f [h]
65	70	500	410	35	1000	350

Tabla VII.1 Definición de los inputs para el caso base ($V_{\text{tank}} = 1000$ L)

Cuando se entran estos valores al programa, se obtienen las gráficas que se muestran a continuación (Figuras VII.1, VII.2 y VII.3).

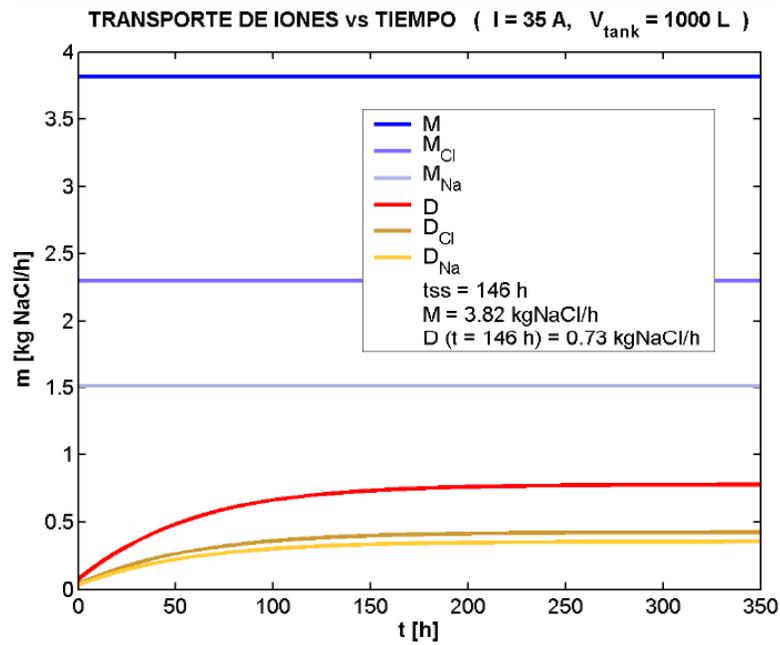


Figura VII.1 Evolución temporal de los fenómenos de transferencia de masa para los iones ($V_{\text{tank}} = 1000$ L)

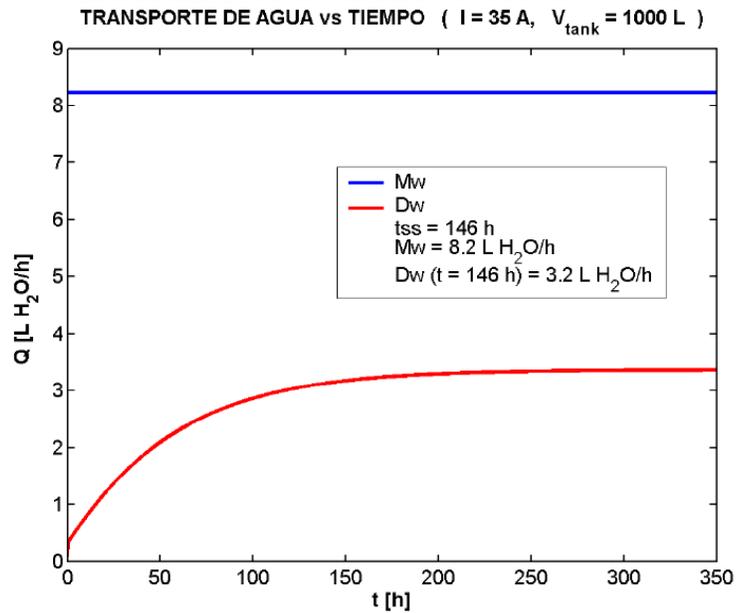


Figura VII.2 Evolución temporal de los fenómenos de transferencia de masa para el agua ($V_{\text{tan k}}=1000 \text{ L}$)

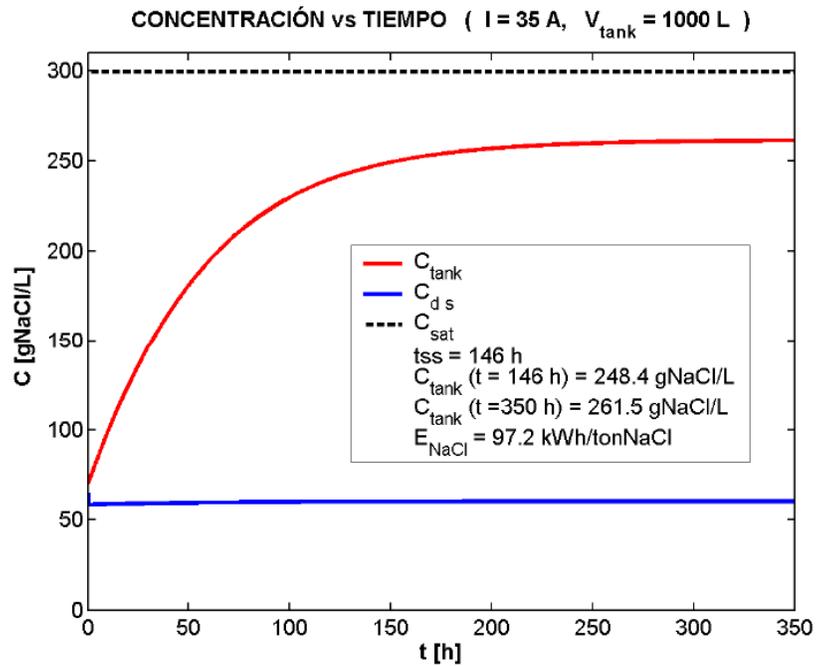


Figura VII.3 Evolución temporal de la concentración de producto y consumo energético ($V_{\text{tan k}} = 1000 \text{ L}$)

En las Figuras VII.2 y VII.3 se ilustra la evolución a lo largo del tiempo de los fenómenos de migración y difusión iónica, de electro-ósmosis y de ósmosis. Tal como ya se había comentado en el capítulo 8, se comprueba que los flujos correspondientes a la migración de iones y a la electro-ósmosis se mantienen constantes, mientras que la difusión iónica y la ósmosis, al depender del gradiente de concentración entre las paredes de las membranas, son variables. Puesto que al avanzar el proceso la concentración en la superficie de las membranas que están en contacto con los compartimentos de concentrado aumenta, la diferencia de concentraciones entre las paredes de las membranas es cada vez mayor y, en consecuencia, los flujos de difusión iónica y ósmosis siguen una tendencia creciente. Debe recordarse que los procesos de electro-ósmosis, difusión iónica y ósmosis se oponen a la concentración de la disolución en los compartimentos de concentrado y, por tanto, al objetivo perseguido al hacer uso de la ED. El aumento de concentración en los compartimentos de concentrado se logra gracias a que la migración iónica es el fenómeno dominante al inicio del proceso. Sin embargo, puesto que a medida que transcurre el tiempo los flujos debidos a la difusión iónica y a la ósmosis van aumentando, el proceso de concentración se va atenuando, hasta que para un tiempo determinado los procesos de electro-ósmosis, difusión iónica y ósmosis anularán el efecto de la migración iónica. En ese momento se habrá alcanzado el estado estacionario, y la concentración obtenida será la máxima para la intensidad de corriente aplicada. A partir de ese instante, la concentración de salida será siempre constante e igual a la concentración en régimen permanente. Así pues, es de esperar que el perfil de concentración para la disolución concentrada siga una tendencia creciente y asintótica, tal como predice el modelo y muestra la Figura VII.4. En este gráfico, se ha representado también la concentración de saturación para la disolución de cloruro sódico a 25°C.

Se procede ahora a analizar los resultados obtenidos para las tres variables de interés: t_{ss} , C_{tan} y E_{NaCl} . Tanaka [Tanaka, 2010] afirma que para que la ED resulte una tecnología viable como método de concentración de salmueras debe cumplirse que $C_{tank} (t f) \geq 200 \text{ gNaCl / L}$ $E_{NaCl} \leq 120 \text{ kWh / tonNaCl}$. Se observa en la Figura VII - 4 que la concentración de producto llega a 262 gNaCl / L (la concentración en estado estacionario corresponde al 95% de esta concentración, puesto que t_{ss} se ha calculado siguiendo el criterio del 5%, como ya se ha explicado en el capítulo 9). En cuanto al consumo energético, se observa que asciende a 97 kWh por cada tonelada de NaCl obtenida. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que en el cálculo del consumo energético no se ha contemplado el voltaje de los electrodos, de modo que el consumo real superará los 97 kWh / tonNaCl. Además, si la salmuera de alimentación no entra en el stack a 25°C, el consumo también variará un poco, ya que la conductividad de las disoluciones ha sido medida a esta temperatura. Así pues, a pesar de cumplir con la especificación de concentración,

no es posible garantizar con total seguridad que el consumo energético real sea inferior a los 120kWh / tonNaCl . Para ello, será necesario disponer de datos experimentales (ver capítulo 11). En cuanto al tiempo para alcanzar el estado estacionario, el modelo prevé que sea de tss \square 146 h, como se muestra en cualquiera de los gráficos anteriores. Ello significa que será necesario superar las 146 h de experimentación para recoger los datos necesarios para validar los cálculos de concentración de producto en estado estacionario y de consumo energético. A la vista de estos resultados, para reducir la duración del experimento, se decide cambiar el tanque de concentrado por otro cuya capacidad sea menor. Así, se pasa a trabajar con un tanque de 250 L de volumen, en sustitución al inicial de 1000 L. Ejecutando nuevamente el modelo con los datos recogidos en la Figura VII - 5, se obtienen las Figuras VII – 6, VII – 7 y VII – 8.

C_{d_e} [gNaCl / L]	$C_{c_e}(t_0)$ [gNaCl / L]	Q_{d_e} [L / h]	Q_{c_e} [L / h]	I [A]	$V_{tan.k}$ [L]	t_f [h]
65	70	500	410	35	250	350

Tabla VII.2 Definición de los inputs para el caso base (Vtan k = 250 L)

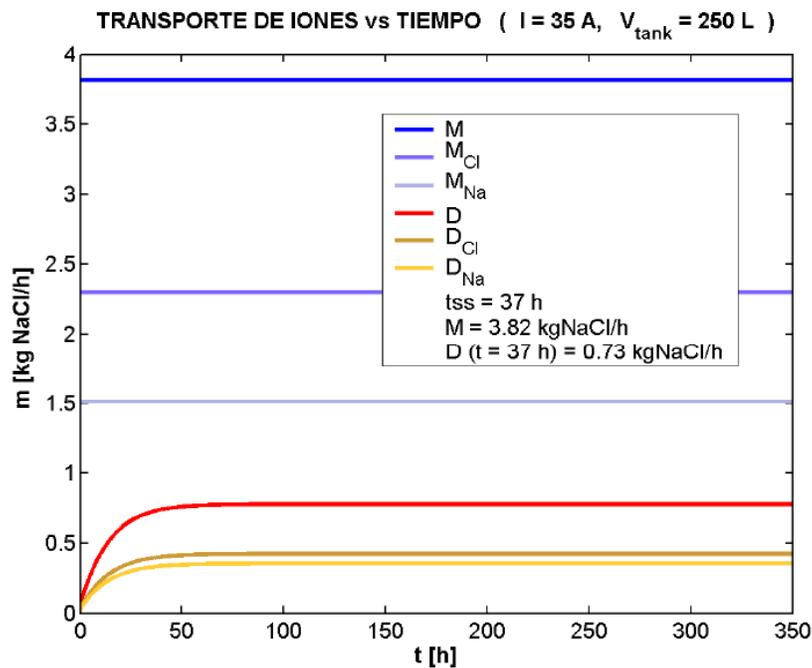


Figura VII.5 Evolución temporal de los fenómenos de transferencia de masa para los iones (Vtan k = 250 L)

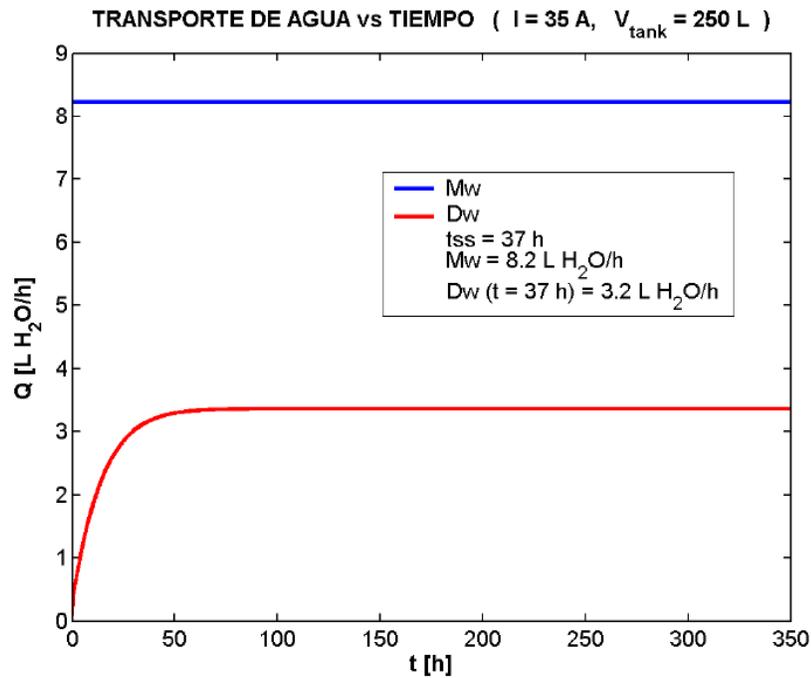


Figura VII.6 Evolución temporal de los fenómenos de transferencia de masa para el agua ($V_{\text{tank}} = 250 \text{ L}$)

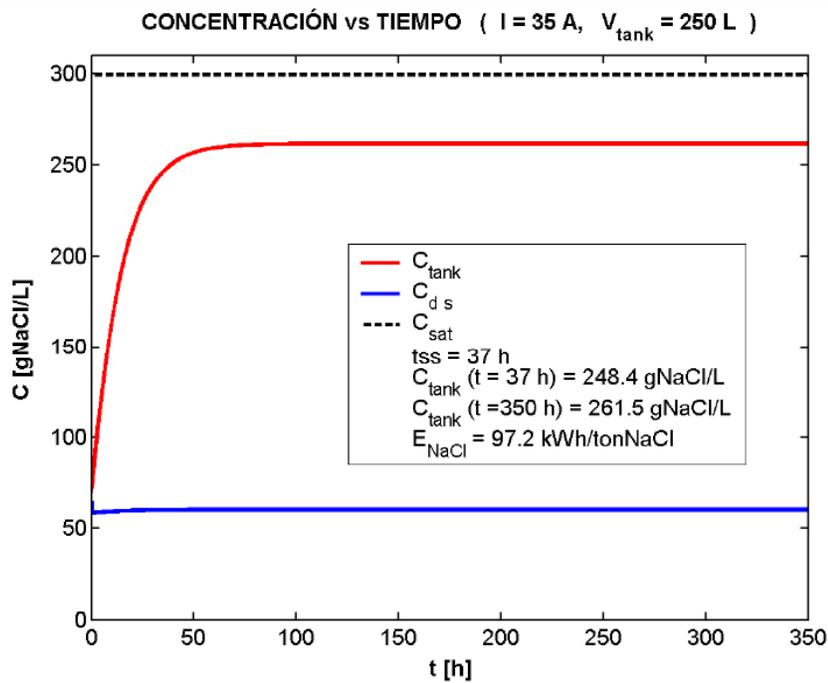


Figura VII.7 Evolución temporal de la concentración de producto y consumo energético ($V_{\text{tank}} = 250 \text{ L}$)

Los resultados que se obtienen tras el cambio del tanque de concentrado son idénticos a los que devuelve el programa cuando $V_{tan\ k} = 1000\ L$, pero se observa ahora que la velocidad a la que se concentra es muy superior, disminuyendo el tiempo necesario para llegar al estado estacionario hasta $t_{ss} \approx 37\ h$. Se comprueba que el tiempo requerido corresponde al 25% del calculado cuando $V_{tan\ k} = 1000\ L$, ya que el volumen del tanque se ha reducido también a una cuarta parte.

3. SIMULACIÓN DE LOS FENÓMENOS DE FOULING Y SCALING

Como ya se ha explicado anteriormente, los fenómenos de fouling y scaling son los principales responsables de la reducción de la eficiencia de los procesos que emplean membranas de intercambio iónico, como es el caso de la ED. La acumulación de materiales coloidales (fouling) y la precipitación de sales (scaling) en la superficie de estas membranas provoca una disminución de su área efectiva. Como consecuencia, el flujo a través de las MIA y MIC disminuye, y la resistencia eléctrica aumenta, lo que conlleva un aumento del consumo energético del proceso. También se ha comentado anteriormente que, debido a la tendencia que presentan las partículas coloidales a formar compuestos iónicos cargados negativamente, el ensuciamiento que padecen las MIA suele ser bastante superior al que presentan las MIC.

En este apartado se pretende hacer una simulación de estos fenómenos para comprobar su influencia en el proceso de ED estudiado. Para ello, se supone que la superficie efectiva de las MIA disminuye en un 40% respecto al valor real, mientras que en las MIC el área se reduce en un 10%. Si se opera con el tanque de concentrado de 250 L, los inputs que se introducirán en el programa son los recogidos en la Tabla VII.3, en la que se ha reducido el tiempo de ejecución del modelo a 100 h puesto que, como se ha observado en el apartado anterior, en estas condiciones el sistema llegará al estado estacionario en tan sólo 37 h. Se realiza el estudio para el caso en que las superficies de las membranas no son alteradas (caso base) y posteriormente se procede a modificar estos parámetros tal como se ha comentado. Los resultados son tabulados en la Tabla VII.4 y el cálculo de los incrementos/decrementos relativos de las variables de interés estudiadas se recoge en la Tabla VII.5.

C_{d_e} [gNaCl / L]	$C_{c_e}(t_0)$ [gNaCl / L]	Q_{d_e} [L / h]	Q_{c_e} [L / h]	I [A]	$V_{\text{tan}k}$ [L]	t_f [h]
65	70	500	410	35	250	100

Tabla VII.3 Definición de los inputs para el caso base

	S_{mia} [dm ²]	S_{mic} [dm ²]	t_{ss} [h]	$Q_w(t_{ss})$ [L / h]	$R(t_{ss})$ [Ω]	E_{NaCl} [kWh / tonNaCl]
Caso base	10	10	37,0	11,40	0,0047	97,2
Fouling + Scaling	6	9	41,8	10,90	0,0064	124,6

Tabla VII.4 Variables de salida estudiadas

Δt_{ss} [%]	$\partial Q_w(t_{ss})$ [%]	$\Delta R(t_{ss})$ [%]	ΔE_{NaCl} [%]
12,97	4,39	36,17	28,19

Tabla VII.5 Variación relativa de las variables de salida estudiadas

Se comprueba cómo efectivamente el flujo a través de las membranas Q_w tss se reduce y cómo la resistencia eléctrica opuesta por un par de celdas R tss se incrementa, lo que conlleva al aumento del consumo energético global del proceso ENaCl, como se había previsto. Además, se observa que el incremento en el consumo eléctrico es muy elevado y se supera el valor máximo propuesto por Tanaka (120kWh / tonNaCl) [Tanaka, 2010], con lo que se demuestra la importancia de prevenir los fenómenos de fouling y scaling si se desea operar a un coste compatible al de otras tecnologías vigentes.

4. SIMULACIÓN DEL PROCESO PARA DIFERENTES INTENSIDADES

En el programa que se ha diseñado, la intensidad de corriente ha sido tratada como un input y, por tanto, no ha sido considerada en el estudio de sensibilidad. También se ha excluido del análisis de estabilidad del método presentado en el mismo capítulo por ser un parámetro cuyo valor no admite errores de medida, ya que es fijado al inicio del proceso en el autómata correspondiente. Sin embargo, la intensidad de corriente es uno de los parámetros que más influye en el desarrollo del proceso de ED, ya que variables como la velocidad de concentración y, por tanto, t_{ss} ; C_{tan} k_{tss} ; ó $ENaCl$, dependen fuertemente de la intensidad con que se opere. Así pues, resultaría interesante estudiar la evolución del sistema y de las variables de control (t_{ss} , C_{tan} k_{tss} y $ENaCl$) cuando se aplican al stack diferentes intensidades, así como intentar estimar el valor que optimiza el proceso.

Al incrementar la intensidad, los fenómenos de migración iónica y electro-ósmosis aumentan y, por tanto, la concentración de producto a la que puede llegarse es superior, reduciéndose el tiempo t_{ss} . Pero trabajar con concentraciones superiores en los compartimentos de concentrado, también implica que los fenómenos de difusión iónica y ósmosis se vean favorecidos (debe recordarse que los flujos correspondientes a estos dos fenómenos se oponen al proceso de concentración deseado). Cuanto mayor sea la intensidad de corriente aplicada, mayor será este efecto, de modo que para intensidades muy elevadas el aumento de la concentración de producto puede llegar a ser poco significativo en comparación con la potencia requerida para llevar a cabo el proceso. Para intentar encontrar el valor de intensidad que minimice el coste operacional del proceso garantizando que la concentración de producto sea la máxima posible, se grafican las curvas de concentrado obtenidas para diferentes I y se tabulan los incrementos de concentración y de consumo energético correspondientes. Así, se obtienen las Figuras VII.8, VII.9 y Tabla VII.6. El rango de intensidades que se ha representado ha sido escogido de acuerdo con las características del modelo de stack con el que se trabaja, donde se indica que $I_{max} = 60$ A), teniendo en cuenta que la concentración de producto no supere la concentración de saturación y suponiendo que en ningún momento se alcanza la intensidad de corriente límite. Tomando en consideración todos estos factores, se decide estudiar el comportamiento del sistema frente a intensidades que varían desde los 10 A hasta los 50 A.

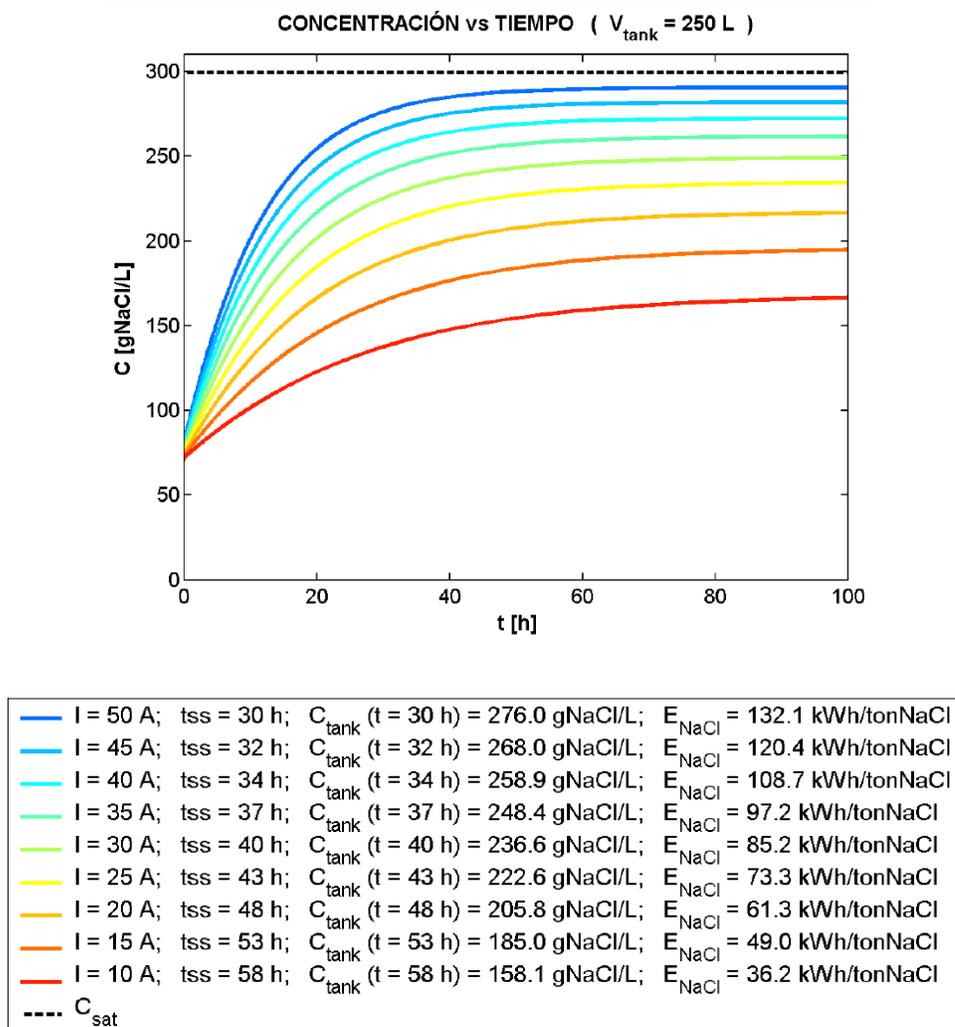


Figura VII.8 Evolución de la concentración en el tanque de concentrado para diferentes intensidades

$$12 \frac{\text{kWh/tonNaCl}}{5 \text{ A}} = 2,4 \text{ kWh/tonNaCl/A}$$

En la Figura VII.8 puede observarse que para las curvas correspondientes a bajas intensidades, el aumento de concentración al incrementar la intensidad en 5 A es notable. Sin embargo, las curvas de concentrado para las intensidades más elevadas se encuentran muy próximas las unas respecto a las otras, indicando que el aumento de la concentración. Si se observa la Figura VII.9, puede comprobarse que la curva que representa las concentraciones máximas en función de la intensidad tiene carácter asintótico, reflejando así que para elevadas intensidades el aumento de

concentración logrado es menos significativo. La curva representativa de la relación entre el consumo energético y la intensidad de corriente aplicada se muestra también en la Figura VII.9. En este caso, la dependencia es lineal, con una pendiente de aproximadamente tal como recoge la Tabla VII.6.

Por otro lado, si se atiende a los requerimientos que el proceso tendría que cumplir para ser considerado un método viable de concentración de salmueras ($C_{\text{tan k}}(t_f) > 200 \text{ gNaCl / L}$ y $E_{\text{NaCl}} < 120 \text{ kWh / tonNaCl}$) [Tanaka, 2010], debería desestimarse la opción de trabajar con intensidades inferiores a los 20 A y superiores a los 45 A. Entre el rango de intensidades delimitado por estos valores, tampoco se contemplará trabajar por encima de los 40 A porque para estas intensidades el aumento de concentración es poco significativo. Así pues, parece que el rango de intensidades comprendido entre los 20 y 40 A sería el óptimo. Pero como se desea que la velocidad de concentración sea lo más elevada posible para alcanzar la concentración estacionaria en el menor tiempo posible, se propone trabajar entre 35 y 40 A de intensidad. En estas condiciones el sistema permite obtener el producto final en menos de 37 h.

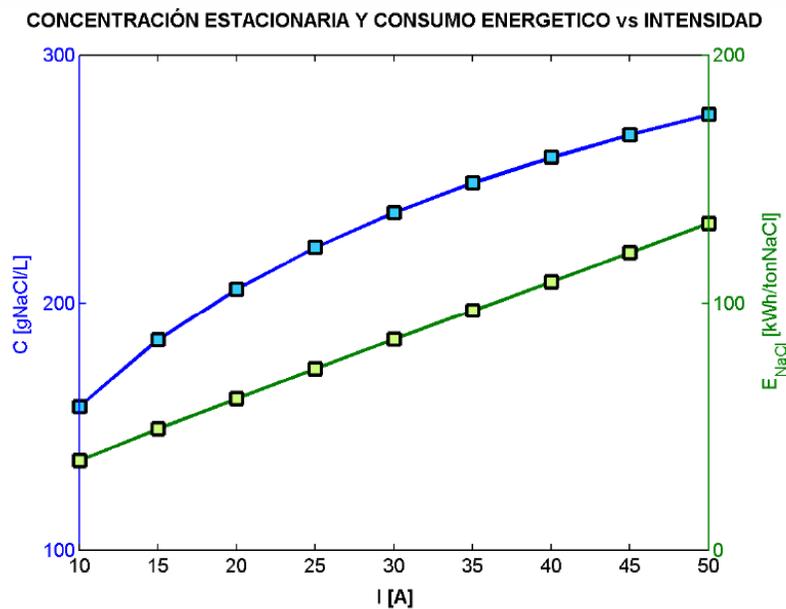


Figura VII.9. Concentración estacionaria y consumo energético para diferentes intensidades

ΔI [A]	$\Delta C_{\tan k}(t_{ss})$ [gNaCl / L]	ΔE_{NaCl} [kWh / tonNaCl]
45-50	8,0	11,7
40-45	9,1	11,7
35-40	10,5	11,5
30-35	11,8	12,0
25-30	14,0	12,0
20-25	16,8	12,0
15-20	20,8	12,3
10-15	26,9	12,8

Tabla VII.6 Variación absoluta de las variables de salida estudiadas