

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN 1.

Investigación a nivel piloto de la tecnología de recuperación de sales divalentes procedentes de salmueras. Caracterización y posibles usos de alternativas de las salmueras para su valorización

Objeto de la línea de investigación

El objeto de esta línea de investigación era desarrollar un proceso basado en la extracción de sales procedentes de salmueras de desaladoras con el fin de reducir el impacto del vertido y obtener sales susceptibles de valorización.

La finalidad del mismo fue conseguir separar las sales presentes en la salmuera con varios objetivos;

- Incrementar el rendimiento del proceso de desalación del agua (aumento de la conversión del sistema)
- Extracción de las sales disueltas en la salmuera para su valorización posterior
- Eliminación o reducción del vertido
- Como consecuencia del proceso elegido, producción de energía a partir de un combustible obtenido por cultivos de agricultura sostenible (que puede ser considerado energía renovable).

Proceso aplicado

La tecnología utilizada en el presente proyecto se ha basado en precipitar las sales procedentes de salmueras (fundamentalmente sales divalentes, como sulfatos), utilizando una extracción con un disolvente orgánico. La idea es eliminar estas sales del agua para poder aumentar la conversión del sistema de desalación y por otro lado obtener sales susceptibles de su comercialización (sulfatos, nitratos, etc.). Al tratarse de sales divalentes, el proceso es más útil para sistemas de desalinización de agua salobres que para sistemas de agua de mar.

Se han ensayado distintos disolventes para este fin (acetona y otros) y finalmente se decidió usar bioetanol, lo cual permite recuperar económicamente parte del disolvente degradado en el proceso (por la vía de la

producción de energía), aunque éste no es el fin último del proyecto, sino el de eliminar parte del problema de las salmueras.

Aunque ninguno de estos procesos químicos es nuevo (extracción con disolventes, precipitación, evaporación, etc.), su combinación de este modo y su aplicación lo hacen novedoso, por lo que además se ha registrado como una patente.

El esquema del proceso, a grandes rasgos, es el siguiente:

- 1) Mezcla de la salmuera con bioetanol.
- 2) Precipitación parcial de parte de las sales presentes en la salmuera (sulfatos y bicarbonatos principalmente).
- 3) La eliminación de estas sales permite la continuación del proceso de ósmosis con la obtención de una nueva fracción de agua desalada.
- 4) Separación del bioetanol y de las sales presentes, principalmente cloruros y nitratos, del agua restante, mediante un proceso de destilación, en el que se obtendrían tres fracciones: agua destilada, sales y bioetanol.
- 5) Combustión del bioetanol, para producir el calor necesario para la destilación y la energía eléctrica necesaria para la ósmosis.

La realización de las diferentes etapas del proceso descrito necesita, además del bioetanol, una aportación de energía, que es por una parte eléctrica y por otra térmica.

Para la obtención de la energía necesaria tanto para este nuevo proceso, como para la fase de ósmosis previa al mismo, hay que acudir sin duda a la utilización de energías renovables y cómo vamos a necesitar para el proceso energía térmica y eléctrica, lo más adecuado es sin duda la utilización de una planta de cogeneración.

Dicha planta tiene como peculiaridad la utilización, como combustible, el bioetanol, una vez utilizado en el proceso de separación de sales (con la ventaja de reutilizar el residuo). Por tanto al mismo tiempo estaremos generando las energías térmica y eléctrica necesarias para el proceso y ambas procedentes de un combustible renovable.

A continuación se muestra un esquema del proceso desarrollado;

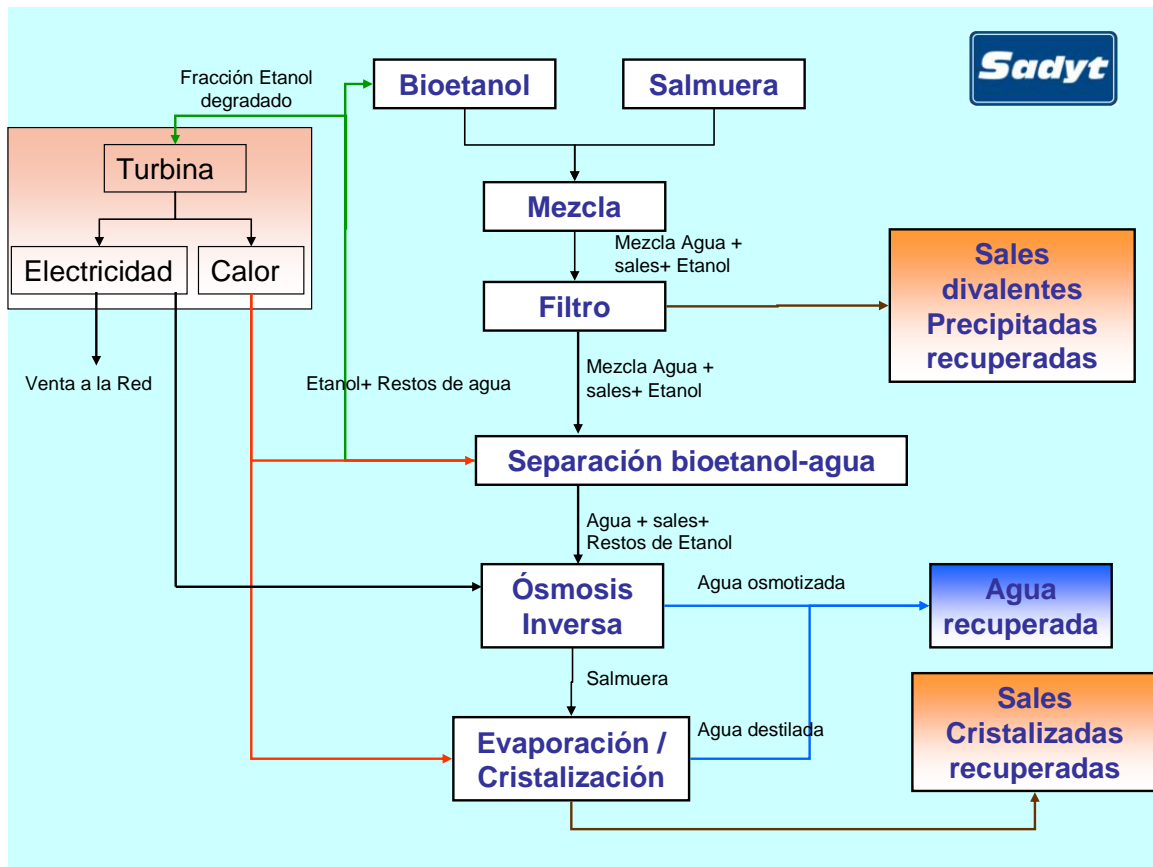


Figura 2. Esquema de proceso de extracción de sales divalentes

Situación actual del proyecto. Estado de desarrollo

El proyecto se ha desarrollado en varias ubicaciones;

- La Universidad Complutense de Madrid, donde se han realizado los ensayos de laboratorio y se instaló una planta piloto. El proyecto está siendo dirigido por el Prof. Dr. Lucas Domínguez Rodríguez, Catedrático de Universidad y Director del Laboratorio de Vigilancia Sanitaria
- La desaladora de Cuevas de Almanzora, de donde se han tomado las muestras de salmuera y donde también se han instalado las plantas piloto principales

Durante la última anualidad se ha involucrado también en esta línea de investigación la Universidad de Alcalá, trabajando en el proceso de separación de la mezcla etanol agua, para optimizar el uso del etanol, minimizando así el consumo de etanol.

Los ensayos en laboratorio se han realizado gracias al Convenio de investigación firmado con la universidad Complutense de Madrid y los trabajos realizados en la desaladora de Cuevas de Almanzora han sido realizados por personal propio de Sadyt y Sacyr, así como la coordinación y organización de las actividades.

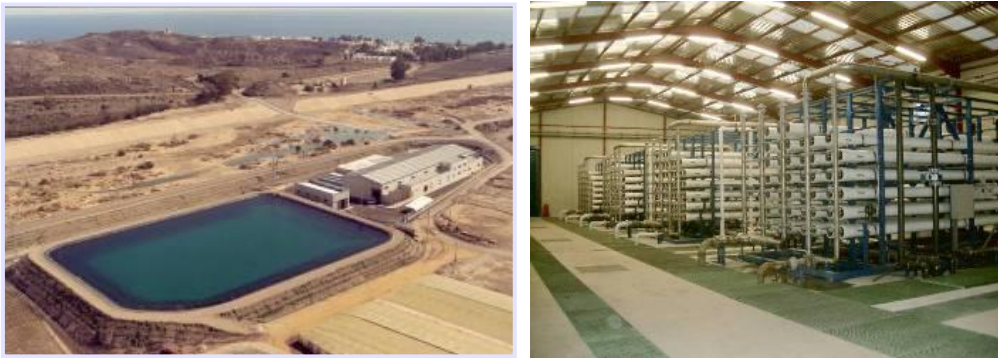


Figura 3. Imágenes de la Desaladora de Cuevas de Almanzora (Almería)

También se instaló una planta piloto transportable en las instalaciones industriales de la empresa Cítricos del Andévalo, en Huelva, para obtener un vertido cero mezcla de los vertidos del agua residual tratada y el rechazo de la planta de ósmosis inversa.

El desarrollo de la línea de esta investigación ha sido la que se describe a continuación:

AVANCES AÑO 2007

- se realizaron ensayos de laboratorio con el proceso con excelentes resultados, con una importante recuperación de las sales divalentes

- aparte del etanol, se ensayaron otros disolventes como acetona, isopropanol y glicerol y sus mezclas. También se realizaron ensayos en una cámara hiperbarica.
- La parte energética del proyecto (producción de energía con bioetanol) está siendo estudiada por Valoriza Energía (empresa del grupo Sacyr-Vallehermoso) y está pendiente de la disponibilidad del combustible y de una turbina adecuada para este fin
- Se contactó con empresas fabricantes de turbinas y algunas mostraron su interés en el desarrollo de una turbina de etanol.

AVANCES AÑO 2008

Durante el año 2008 se realizaron las siguientes actividades;

- Continuación de los estudios de laboratorio de extracción de salmueras con disolventes
- Estudios económico-legales sobre la viabilidad del uso de bioetanol como combustible para la generación de energía, que es el aspecto limitante desde el punto de vista económico del proyecto
- Estudios sobre la aplicación de la tecnología para la resolución de los problemas generados por los vertidos de plantas que eliminan arsénico.
- Estudio del vertido cero en las instalaciones de Cítricos del Andévalo, en Villanueva de los Castillejos

AVANCES AÑO 2009

Durante el año 2009 se ha realizado las siguientes actividades;

- La Universidad Complutense se centró en el estudio de viabilidad del proceso para concentración de salmuera en proceso de eliminación de arsénico.
- Estudio de las posibilidades de separación etanol agua mediante proceso de pervaporación (separación por membranas en fase vapor), realizado por la Universidad de Alcalá de Henares (ANEJO 2).

- Estudios sobre la aplicación de la tecnología para la resolución de los problemas generados por los vertidos de plantas que eliminan arsénico. Estos estudios los incluimos como ANEJO 3 a este informe.

Respecto al presente proyecto indicar también que fue presentada la patente en la OEPM, con número P200701548, de 5 de junio de 2007 con el título: “DISPOSITIVO Y PROCEDIMIENTO DE DESALACIÓN DE SALMUERAS PROCEDENTES DE DESALADORAS DE AGUAS SALOBRES CON UN DISOLVENTE MISCIBLE CON EL AGUA”. Inventores; Lucas Domínguez Rodríguez (Univ. Complutense), Luis Angel Martínez Villalba, José Carlos Rubio Fernández (Sadyt), Juan Pous de la Flor (Sacyr), Domingo Zarzo Martínez (Sadyt) y Francisco José Molina (Sadyt).

Avances en la separación etanol-agua. Pervaporación.

La separación total de etanol y agua es necesaria en diferentes procesos industriales, en algunas técnicas de desalación y en la industria petroquímica. El etanol se ha convertido en el compuesto oxigenado de mayor demanda debido a sus propiedades físico-químicas y a que es un compuesto proveniente de materia prima biológica renovable y, por tanto, promete la sostenibilidad ambiental y económica del proceso en el que actúe. La destilación fraccionada puede llegar a concentrar el etanol al 95,6% en peso (89,5% mol). La mezcla de 95,6% de etanol y 4,4% de agua (porcentaje en peso) es una mezcla azeotrópica con un punto de ebullición de 78.2°C. Una mezcla azeotrópica es aquella cuya composición de equilibrio en la fase vapor es igual a la composición en la fase líquida y, por lo tanto, la separación de sus componentes por destilación convencional es imposible. Debido a la gran necesidad, en los diferentes campos antes citados, para conseguir una purificación adicional del 95% de etanol y 5% de agua y, en general, para conseguir la separación de azeótropos de las mezclas de alcohol-agua, se han desarrollado diversas técnicas para deshidratar etanol. Entre dichas técnicas se encuentran, la destilación al vacío, azeotrópica y extractiva, la adsorción con

tamices moleculares, la destilación por membranas, la pervaporación y los procesos híbridos.

- La **Pervaporación** es un proceso de separación con membranas, aplicado a mezclas líquidas de compuestos miscibles. Consiste en la evaporación selectiva de un componente de una alimentación líquida al poner ésta en contacto con una membrana densa (no porosa) y más permeable a alguno de los constituyentes del líquido de alimentación. Algunos de los compuestos de la alimentación presentan una afinidad preferencial con la membrana, absorbiéndose y difundiendo a través de ella. La membrana separa la fase líquida (alimentación) de la fase vapor (permeado). En este proceso el líquido de alimentación, cuya separación se busca, entra en contacto directo con un lado de la membrana y el producto que permea es retirado como vapor en el otro lado de la membrana. La fuerza motriz del proceso la constituye la diferencia de presión parcial entre el permeado y la presión de saturación del vapor, en términos prácticos, tal diferencia de presión de vapor se logra produciendo vacío por el lado permeado. Implica absorción selectiva de una mezcla de líquidos en la membrana ya que las distintas especies permean a diferente velocidad, y por difusión de la membrana la desorción en una fase de vapor en el lado del permeado, dándose fenómenos de solubilidad y difusión en la membrana. Al no depender del equilibrio químico se trata de un proceso más eficaz que la destilación en algunas separaciones difíciles. A simple vista, se podría pensar que es el mismo proceso que la destilación en membranas, pero en la pervaporación hay un transporte selectivo a través de la matriz de la membrana, por fenómenos de solubilidad y difusión en ella, mientras que en destilación en membranas hay un transporte en fase vapor a través de los poros de la membrana. La selectividad en pervaporación está determinada por la absorción selectiva dentro de la membrana y su difusión a través de ella. Por tanto, la selectividad va a depender fuertemente de la composición del líquido y del tipo de membrana usado.

La **pervaporación** se lleva a cabo mediante membranas no porosas y la selectividad y permeabilidad del proceso vienen determinadas por la absorción

selectiva dentro de la membrana y su difusión a través de ella. Por tanto, la selectividad va a depender fundamentalmente de la composición del líquido y de las propiedades intrínsecas del material que forma la membrana. Es decir, que la eficiencia de la separación es determinada por la estructura fisicoquímica de la membrana. Esto hace que los esfuerzos estén actualmente dirigidos a la selección de los mejores materiales para las membranas. Un buen material para una membrana de pervaporación debe tener un alto flujo de permeación o infiltración y un alto factor de separación.

Prospectivas

Sería conveniente llevar a cabo una revisión bibliográfica más profunda para observar cual de todos los procesos es el más adecuado, en función, principalmente, de la composición del fluido a separar y de la calidad del producto que se quiera obtener. El caudal de perneado necesario y la energía necesaria en el proceso también son factores importantes a tener en cuenta.

Aspectos a desarrollar del proyecto

Algunos de los problemas a resolver o aspectos poco resueltos en el proyecto son;

- la importante cantidad necesaria de bioetanol para el proceso (se utiliza más o menos en una proporción 1:1 con la salmuera, y que parte de éste se degrada en el proceso. Éste etanol que no se puede recuperar en el proceso es el que se pretende quemar para generar energía. Este problema no fue resuelto en este proyecto, y se quiere realizar un estudio sobre la posible degradación u oxidación del etanol en las etapas de evaporación. Se ha estudiado la pervaporación como alternativa que proporcionaría una mayor tasa de recuperación de etanol.
- el hecho de que el sistema es inviable económicamente si se considera de manera aislada el proceso de extracción de sales y su viabilidad dependerá de:

- la parte relativa a la producción y venta de energía, incluyendo también la puesta a punto de una turbina adecuada para la aplicación
- posibles ayudas y subvenciones que puedan llegar de la administración en el entorno del aprovechamiento energético, dado que la viabilidad del proyecto está relacionada de forma directa con la política medioambiental y energética.

Respecto a estos aspectos del proyecto, en el entorno económico y/o político, sobre el uso de biocombustibles para generación de energía, es difícil avanzar en ellos, ya que son ajenas al proyecto y las empresas involucradas, pero seguimos trabajando en su clarificación.

Respecto a la problemática de los rechazos conteniendo arsénico, se plantea la viabilidad económica de la fase final de evaporación del rechazo, por lo que se debe estudiar más en detalle;

- optimización al máximo de la conversión del sistema de ósmosis inversa elegido, para reducir en lo posible el rechazo generado
- profundizar en los estudios de eliminación del arsénico por la vía de la precipitación con disolventes
- optimización energética de la etapa final de evaporación

Resultados y Conclusiones LÍNEA DE INVESTIGACIÓN 1. Recuperación de sales divalentes de salmueras

Las conclusiones más importantes del proyecto son;

- la extracción de sales divalentes procedentes de salmueras utilizando disolventes orgánicos es técnicamente viable
- Para que el proceso sea económicamente viable es necesaria la implementación de un sistema de eliminación del disolvente que permita la producción de energía

- Es necesario optimizar el proceso por la vía de reducir la degradación del disolvente, lo cual se puede conseguir con el uso de tecnologías de membranas como la ósmosis inversa y la preevaporación
- Las tecnologías de minimización de rechazos se hacen especialmente importantes cuando en las salmueras encontramos componentes tóxicos como el arsénico. En este caso la única solución viable para el tratamiento de un agua con arsénico tiene que pasar obligatoriamente por la reducción y tratamiento del rechazo generado, lo cual puede hacerse con las tecnologías propuestas en el presente proyecto.