

LIFE ZELDA: DESALINIZACIÓN CON DESCARGA LÍQUIDA ZERO: TRATAMIENTO DE LA SALMUERA BASADO EN ELECTRODIÁLISIS METÁTESIS Y RECUPERACIÓN DE COMPUESTOS DE VALOR AÑADIDO

EL PROYECTO ZELDA (“ZERO LIQUID DISCHARGE DESALINATION: BRINE TREATMENT BASED ON ELECTRODIALYSIS METATHESIS AND VALUABLE COMPOUNDS RECOVERY”) ESTÁ COFINANCIADO POR EL PROGRAMA LIFE+ DE LA UNIÓN EUROPEA. EL PROYECTO TIENE COMO OBJETIVO DESARROLLAR UN NUEVO PROCESO PARA EL TRATAMIENTO DE SALMUERAS PROCEDENTES DE LA DESALACIÓN DE AGUA DE MAR Y AGUA SALOBRE. PARA ALCANZAR LOS OBJETIVOS PROPUESTOS, EL PROYECTO CUENTA CON IMPORTANTES EMPRESAS DEL SECTOR DEL AGUA COMO ABENGOA, FUJIFILM, LA EUROPEAN WATER PLATFORM (WSSTP) Y FUNDACIÓ CTM CENTRE TECNOLÒGIC.

El desafío de gestionar las salmueras de desalinizadora

En los últimos años, ha aumentado la preocupación por los problemas de escasez de agua. Al menos un 11% de la población europea y un 17% de su territorio se ha visto afectado por la escasez de agua y se espera un empeoramiento de esta situación debido al cambio climático.

Actualmente, se considera la desalinización de agua de mar y agua salobre como una de las mejores opciones para combatir la escasez de agua. La desalinización se lleva a cabo en 150 países en todo el mundo, y actualmente existen unas 16.000 plantas desalinizadoras produciendo agua dulce.

Las plantas desalinizadoras generan grandes volúmenes de concentrados, también conocidos como salmueras, que contienen los componentes retenidos. La opción más corriente para gestionar estas salmueras es la descarga en las masas de agua, generando un impacto ambiental importante en el punto receptor como la disminución de la flora y gradientes de salinidad, temperatura y alcalinidad.

El proyecto ZELDA tiene como objetivo desarrollar un nuevo proceso para el tratamiento de salmueras procedentes de la desalación de agua de mar y agua salobre que permita gestionar estos efluentes de una forma sostenible ambiental y económicamente. Los resultados del proyecto supondrán un claro beneficio para todo el territorio europeo, pero especialmente en aquellas zonas, como la región del Mediterráneo, con un estrés hídrico severo, combatiendo así los impactos del cambio climático sin ser una amenaza para el medio ambiente.

La nueva estrategia de gestión de salmueras desarrollada en el proyecto ZELDA

El nuevo proceso evaluado en el proyecto se basa en el uso de la electrodiálisis metátesis (EDM) y procesos de recuperación de compuestos de valor con el objetivo final de alcanzar un proceso de descarga líquida cero (ZLD).

La electrodiálisis metátesis (EDM) es una nueva configuración de la elec-

LIFE ZELDA: ZERO LIQUID DISCHARGE DESALINATION: BRINE TREATMENT BASED ON ELECTRODIALYSIS METATHESIS AND VALUABLE COMPOUNDS RECOVERY

THE ZELDA PROJECT (“ZERO LIQUID DISCHARGE DESALINATION: BRINE TREATMENT BASED ON ELECTRODIALYSIS METATHESIS AND VALUABLE COMPOUNDS RECOVERY”) IS CO-FUNDED BY THE EUROPEAN UNION LIFE+ PROGRAMME. THE OBJECTIVE OF THE PROJECT IS TO DEVELOP A NEW PROCESS FOR THE TREATMENT OF BRINE FROM SEAWATER AND BRACKISH WATER DESALINATION. IN ORDER TO ACHIEVE THE PROPOSED OBJECTIVES, THE PROJECT PARTNERS INCLUDE LARGE COMPANIES OPERATING IN THE WATER SECTOR, SUCH AS ABENGOA, FUJIFILM, THE EUROPEAN WATER PLATFORM (WSSTP) AND THE FUNDACIÓ CTM CENTRE TECNOLÒGIC.

The challenge of managing brine from desalination plants

There has been increasing concern about water scarcity in recent years. At least 11% of the population of Europe and 17% of its territory has been affected by water scarcity and this situation is expected to worsen as a result of climate change.

Seawater and brackish desalination is currently considered to be one of the best options to combat water scarcity. Desalination is carried out in 150 countries worldwide and 16,000 desalination plants are currently producing freshwater.

Desalination plants generate large volumes of concentrates, also known as brines, which contain the components that have been retained in the process. The most common way of dealing with these brines is discharge into water masses, which has a significant environmental impact at the point of reception, such as a decrease in flora and salinity, temperature and alkalinity gradients.

The objective of the ZELDA project is to develop a new process for the treatment of brines from seawater and brackish water desalination in order to enable these effluents to be managed in an environmentally and economically sustainable manner. The results of the project will provide a clear benefit for Europe as a whole, especially those areas, such as the Mediterranean region, with severe

water stress. In this way, the impacts of climate change will be tackled without threat to the environment.

The new brine management strategy developed in the ZELDA project

The new process evaluated in the



Figura 1. Equipo de trabajo del proyecto ZELDA conformado por investigadores de las diferentes empresas participantes. | Figure 1. Project ZELDA working team, made up of researchers from the different participating companies.



Planta desalinizadora de Almería. | *Almería desalination plant.*

trodiálisis que permite aumentar la recuperación de agua con respecto a la electrodiálisis convencional. Mediante EDM se obtienen dos corrientes concentradas que contienen sales altamente solubles: una contiene sodio con aniones y otra con cloruros y cationes de modo que se evita la precipitación de sales como el CaSO_4 , MgSO_4 o el CaCO_3 .

Las dos corrientes obtenidas son tratadas en una segunda etapa en la que se favorece la precipitación de compuestos de valor mediante la adición de productos químicos, obteniéndose después de dicho tratamiento una corriente pura de sal, que puede ser valorizada, después de una etapa de concentración.

Como etapa final del proceso se evaluará la evaporación solar avanzada, tecnología que está desarrollando Fundació CTM Centre Tecnològic, que es la empresa coordinadora del proyecto. La tecnología de evaporación solar avanzada tiene como objetivo intensificar la evaporación natural, convirtiéndola en un proceso industrial de tratamiento de residuos, reduciendo la superficie necesaria y asegurando la fiabilidad del tratamiento. Esta tecnología está diseñada para ser integrada dentro de un proceso de descarga líquida cero (ZLD).

El proyecto tiene una duración total de 4 años (Julio 2013 - Junio 2017) dos de los cuales se centran en la demostración de la tecnología propuesta mediante la instalación de una planta piloto en la planta desalinizadora de Almería. Durante la fase de pilotaje no solo se evaluará el proceso para el tratamiento de la salmuera generada en dicha desalinizadora, sino que también se aplicará para salmueras procedentes de la desalación de agua salobre, como la desalinizadora de El Atabal.

project is based on the use of electrodiálisis metathesis (EDM) and valuable compounds recovery processes, with the ultimate objective of achieving a zero liquid discharge (ZLD) process.

Electrodiálisis metathesis (EDM) is a new electrodiálisis configuration that enables greater water recovery than conventional electrodiálisis. EDM produces two concentrated streams containing highly soluble salt: one contains sodium with anions and the other has chlorides and cations, thereby preventing the precipitation of salts such as CaSO_4 , MgSO_4 and CaCO_3 .

The two streams obtained are treated in a second stage in which the precipitation of valuable compounds is favoured through chemical dosing. This treatment produces a pure stream of salt, which can be recovered subsequent to a concentration stage.

In the final stage of the process, advanced solar evaporation will be studied. This is a technology being developed by the Fundació CTM Centre Tecnològic, the company coordinating the project. Advanced solar evaporation has the objective of intensifying natural evaporation, converting it into an industrial water treatment process. This technology reduces the space required, whilst ensuring the reliability of the treatment. It is designed to be integrated into a zero liquid discharge (ZLD) process.

The project has a total duration of four years (July 2013 - June 2017), two of which focus on the demonstration of the technology proposed by means of a pilot plant installed in the Almería desalination plant. During the pilot stage, not only



Figura 2a). Planta piloto de EDM. | *Figure 2a). EDM pilot plant.*



Figura 2b). Planta piloto de ZLD. | *Figure 2b). ZLD pilot plant.*

Resultados del proyecto

La primera fase del proyecto ha consistido en evaluar a escala laboratorio el proceso EDM-ZLD con el fin de definir las condiciones de operación del proceso y diseñar la planta piloto. Al inicio del proyecto se han caracterizado varias salmueras procedentes de diferentes plantas desalinizadoras tanto de agua salobre como de agua de mar. El estudio muestra diferencias en la composición de las salmueras, especialmente en el caso del agua salobre. Estas diferencias en la composición influenciarán en la eficacia tanto de la etapa EDM como la de recuperación de compuestos (ZLD). En este sentido, se ha diseñado una planta piloto versátil capaz de adaptarse a la variabilidad composicional de las salmueras.

En el caso de EDM, Fujifilm ha desarrollado nuevas membranas de intercambio iónico diseñadas específicamente para su aplicación en el tratamiento de corrientes altamente salinas. Las membranas han sido caracterizadas y mediante experimentos a escala laboratorio han sido testadas para establecer las mejores condiciones de operación y diseñar la planta piloto de EDM.

Paralelamente, se han evaluado diferentes rutas de recuperación de compuestos a partir de las dos corrientes que se obtienen mediante EDM. Esta etapa es altamente dependiente de la composición de la salmuera, por lo que se han evaluado diferentes escenarios de forma teórica mediante el uso de software de especiación química (PHREEQC, OLI) y, a continuación, una vez identificado el escenario óptimo se ha evaluado experimentalmente a escala laboratorio para validar las simulaciones.

Para simular las diferentes rutas de forma adecuada es imprescindible tener en cuenta la complejidad de las salmueras. Éstas presentan un elevado contenido en sólidos disueltos, que implican interacciones complejas entre los iones presentes en la disolución y por lo tanto un comportamiento notablemente diferente de las soluciones ideales. Con el fin de ajustar al máximo los resultados teóricos para reflejar el proceso real, en las simulaciones se ha utilizado la base de datos Pitzer. El modelo de Pitzer es ampliamente utilizado para evaluar aguas de elevada salinidad que se encuentren en el rango de aplicación de la teoría de Debye-Hückel.

El estudio teórico, combinado con experimentos de laboratorio, ha permitido definir la mejor ruta de recuperación de compuestos para diferentes tipos de salmueras. En estos momentos el proyecto se encuentra en fase de pilotaje. Se han instalado las plantas piloto en la desalinizadora de Almería (Figura 1) y en breve se iniciará su operación, que se prevé que durará unos 18 meses. A lo largo de estos meses se aplicarán herramientas de análisis de ciclo de vida (ACV) y ciclo de costes (ACC) con el fin de evaluar los beneficios ambientales del proceso y la viabilidad económica para su implementación.

Agradecimientos

El equipo investigador agradece al instrumento LIFE por co-financiar parte de este proyecto LIFE 12 ENV/ES/000901ZELDA.



will the process for treating brine be evaluated at that particular desalination plant, but samples of brines from brackish water desalination, such as those from the El Atabal plant, will also be evaluated.

Project results

The first stage of the project consisted of evaluating the EDM-ZLD process at laboratory scale in order to define the operating conditions of the process and design the pilot plant. At the beginning of the project, different brines from different seawater and brackish water desalination plants were characterised. This study showed differences in the composition of the brines, particularly in the case of brackish water. These compositional differences influenced the effectiveness of both the EDM stage and the valuable compounds recovery (ZLD) stage. In this respect, a versatile pilot plant capable of adapting to the compositional variability of the brines was designed.

In the case of EDM, Fujifilm has developed new ionic exchange membranes specifically designed for the treatment of highly saline solutions. The membranes have been characterised and tested experimentally at laboratory scale to establish the best operating conditions and design the pilot EDM plant.

In parallel, different routes were evaluated for the recovery of compounds from the two streams obtained by EDM. This stage is highly dependent on the composition of the brine and, for this reason, different scenarios were evaluated theoretically through the use of chemical speciation software (PHREEQC, OLI). Once the optimal scenario was identified, it was evaluated experimentally at laboratory scale in order to validate the simulations.

In order to simulate the different routes appropriately, it is vital to take the complexity of the brines into account. These present a high dissolved solids content, which implies complex interactions between the ions in the solutions and, therefore, behaviour significantly different to that of the ideal solutions. In order to adjust the theoretical results to the maximum so that they reflect the real process, the Pitzer data base was used in the simulations. The Pitzer model is widely used to evaluate water with high salinity that is within the range of application of the Debye-Hückel theory.

The theoretical study, combined with laboratory experiments, has enabled the definition of the optimum compounds recovery route for different types of brines. The project is currently at the pilot stage. The pilot plants have been installed at the Almería desalination plant (Figure 1) and will shortly go into operation for an envisaged period of around 18 months. Throughout this period, lifecycle analysis (LCA) and lifecycle cost analysis (LCCA) will be carried out in order to assess the environmental benefits of the process and the economic feasibility of its implementation.

Acknowledgements

The research team wishes to express its gratitude to the LIFE programme for co-funding part of this LIFE 12 ENV/ES/000901ZELDA project.

Sandra Meca, Xavier Martínez
Fundació CTM Centre Tecnològic.