

Doctorado en Electroquímica. Ciencia y Tecnología.

Tratamiento del agua de rechazo procedente de una Planta EDR mediante procesos electroquímicos.

Ignacio Sanjuán Moltó



Directores: Dr. Vicente Montiel Leguey
Dr. Eduardo Expósito Rodríguez

Alicante, Julio de 2016



Introducción

CANTIDAD DE AGUA A NIVEL MUNDIAL



Disminuye debido
al cambio climático
y a un consumo
insostenible

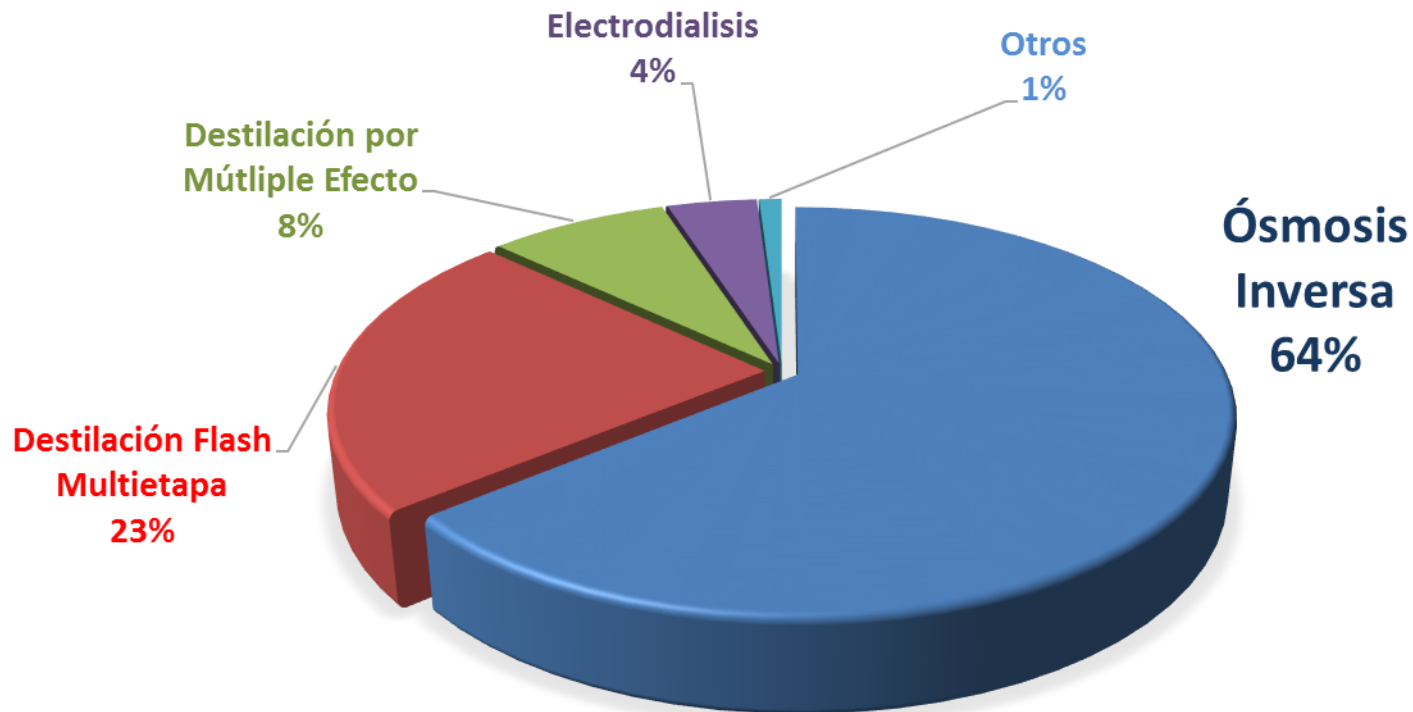
Objetivos de la Comunidad Científica:

- Encontrar y desarrollar tecnologías que nos permitan aprovechar mejor los recursos naturales.
- Encontrar nuevas fuentes no convencionales.

Introducción

En este sentido, la desalinización de aguas salobres o agua marina puede ser una de las claves para resolver el problema del agua.

TECNOLOGÍAS PARA LA DESALINIZACIÓN



Referencia:

F.A. AlMarzooqi, A.A. Al Ghaferi, I. Saadat, N. Hilal, Desalination 342 (2014) 3.

Caracterización fisicoquímica de las aguas de rechazo a tratar, procedentes la planta EDR de agua salobre. Datos proporcionados por la empresa Aguas de Valencia.

Bicarbonatos	1100ppm
Cloruros	529ppm
Nitratos	400ppm
Sulfatos	790 ppm
Conductividad a 20°C	3500 microScm ⁻¹
Hierro total	69ppb
Dureza	2948 ppm CaCO ₃
Sodio disuelto	49 ppm
pH	7.1

Objetivos:

- *Aumentar el porcentaje de agua recuperada por la planta EDR.*
- *Devolver de forma parcial o total el rechazo final generado a cabecera de planta para que vuelva a ser tratado.*
- *Transformar los nitratos a N₂ gaseoso que es una especie no contaminante.*

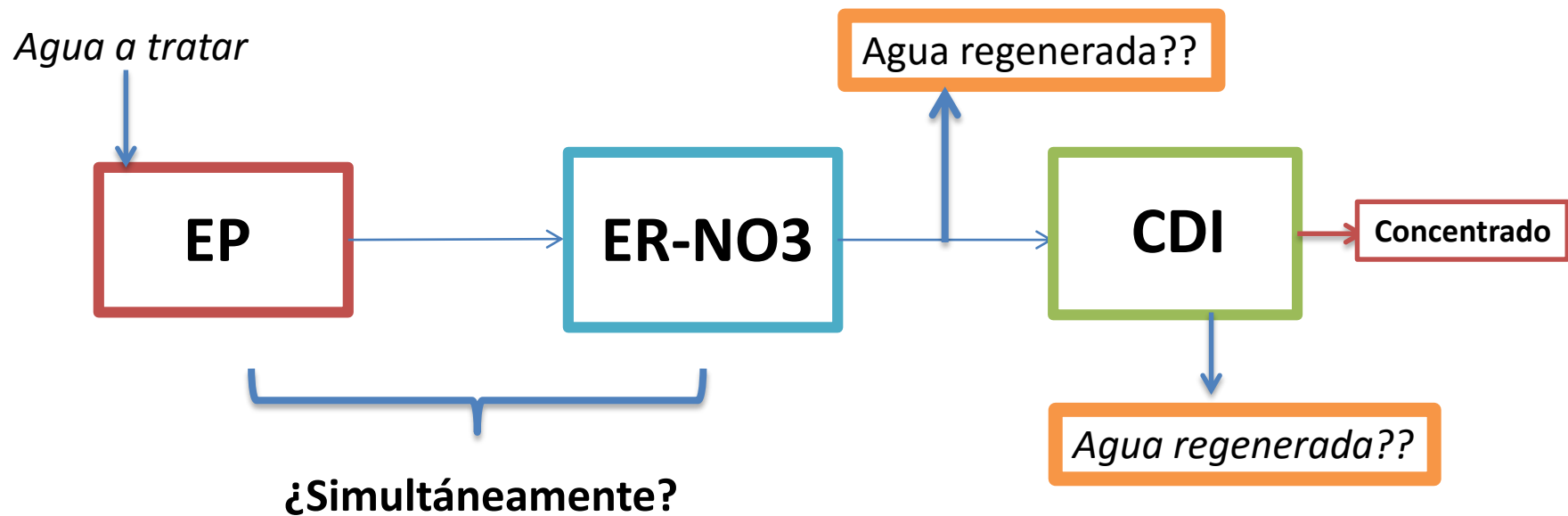
Problema:

- Alta conc. de NO₃⁻, HCO₃⁻, Ca²⁺ y Mg²⁺.
- No pueden ser tratadas por ósmosis inversa o electrodiálisis.

Alternativa: técnicas electroquímicas.
No contiene materia orgánica.

Técnicas electroquímicas propuestas para la resolución de la problemática:

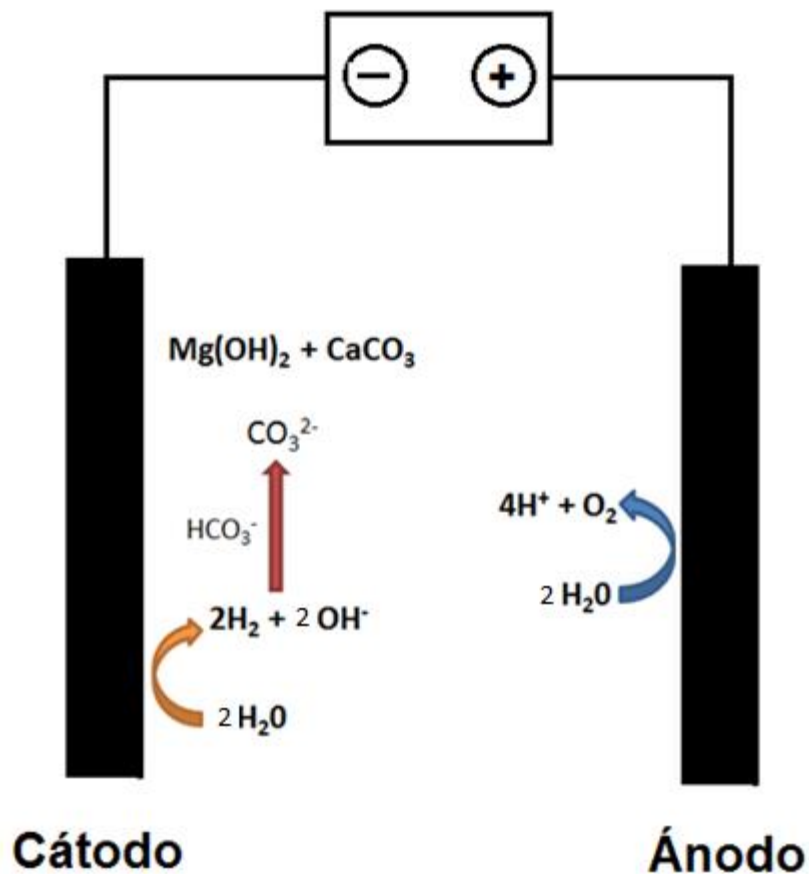
- Alcalinización electroquímica seguida de precipitación-sedimentación (EP).
 - Electroreducción de NO_3^- a N_2 (ER- NO_3).
 - Desionización capacitiva (CDI).
- ☐ Tratamiento único o mediante las tres técnicas aplicadas secuencialmente.
 - ☐ Escalado:
 - 1: Las 3 técnicas a nivel laboratorio.
 - 2: Escala pre-planta piloto.
 - 3: Escala planta piloto.



Ventaja de aplicar EP en primer lugar:

- Una de las reacciones que compite con la reducción de nitratos es la evolución de hidrógeno; lo cual genera un aumento de pH y, por tanto, la precipitación de CaCO_3 .

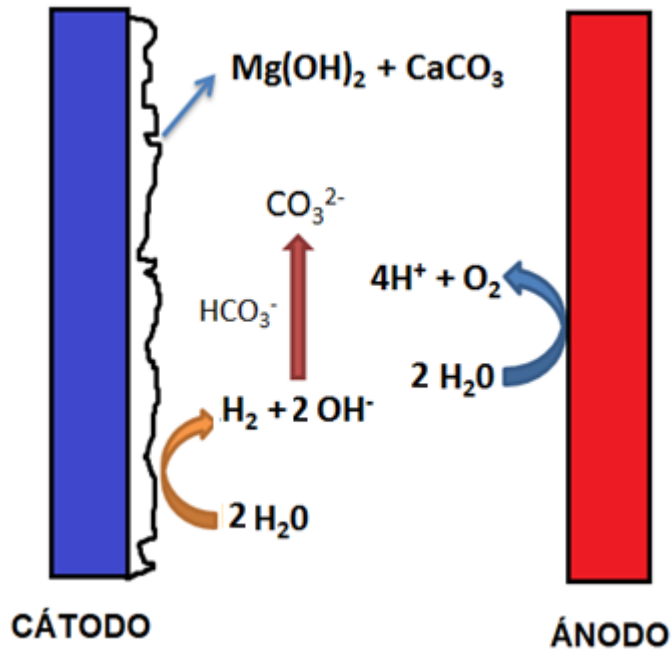
Alcalinización electroquímica seguida de precipitación-sedimentación (EP)



- Electrólisis del agua.
- Se forman $\text{OH}^- \rightarrow$ Aumento del pH.
- $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
- Precipitan sales insolubles de Ca y Mg reduciendo la dureza del agua.

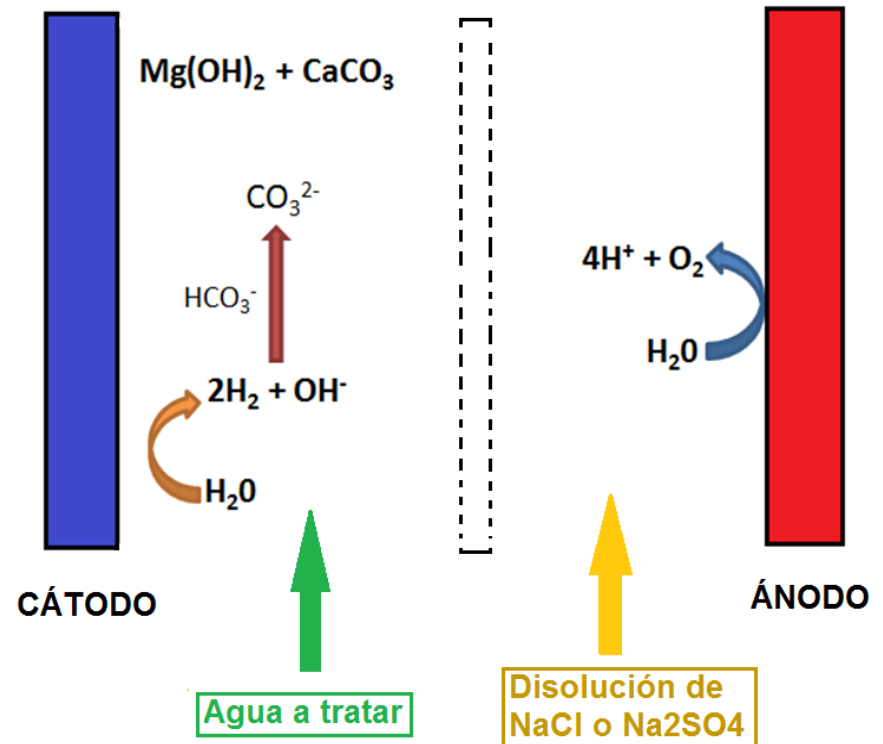
Dos vías de trabajo:

Sin separación de compartimentos



- Formación del precipitado sobre el cátodo. Finalmente se acaba bloqueando.

Con separación de compartimentos

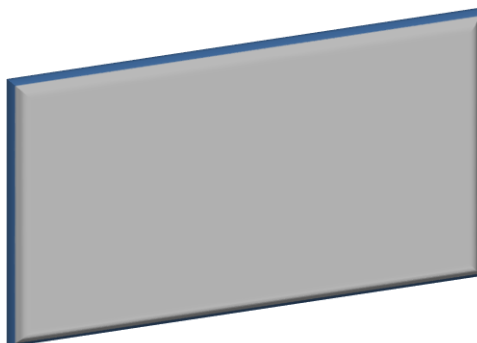


- Mayor eficiencia. La precipitación no solo ocurre sobre el electrodo, si no también en el seno de la disolución.

Materiales utilizados como cátodo:

- Platino, Níquel, materiales carbonosos y acero inoxidable.
- El **acero inoxidable** es el material que mejor relación eficiencia-precio.

Placas bidimensionales:



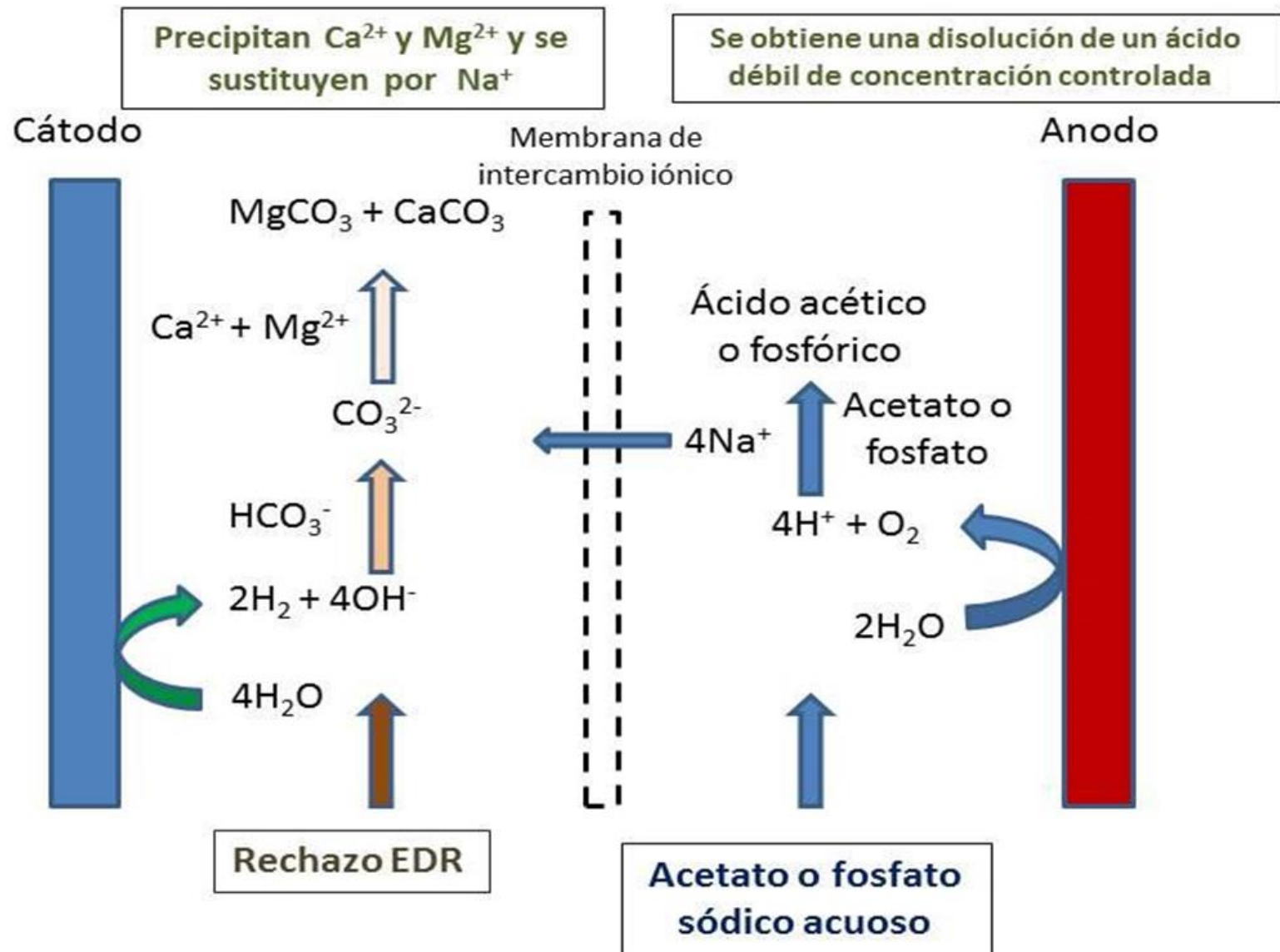
Problema: baja área efectiva.

Materiales utilizados como ánodo: ánodo dimensionalmente estable DSA-O₂.

Favorecemos la reacción en el ánodo.

Referencias:

1. Hasson, D., G. Sidorenko, and R. Semiat, Desalination and Water Treatment, 2011. **31**(1-3): p. 35-41.
2. Gabrielli, C., et al., Desalination, 2006. **201**(1-3): p. 150-163.
3. Hasson, D., et al., Desalination, 2008. **230**(1-3): p. 329-342.



Estructura de cartucho contenido en carcasa

Similar al filtro de cartucho convencional.

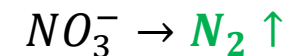
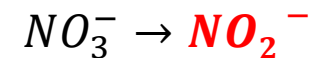
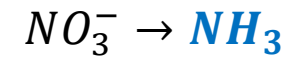
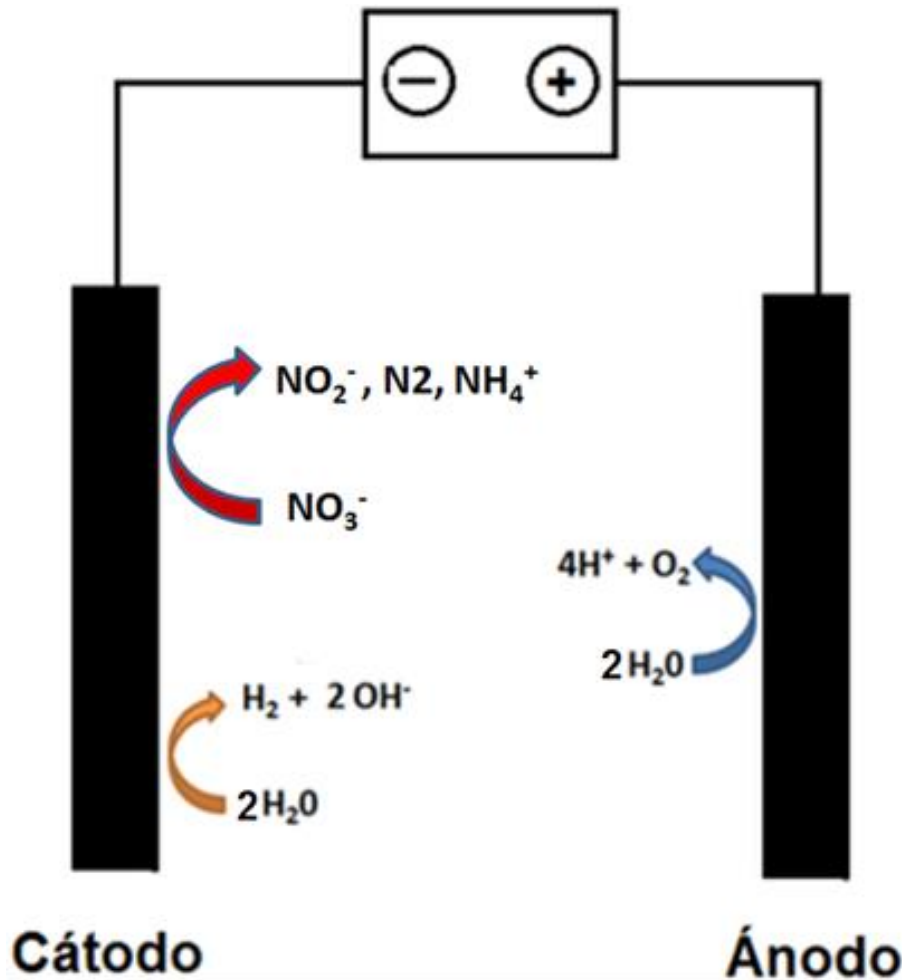
Geometría cilíndrica con separación de compartimentos. No hay trabajos que hayan utilizado un reactor con estas características.

Este diseño de reactor presenta una serie de ventajas:

- ✓ Posibilidad de utilizar **electrodos tridimensionales. Lana de acero inoxidable.**
- ✓ **Reactor fácilmente desmontable.** El cartucho que contiene los electrodos puede ser reemplazado y sustituido muy Limpieza sencilla fuera del reactor.
- ✓ Permite recoger y **recuperar el hidrógeno** generado.
- ✓ Es **fácilmente escalable.**



Electroreducción de nitratos (ER-NO3)



Dependerá del material catódico:

- Eficiencia
- Selectividad

Materiales electrocatalíticos cátodo

- **Alta conversión y alta selectividad a N_2 :**

- ❖ Metales nobles (Ru, Ir, Pd, Pd)
- ❖ Aleaciones bi o trimetálicas (Pt/Cu, Pd/Sn, Pt/Pd/Ge...)
- ❖ Nanopartículas (Pt, Pd).
- ❖ **Estaño:** a potenciales muy negativos. Alto consumo energético.

Muy estudiados a escala laboratorio.

No rentable para aplicaciones prácticas.

- **Alta conversión y selectividad a amoníaco:**

- ❖ Cu, Ni/Cu, Fe (Medio básico), Rh (medio básico).

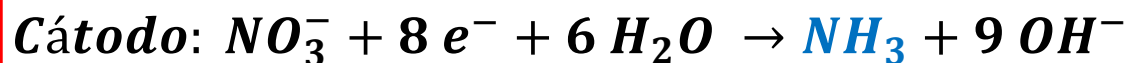
No interesa obtener amonio como producto.

No obstante, hay soluciones a este problema.

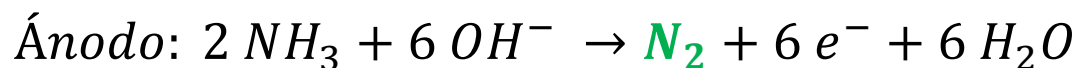
Referencias:

Koper, Energy Environ. Sci., 2012, 5, 9726.

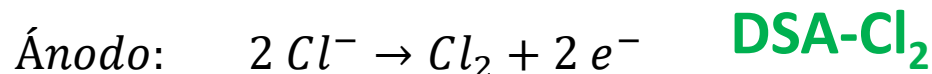
Pulkka, Separation and Purification Technology 132 (2014) 252–271



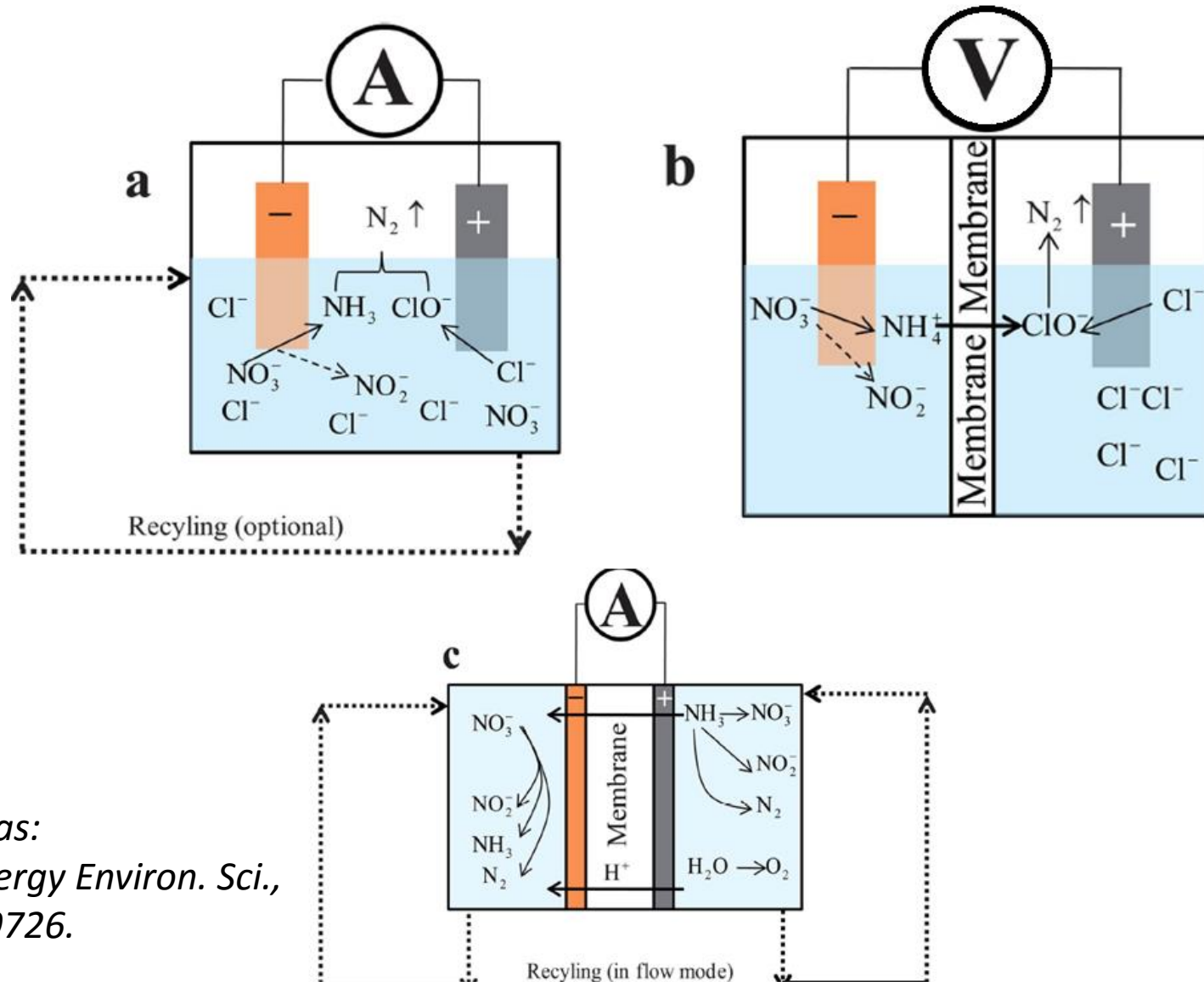
- Electrólisis pareada:



- Con oxidación de NH_3 indirecta:



Reactores:



Referencias:

Koper, *Energy Environ. Sci.*,
2012, 5, 9726.

Propuesta de trabajo:

- ✓ **Probar nuevos materiales electrocatalíticos que sean económicos y presenten buena eficiencia y selectividad hacia la formación de N gas.**

Aleaciones de metales como Cu/Fe, Cu/Sn, Sn/Bi, etc. Probar distintas composiciones.

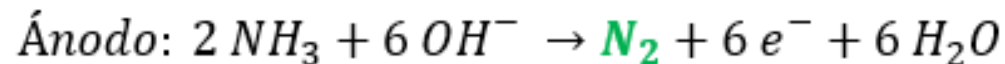
Diseñar nuevos electrocatalizadores combinando pequeñas partículas de catalizadores activos sobre las estructuras de electrodos macizos. (*Lana de cobre con partículas de estaño*).

- ✓ **Estudiar las distintas configuraciones del reactor.**
- ✓ **Optimizar condiciones:** composición, temperatura, pH, densidad de corriente.
- ✓ Estudiar y optimizar a nivel de implantación industrial la tecnología electroquímica.

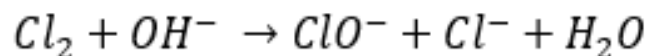
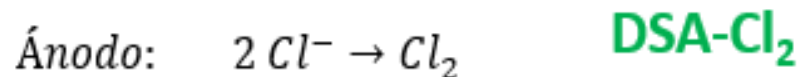
✓ Evaluar la selectividad a tiempos largos.

✓ Probar distintos materiales anódicos.

- Electrólisis pareada:

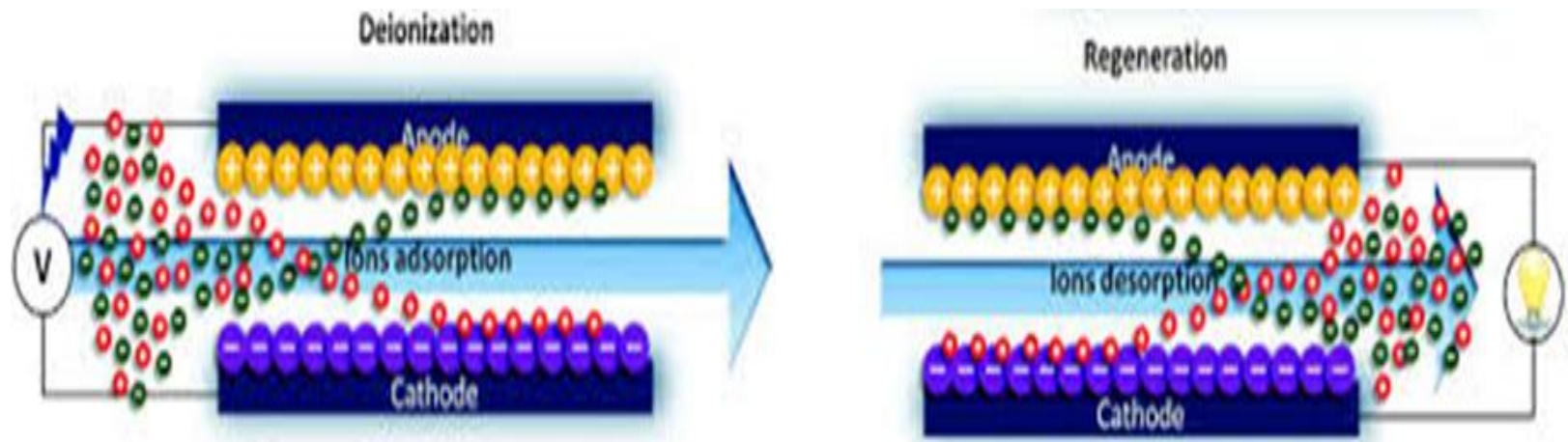


- Con oxidación de NH₃ indirecta:



✓ Se puede evaluar el llevar a cabo los procesos de EP y ER-NO3 simultáneamente.

Desionización capacitiva



Se han llevado a cabo algunos estudios para aguas salobres donde se demuestra que esta técnica presenta un coste económico menor que el de la ósmosis inversa: $0,11\$/\text{m}^3$ frente a $0,35\$/\text{m}^3$ para concentraciones salinas no muy altas.

Referencia:

F.A. AlMarzooqi, A.A. Al Ghaferi, I. Saadat, N. Hilal, Desalination 342 (2014) 3.

Materiales electródicos:

Se requieren materiales con un área efectiva alta.

- Materiales de carbon porosos:

- ❖ *Carbones activados (AC)*

- ❖ *(Nano)esferas de carbono (CS)*

- ❖ *Carbones mesoporosos (MC)*

- ❖ *Carbono derivados de carburos (CDC).*

- ❖ *Nanotubos de carbono (CNT)*

- ❖ *Aerogeles de carbono (CA)*

- ❖ *Nanofibras de carbono (CNF)*

- Composites materiales carbonosos + nanopartículas de TiO_2 , Sílice o MnO_2 .

- Grafeno → *Interesante. Pero con coste de preparación alto.*

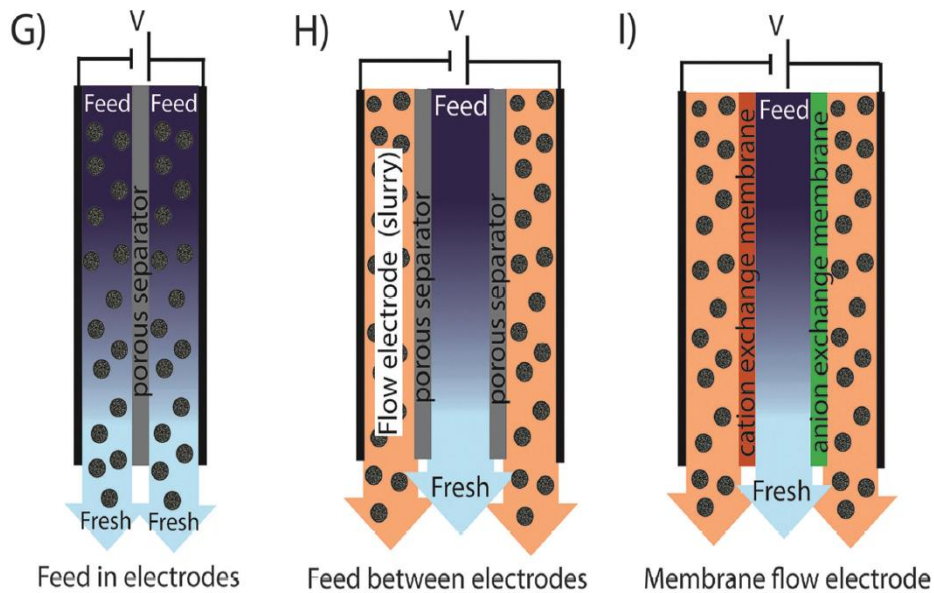
- La mayoría de las publicaciones se centran en la síntesis de distintos materiales carbonosos con el fin de encontrar electrodos con gran capacidad de adsorción. Se han probado muchos tipos de materiales carbonosos a escala laboratorio. La mayoría de ellos presentan síntesis caras y poca escalabilidad.
- Los trabajos a escala piloto y semi-piloto son escasos.

Propuesta de trabajo:

- Probar nuevos materiales de carbón de síntesis económica con el objetivo de encontrar electrodos de gran capacidad de adsorción y fácil escalabilidad.
- Evaluar la estabilidad de los electrodos a tiempos largos.
- Probar las distintas configuraciones del reactor para evaluar la más adecuada en términos de efectividad-coste.

En la última fase del estudio se plantea un escalado del sistema a escala Piloto Preindustrial.

Flow electrode architectures

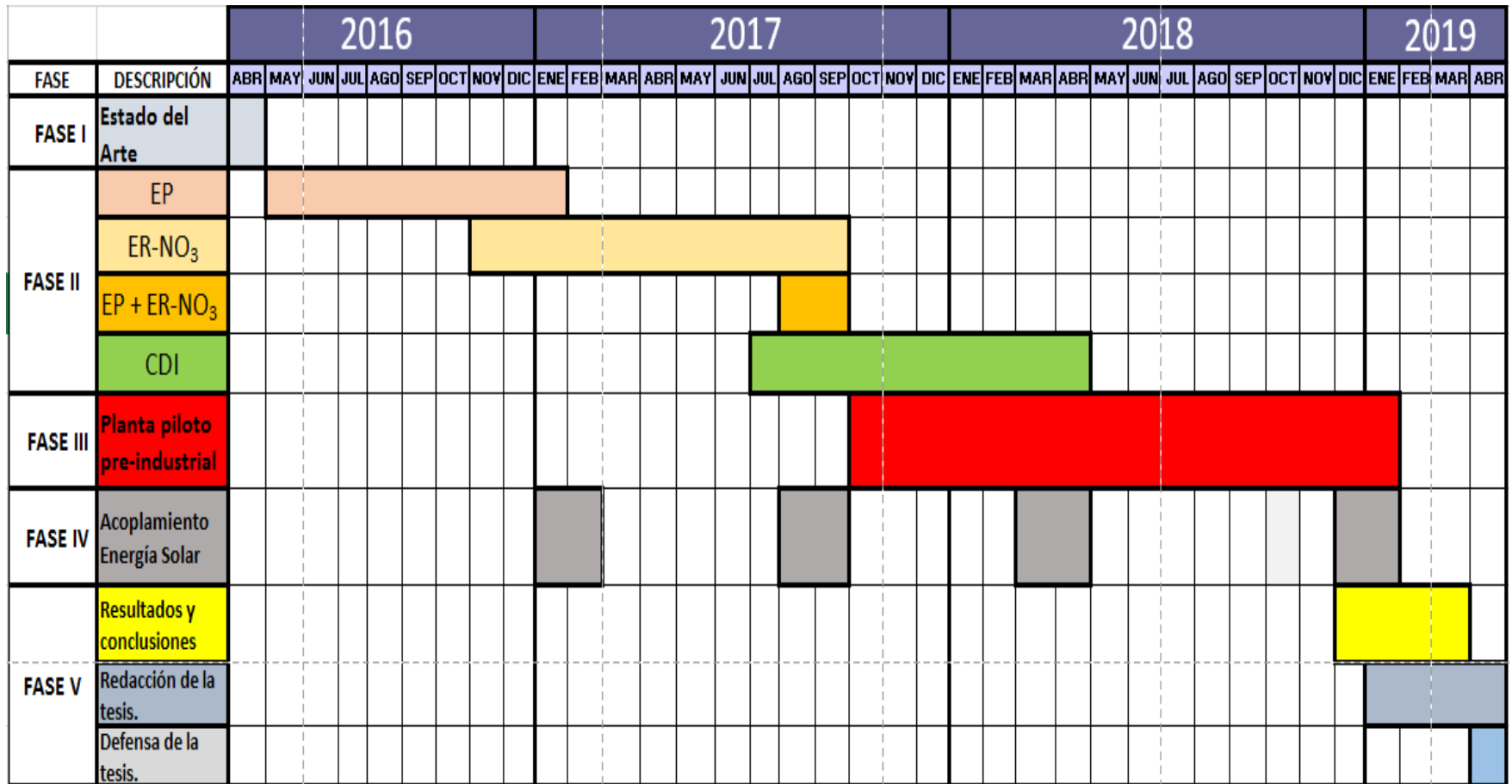


Electrodos carbonosos de flujo o electrodos de carbón en polvo.

El proceso de descarga se puede llevar a cabo fuera de la celda, por lo que el agua puede ser continuamente desalada.

Este tipo de arquitecturas está totalmente en sus inicios y necesita un mayor desarrollo.

CRONOGRAMA



Agradecimientos

- Grupo de Electroquímica Aplicada y Electrocátalisis de la Universidad de Alicante.



- Empresa Aguas de Valencia S.A.



