



UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular

Tratamiento Integrado y Valorización de Concentrados Salobres de Ósmosis Inversa

Integrated Treatment and Valorization of Reverse Osmosis Saline Concentrates

Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al título de:
Doctora por la Universidad de Cantabria

Programa Oficial de Doctorado en Ingeniería Química y de Procesos
(BOE núm. 36, de 10 de febrero de 2010. RUCT: 5311209)
con Mención hacia la Excelencia
(BOE núm. 253, de 20 de octubre de 2011. Referencia: MEE2011-0031)

Antía Pérez González

Directoras de Tesis:

Prof. Dra. Inmaculada Ortiz Uribe

Prof. Dra. Ane Urtiaga Mendía

Santander, 2014

La tesis doctoral se presenta como un resumen de trabajos previamente publicados en revistas científicas incluidas en el *Journal of Citation Reports-Science Edition (JCR)*, cumpliendo con la normativa existente en la Universidad de Cantabria y en el Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular referente a la elaboración de tesis doctorales por compendio de artículos. Durante la realización de la tesis doctoral se ha llevado a cabo una estancia predoctoral de tres meses de duración (agosto-noviembre 2014) en el *Environmental and Chemical Engineering Research Group* de la Universidad de Oulu (Finlandia), bajo la supervisión de la Prof. Dra. Riitta Keiski.

A continuación se listan las publicaciones que forman parte de la presente tesis:

1. **Pérez-González, A.**, Urutiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I. *State of the Art and Review on the Treatment Technologies of Water Reverse Osmosis Concentrates*. Water Research, 46 **(2012)** 267-283. (JCR, Impact Factor (2013): 5,323; número de veces citado: 59).
2. Ibáñez, R., **Pérez-González, A.**, Gómez, P., Urutiaga, A.M., Ortiz, I. *Acid and base recovery from softened reverse osmosis (RO) brines. Experimental assessment using model concentrates*. Desalination, 309 **(2013)** 165-170. (JCR, Impact factor(2013): 3,960; número de veces citado: 11).
3. **Pérez-González, A.**, Ibáñez, R., Gómez, P., Urutiaga, A.M., Ortiz, I., Irabien, J.A. *Recovery of desalination brines. Separation of calcium, magnesium and sulfate as a pre-treatment step*. Desalination and Water Treatment **(2014)** DOI: 10.1080/19443994.2014.973454 (JCR, Impact factor (2013): 0,988)
4. **Pérez-González, A.**, Ibáñez, R., Gómez, P., Urutiaga, A.M., Ortiz, I., Irabien, J.A. *Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent anions in desalination brines*. Journal of Membrane Science, 473 **(2015)** 16-27. (JCR, Impact factor (2013): 4,908).

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (actualmente Ministerio de Economía y Competitividad) de España a través de los proyectos CTM2008-00690 “Investigación y Desarrollo de Separaciones Reactivas. Contribución al Desarrollo Tecnológico Sostenible”, CTM2006-00317 “Sostenibilidad de la Producción: Intensificación e Integración de Procesos en la Industria Química y Transformadora”, ENE2010-15585 “Procesos de Separación con Membranas Aplicados a la Valorización Energética de Gases Residuales de la Industria de Proceso: Recuperación de Hidrógeno y de Monóxido de Carbono” y por la Universidad de Cantabria a través del proyecto “Investigación en Tecnologías Avanzadas para el Tratamiento de Contaminantes Emergentes en el Agua”. Durante el desarrollo de la presente doctoral se ha colaborado con el proyecto CTM2011-23912 “Mejoras Técnicas y Energéticas en la Tecnología EDBM. Recuperación de Ácidos y Bases de Concentrados de OI”

Durante la ejecución del presente trabajo, su autora, Antía Pérez González, ha participado en el proyecto New Indigo ERA-NET NPP2 Project: “Green Technologies for Sustainable Water Purification and Reuse” (GREENTECH) desarrollado en colaboración con el Institute of Chemical Technology de Mumbai (India), la Universidad de Oulu (Finlandia) y la Universidad de Cantabria. En el marco de este proyecto ha realizado una estancia predoctoral de tres meses en el Environmental and Chemical Engineering Research Group, bajo la supervisión de la Prof. Dra. Riita Keiski.

Mi más sincero agradecimiento hacia dichas instituciones.

A mis Tatís

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a mis directoras de tesis, Prof. Dra. Inmaculada Ortiz y Prof. Dra. Ane Urtiaga, por la confianza depositada en mí y por el asesoramiento brindado durante el desarrollo de esta tesis. Gracias por compartir conmigo vuestras ideas y consejos, por enseñarme que con la dedicación suficiente no existen objetivos inalcanzables. Asimismo, quiero agradecer la estrecha colaboración de la Dra. Raquel Ibañez y su apoyo en todo momento. Al Prof. Dr. Ángel Irabien y al Dr. Pedro Gómez, gracias por su colaboración en las publicaciones que conforman esta tesis doctoral y por ayudarme siempre que lo he necesitado.

También quiero agradecer al resto de profesores y personal técnico y de administración del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular por vuestra ayuda a lo largo de estos años.

I am very grateful to Prof. Dr. Riita Keiski and all the staff and researchers of the Environmental and Chemical Engineering Research Group at the University of Oulu (Finland). Thank you for your warm welcome and for helping me every time I needed. Kiitos paljon!

A todos mis compañer@s del departamento, por la sonrisa que siempre acompaña al: “buenos días” y las palabras de ánimo que ayudan a superar los días malos. 452, 453A, 530, 3-35G y 3-35H... no son sólo números para mí, son buenos recuerdos. Gracias a tod@s. Es un placer trabajar con gente como vosotr@s!!!

A mis Pacharitas, mis Niñucas y a los niños de Santiago. Han pasado y seguirán pasando los años y seguís y seguiréis ahí, siendo siempre mis niñ@s. A la Peña Piriñaca, a los Buhardilleros vividores, al Club de la Copa Balón, a LBC, a los Chicos del Foulard...un partido, un concierto, unas copas...con vosotros siempre saben mejor.

A mis toxiños, Rafa y Javi, por ayudarme a encontrar el camino siempre que mi brújula pierde el norte.

A las familias Alonso-Diego-Solana-Saro-Montaña, Pérez-García, Díaz-Gómez, Caviedes-Miguéns, Sayili-Díaz, Arruti-Gutiérrez, Miñambres-Rodríguez y Muñoz-Soler por adoptarme en régimen de custodia compartida durante estos cuatro años. Hacéis que en Cantabria me sienta como en casa.

Y por supuesto a mi familia. A mis padres, no encuentro palabras suficientes para agradecer todo vuestro cariño y apoyo. Este trabajo es vuestro. Gracias por haberme hecho como soy. A mi abuela Rita, por ayudarme y apoyarme siempre. A mis tíos Rosa y Alberto y a Irene, porque aunque no somos muchos somos muy buenos, y siempre estamos ahí. Me siento muy afortunada de teneros. Y muy afortunada también de haber tenido a los que ya no están. Porque donde quiera que estén, están conmigo.

Graciñas!!

**O verdadeiro heroísmo consiste en trocar os
anceios en realidade e as ideas en feitos**

*El verdadero heroísmo está en transformar los
deseos en realidades y las ideas en hechos*

Sempre en Galiza



CASCELAO

ÍNDICE

RESUMEN/ABSTRACT	1
-------------------------------	----------

1 PLANTEAMIENTO	5
------------------------------	----------

1.1 Panorama global de la desalinización.	5
--	---

1.2 Desalinización por ósmosis inversa (OI). Características e inconvenientes.	10
---	----

1.3 Generación de concentrados: Problemática asociada a las actuales opciones de gestión.	12
--	----

1.4 Caracterización de concentrados según su origen. Opciones de tratamiento.	17
--	----

1.5 Objetivos y estructura de la tesis.	33
--	----

1.6 Referencias.	36
-----------------------	----

2 DESARROLLO.....	53
--------------------------	-----------

2.1 Recuperación de compuestos valorizables a partir de concentrados de OI.	53
--	----

2.2 Viabilidad de la aplicación de Electrodialisis con Membranas Bipolares (EDBM) a concentrados de OI para la obtención de ácidos y bases.	58
--	----

2.3 Acondicionamiento de concentrados de OI previo a la EDBM.	65
--	----

2.3.1 Intercambio iónico.....	67
-------------------------------	----

2.3.2 Nanofiltración (NF)	76
---------------------------------	----

2.4 Referencias.	100
-----------------------	-----

3 CONCLUSIONES/ CONCLUSIONS	115
--	------------

3.1 Conclusiones.	115
------------------------	-----

3.2 Progreso de la investigación y retos futuros.	119
--	-----

3.1 Conclusions.	120
-----------------------	-----

3.2 On-going research and future challenges.	123
---	-----

4 ARTÍCULOS CIENTÍFICOS/ SCIENTIFIC ARTICLES... 125

4.1 Pérez-González, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I. *State of the Art and Review on the Treatment Technologies of Water Reverse Osmosis Concentrates*. Water Research, 46 (2012) 267-283. _____ **127**

4.2 Ibáñez, R., Pérez-González, A., Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. *Acid and base recovery from softened reverse osmosis (RO) brines. Experimental assessment using model concentrates*. Desalination, 309 (2013) 165-170. _____ **147**

4.3 Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I., Irabien, J.A. *Recovery of desalination brines. Separation of calcium, magnesium and sulfate as a pre-treatment step*. Desalination and Water Treatment (2014) _____ **155**

4.4 Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I., Irabien, J.A. *Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent anions in desalination brines*. Journal of Membrane Science, 473 (2015) 16-27. _____ **167**

Anexo I: DIFUSIÓN DE RESULTADOS 181

Propiedad intelectual e industrial _____ **182**

Otros artículos científicos _____ **182**

Contribuciones a Congresos _____ **183**

RESUMEN

La creciente demanda de agua de consumo es parcialmente satisfecha por las plantas de desalinización que utilizan tecnologías de membranas de forma creciente, destacando entre ellas la ósmosis inversa (OI). El rendimiento de las unidades de OI en la obtención del agua desalada oscila entre 35% y 85% (en función de la salinidad del agua de partida) y como resultado se genera un volumen de concentrados entre 15% y 65% del caudal de agua alimentada, en el que están contenidos los compuestos retenidos. La opción mayoritariamente utilizada en la gestión de estos concentrados es su vertido directo, o tras dilución, al mar o aguas superficiales constituyendo una seria amenaza para los ecosistemas receptores. Sin embargo es conveniente tener en cuenta que los concentrados, también llamados salmueras, son una fuente de compuestos orgánicos e inorgánicos que pueden ser recuperados aplicando la estrategia adecuada.

Esta tesis profundiza en la recuperación de materiales a partir de los concentrados generados en procesos de desalinización por OI. Tras realizar una profunda revisión bibliográfica acerca de las tecnologías de tratamiento aplicables a concentrados de OI, se plantea un proceso de recuperación que contempla la obtención de HCl y NaOH como productos finales mediante la aplicación de la tecnología de electrodiálisis con membranas bipolares (EDBM). La aplicación de este proceso a concentrados reales procedentes de procesos de desalinización requiere un acondicionamiento previo de las salmueras. Por ello se estudian diversas opciones de pretratamiento como son el intercambio iónico y la nanofiltración. La tesis contribuye de forma especial al diseño de la separación de iones de distinta valencia (sulfato y cloruro) mediante la tecnología de nanofiltración.

ABSTRACT

The growing demand for fresh water is partially satisfied by desalination plants that increasingly use membrane technologies and among them reverse osmosis (RO) to produce purified water. The performance of RO units varies from 35% to 85% (according to the salinity of the inlet water) and huge volumes of concentrates, from 15% to 65% of the feed flowrate, are generated containing all the retained compounds. RO concentrates are commonly directly discharged or diluted and then discharged to water bodies and constitute a potentially serious threat to receiving ecosystems. However, it has to be noticed that these concentrates, also called brines, are a source of inorganic and organic compounds that can be recovered under the application of appropriate strategies.

This thesis proposes to develop further research about recovery of valuable compounds from reverse osmosis concentrates generated in desalination processes. After the revision of the state of the art about treatment technologies of RO concentrates reported in literature, a recovery process for obtaining HCl and NaOH through bipolar membrane electrodialysis (BMED) is proposed. The application of this process to real RO concentrates from desalination plants requires a previous stage of brines conditioning. Therefore, several pre-treatment options such as ion exchange and nanofiltration are studied. This thesis contributes particularly to the design of the separation of ions with different valence (sulfate and chloride) through nanofiltration.

1

PLANTEAMIENTO

1.1 Panorama global de la desalinización.

La escasez de agua potable constituye un problema a nivel global y se ha convertido en un reto crucial en el siglo XXI debido a la previsión de crecimiento de la población mundial en las próximas 5-6 décadas (*Jiang et al., 2014*). De acuerdo con las previsiones para 2025, dos tercios de la población mundial vivirá en regiones con escasez de agua (*Drioli y Macedonio, 2012*). Los únicos métodos para incrementar el suministro de agua más allá de la que está disponible a través del ciclo hidrológico son la desalinización y la reutilización de agua. La desalinización de agua de mar ofrece una alternativa que parece ser ilimitada: suministro constante de agua de alta calidad sin perjudicar las fuentes de agua dulce naturales. La desalinización de aguas salobres es también una opción para incrementar el suministro de agua de consumo en regiones interiores (*Elimelech y Phillip, 2011*).

Las tecnologías de membranas juegan un papel dominante en la desalinización de agua y en el tratamiento de aguas residuales. Según datos de la Asociación Mundial de Desalación (IDA), la capacidad de producción de todas las plantas de desalinización mundiales era alrededor de 44,1 millones de metros cúbicos por día (Mm^3/d) en el año 2007 (IDA, 2007). La capacidad de desalinización mundial ha crecido a un ratio medio de 12% por año en los últimos cinco años, y esta velocidad de crecimiento se prevé que vaya en aumento. En base al análisis desglosado por países que cuentan con proyectos de desalinización en desarrollo y datos oficiales de suministro de agua y demanda de las agencias mundiales, se espera que la capacidad global de desalinización instalada sea mayor de $98 \text{ Mm}^3/\text{d}$ en 2015 (GWI, 2007).

La desalinización de agua de mar representa el mayor porcentaje de la capacidad global de desalinización con un 59%, seguida de la desalinización de agua salobre que representa un 22%, agua de río con un 9% y agua residuales y agua pura con un 5% cada una (Figura 1.1). América del Norte es la única región donde la desalinización de agua salobre es el proceso dominante. La capacidad de producción es de aproximadamente $3 \text{ Mm}^3/\text{d}$, lo cual representa un tercio (36%) de la capacidad global de desalinización de agua salobre. El 21% de la producción de agua a partir de agua salobre tiene lugar en los países del Golfo ($1,7 \text{ Mm}^3/\text{d}$) y el 13% ($1,1 \text{ Mm}^3/\text{d}$) en el sur de Europa (Lattemann et al., 2010)

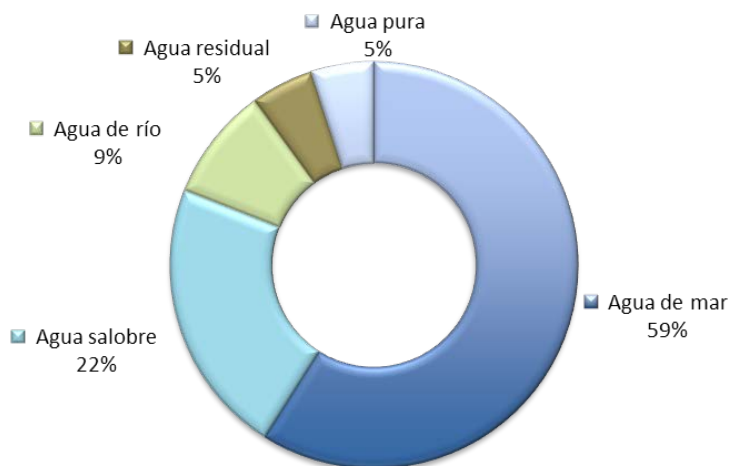


Figura 1.1. Distribución de la capacidad de desalinización global en función del tipo de agua desalinizada.

Los 10 países con mayor capacidad de desalinización de agua de mar están representados en la Figura 1.2. Tres áreas cerradas representan la mayor proporción de la capacidad global de desalinización de agua de mar: el Golfo Pérsico, el mar Rojo y el mar Mediterráneo (*Lattemann et al., 2010*). Los mercados en los que se espera ver el crecimiento más rápido en cuanto a capacidad de desalinización de agua de mar son Sudáfrica, Jordania, México, Libia, Chile, India y China. Se prevé que estos mercados dupliquen su capacidad de desalinización en los próximos cinco años (*IDA, 2013*). En España, la cantidad de agua de mar desalinizada se ha ido incrementando, especialmente en las áreas costeras mediterráneas. La irregularidad en los caudales de los ríos y la excesiva explotación y contaminación de las aguas subterráneas (por actividades agrícolas e intrusión de agua de mar) ha hecho necesaria la búsqueda de fuentes de agua alternativas (*Palomar y Losada, 2010*).

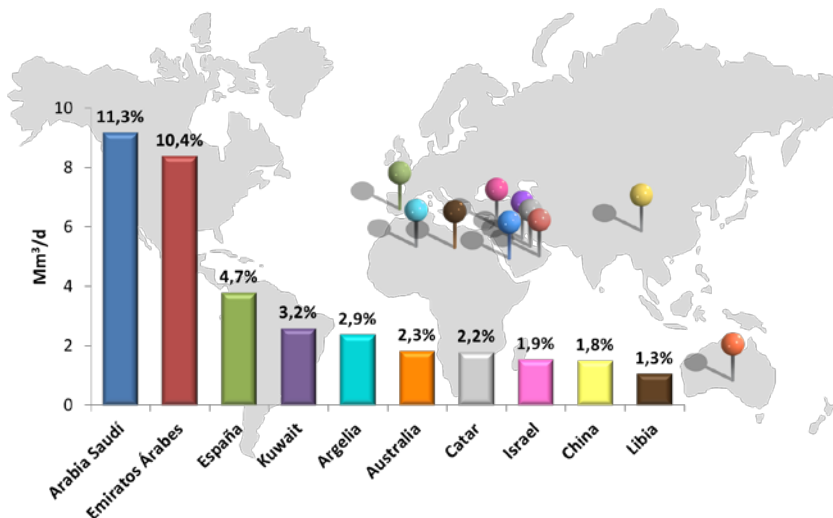


Figura 1.2. Ranking de los 10 países con mayor capacidad de desalinización de agua de mar. El gráfico de barras representa la capacidad de desalación por país en Mm^3/d . El porcentaje de desalinización representado en las barras se ha calculado respecto a la capacidad de desalinización mundial $80,9 \text{ Mm}^3/\text{d}$ en 2013 (IDA, 2013).

Una proporción cada vez mayor del crecimiento de la desalinización procede del sector industrial. Los procesos de producción utilizan agua como agente de limpieza, como disolvente o como parte del producto final, mientras que las unidades de proceso, tales como torres de refrigeración, calderas y unidades de tratamiento de aire, utilizan el agua para llevar a cabo la transmisión de calor, producción de vapor y para compensar la pérdida de agua debida a la evaporación. Teniendo en cuenta que el agua es vital para los procesos de manufactura y actividades industriales, su uso sostenible debe ser una prioridad para asegurar que la escasez de agua y el incremento en las tarifas de agua tengan efectos mínimos en la producción (Agana et al., 2013). Las aplicaciones industriales de la desalinización se incrementaron en $7,6 \text{ Mm}^3/\text{d}$ durante el período 2010-2013 comparado con los $5,9 \text{ Mm}^3/\text{d}$ durante el periodo 2006-2009 (IDA, 2013). La distribución de la capacidad de desalinización de acuerdo a la su aplicación industrial se describe en la Figura 1.3.

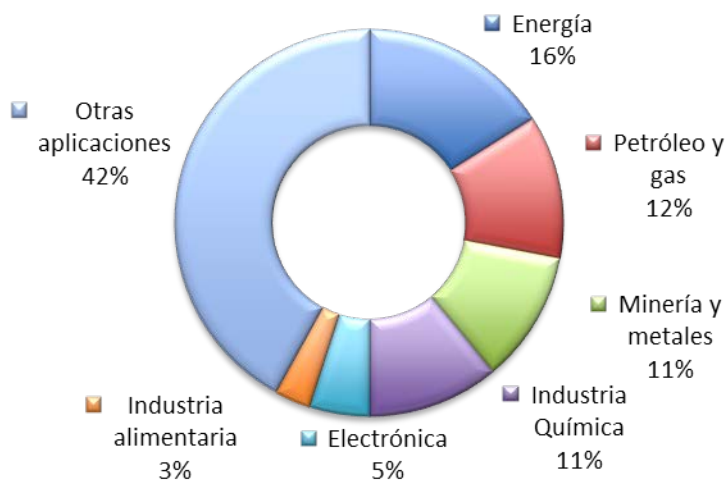


Figura 1.3. Distribución de la capacidad de desalinización según su aplicación industrial.

El desarrollo de la capacidad de desalinización con procesos térmicos y con membranas muestra que, en 1980, los métodos de destilación térmica suponían más del 75% de la capacidad instalada acumulada. Sin embargo, en los últimos 15 años la producción de agua desalinizada mediante ósmosis inversa ha crecido rápidamente, igualando en el año 2000 el ratio de producción de procesos térmicos (Figura 1.4). Desde el año 2009 aproximadamente, la tasa de crecimiento anual ha sido prácticamente lineal (*Likhachev y Li, 2013*). La gran mayoría de las plantas desalinizadoras construidas en las últimas dos décadas, así como las futuras instalaciones previstas se basan en la tecnología de ósmosis inversa (*Elimelech y Phillip, 2011*). La ósmosis inversa posee una superioridad inherente por suponer menor costo, simplicidad de procesos y ser más respetuosa con el medio ambiente (*Greenlee et al., 2009*).

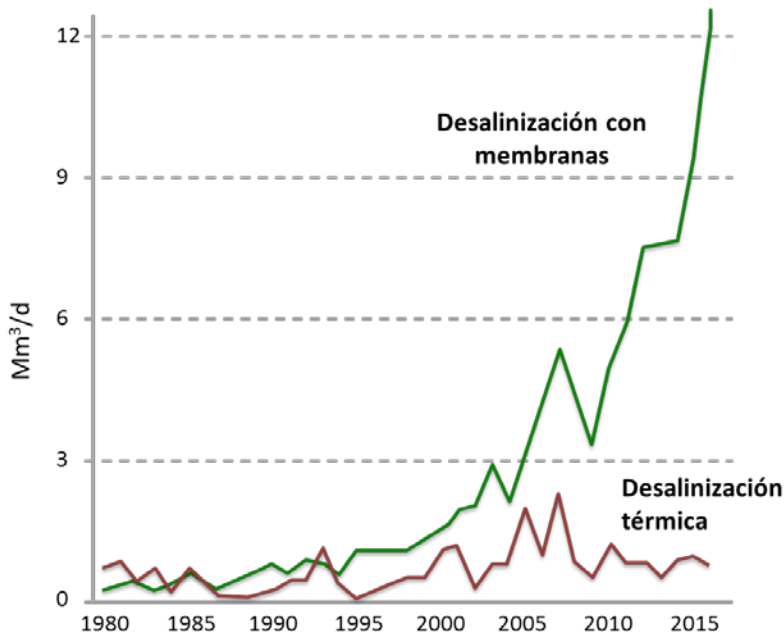


Figura 1.4. Capacidad de desalinización anual contratada: comparación desalinización térmica y desalinización con membranas. Fuente: DesalData-Desalination Markets 2010

1.2 Desalinización por ósmosis inversa (OI). Características e inconvenientes.

La ósmosis inversa es una tecnología de membrana ampliamente utilizada en la desalinización de agua, producción de agua potable y más recientemente en el tratamiento terciario de aguas residuales. Esta tecnología presenta las ventajas de las tecnologías de membranas tales como construcción modular y reducido tamaño, lo cual facilita su combinación con otros procesos de tratamiento (*Chelme-Ayala et al., 2009*). La OI emplea membranas semipermeables que permiten separar el agua a tratar en dos corrientes: permeado, que contiene el agua purificada que pasa a través de la membrana, y concentrado o salmuera, la corriente que contiene las sales y los compuestos retenidos. La fuerza impulsora del proceso es la

diferencia de presión aplicada en el lado de alimentación para forzar el agua a permear a través de la membrana. Esta presión debe ser superior a la presión osmótica existente en la alimentación. Las presiones de operación para desalinización de agua de mar oscilan entre 55 y 68 bares. Para desalinización de aguas salobres las presiones de operación son menores debido a que la presión osmótica es también menor (*Tarnacki et al., 2012*).

Actualmente la OI es la tecnología más eficiente energéticamente para la desalinización de agua de mar y por tanto se considera como tecnología de referencia para comparar tecnologías de desalinización emergentes. La reducción del consumo energético se atribuye a las continuas mejoras tecnológicas, incluyendo membranas de alta permeabilidad, instalación de sistemas de recuperación de energía y el uso de bombas más eficientes (*Elimelech y Phillip, 2011, Peñate y García-Rodríguez, 2012*). El actual estado de la técnica de plantas de ósmosis inversa, establece que consumen entre 2,2 y 5 kWh y se emiten entre 1,4 y 1,8 kg de CO₂ por metro cúbico de agua producida (*Fritzmann et al., 2007; Likhachev y Li, 2013; Meerganz von Medeazza, 2005*).

Los principales impactos de los procesos de desalinización por OI en el medio ambiente son consumo de energía y vertido de la corriente residual de salmuera al mar o aguas superficiales (*Palomar y Losada, 2011*). La ósmosis inversa muestra un elevado potencial de reducción de sus cargas ambientales cuando se combina con energías renovables tales como energía eólica y solar fotovoltaica. Algunas plantas de desalinización de agua de mar por OI acopladas a energías renovables se encuentran en las Islas Canarias (energía eólica y fotovoltaica), en islas de Croacia y Noruega, y existen también proyectos en Jordania, Egipto, Australia y Arabia Saudi (*Tarnacki et al., 2012*).

Además del consumo energético, un criterio clave para la implementación de la tecnología de OI es el volumen del

concentrado producido durante el proceso. El volumen de concentrado generado es un factor crítico, especialmente en plantas de desalinización situadas en el interior, puesto que la eliminación de concentrados no es posible mediante descarga directa al mar (*Pérez-González et al., 2012; Subramani y Jacangelo, 2014; Zarzo y Campos, 2011*). Recientes estimaciones sugieren que más de 66,5 millones de m³ de agua desalinizada se producen diariamente alrededor del mundo (*IDA, 2013*). En plantas de desalinización de agua de mar por OI la generación de concentrado o salmuera es aproximadamente el 55% del agua de mar tratada (*Meneses et al., 2010*). Por tanto, aproximadamente 80 millones de m³ de concentrados son descargados diariamente al mar.

La eliminación del concentrado es un factor económico muy importante y está condicionado por diversos factores tales como características geológicas de la zona, condiciones del suelo, proximidad al lugar de descarga, requisitos legislativos, aprobación pública y tipo de método para la eliminación de concentrados. De acuerdo con estas limitaciones, el coste de eliminación de concentrados varía entre un 5 y un 33% del coste de producción de agua (*Tsiourtis, 2001; Einav et al., 2002*).

1.3 Generación de concentrados: Problemática asociada a las actuales opciones de gestión.

La gestión tradicional de los concentrados de OI procedentes de plantas de desalinización está principalmente condicionada por la localización de la planta. En plantas de desalinización costera los concentrados son vertidos directamente al mar, mientras que en plantas de desalinización situadas en el interior las opciones de gestión tradicionales consisten en reducir el volumen del concentrado como etapa previa al vertido (*Tang y Ng, 2008*). Debido a los efectos adversos del vertido directo de salmueras junto con sus costes asociados, la investigación actual se centra en reducir el

impacto de los concentrados de OI y en disminuir su carga contaminante. Por otro lado, el aprovechamiento de subproductos procedentes de la salmuera o concentrado se presenta como una opción prometedora siempre que se consigan aislar sales o compuestos de suficiente calidad (*Stanford et al., 2010*). La recuperación de subproductos comercializables a partir de concentrados de OI sería la opción de tratamiento óptima ya que resuelve el problema ambiental asociado a la eliminación de concentrados al mismo tiempo que se mejora la rentabilidad económica global de la desalinización por OI (*Pérez-González et al., 2012*).

El primer artículo que señaló que la descarga de salmuera de las plantas de desalinización podía suponer un riesgo para el ecosistema marino apareció en 1979 (*Winters et al., 1979*). Roberts et al. (2010) corroboraron esta afirmación mediante el desarrollo de una excelente revisión acerca de los impactos de las plantas de desalinización sobre los ecosistemas marinos. Mediante experimentos en laboratorio, análisis toxicológico y análisis de campo demostraron el potencial efecto adverso del vertido de salmueras y sus constituyentes sobre los organismos acuáticos cuando las concentraciones de sales y otros compuestos son elevadas. Los concentrados de OI no contienen solamente las sales y componentes del agua de partida. Durante el pre y post-tratamiento se añaden una amplia variedad de agentes químicos para mejorar la floculación, prevenir el ensuciamiento y evitar el deterioro de las membranas de OI (*Meerganz von Medeazza, 2005*). La investigación en el desarrollo de anti-incrustantes efectivos que no tengan efectos biológicos podría ayudar en la generación de salmueras menos tóxicas en el futuro (*Roberts et al., 2010*). Pero con la opción tradicional de descarga directa al mar, estos componentes se descargan junto con los concentrados, así como ciertos metales (cobre, níquel, hierro, cromo, zinc, etc.) procedentes de procesos de corrosión. Chang Lin et al. (2013) monitorizaron la presencia de metales en las descargas,

sedimentos, y bivalvos para investigar los impactos de las descargas en los ecosistemas receptores y encontraron concentraciones relativamente elevadas de ciertos metales pesados en los sedimentos indicando un posible efecto antropogénico. Esto sugiere que los metales pesados que se encuentran como trazas en las descargas de concentrados o salmueras pueden ser transportados y acumulados, produciendo elevadas concentraciones en el medio marino receptor, y señalan hacia una de las debilidades asociada a la legislación vigente que normalmente predice la influencia o evalúa los impactos con el monitoreo ambiental a corto plazo.

Actualmente no existe legislación específica que regule los parámetros físicos y las concentraciones de descarga de salmueras procedentes de procesos de desalinización. Las Directivas de Calidad de Agua de la Unión Europea establecen límites críticos para la descarga de efluentes en aguas receptoras para garantizar la protección del medio hídrico. Sin embargo no incluyen límites para las propiedades físicas y químicas de las salmueras (*Palomar y Losada, 2010*). Esta falta de legislación y la vulnerabilidad e importancia ecológica de los ecosistemas marinos justifica los diversos estudios llevados a cabo en los últimos años acerca del impacto de las descargas de concentrados hipersalinos en el entorno marino (*Chang Lin et al., 2013; Loya-Fernández et al., 2012; Palomar y Losada, 2011; Van der Merwe et al., 2014*).

En España, las plantas desalinizadoras proyectadas en el marco del Plan Hidrológico Nacional de 2005 utilizan OI con ratios de conversión entre 40% y 50%. La salmuera se vierte en las aguas costeras del Mar Mediterráneo, causando un potencial impacto dañino en los ecosistemas marinos, especialmente en comunidades bentónicas estenohalinas: *Posidonia oceanica* y *Cymodocea nodosa* (*Palomar y Losada, 2010*). En relación a las praderas de *Posidonia oceanica* en el Mediterráneo, se ha detectado una reducción de su crecimiento así como necrosis en los tejidos, pérdida de hojas e

incremento en el ratio de mortalidad. Con el propósito de establecer límites críticos de salinidad para garantizar la conservación de las praderas de *Posidonia oceanica*, se realizó una investigación exhaustiva en España con la participación de varias Universidades y centros de investigación especializados. En base a los resultados y conclusiones obtenidos, se propusieron límites de salinidad y criterios de calidad en los fondos marinos de *Posidonia oceanica* (Palomar y Losada, 2010 y 2011).

Los valores de estos límites críticos son fundamentales para el diseño de sistemas de descarga medioambientalmente seguros, lo cual requiere un análisis ingenieril exhaustivo que incluya: modelado hidrodinámico de la descarga, evaluación de la toxicidad del efluente, análisis de tolerancia a la salinidad de las especies marinas endógenas del área de descarga y una caracterización fiable de la calidad de agua en la zona de captación (Voutchkov, 2011). El diseño del sistema de descarga determina el grado de dilución de la salmuera en la región cercana a la descarga, donde las diferencias de densidad (entre la salmuera y el agua de mar) y el impulso (dependiente del sistema de descarga) controlan la geometría y los procesos de mezcla de la salmuera. Esta dilución tiene influencia en la salinidad de la corriente en la región lejana y por tanto, en el riesgo de impacto sobre las comunidades bentónicas situadas lejos del punto de descarga (Palomar y Losada, 2010).

El modelado numérico es una herramienta de predicción muy útil para el diseño de las configuraciones de descarga y para la evaluación del impacto ambiental. Los modelos CORMIX, VISUAL PLUMES y VISJET pueden usarse para simular las descargas de concentrados. Sin embargo, estos modelos comerciales presentan diversas limitaciones e inconvenientes. Un análisis detallado de las capacidades, limitaciones y fiabilidad de estos modelos ha sido llevado a cabo por Palomar et al. (2012a y 2012b). Las conclusiones y recomendaciones sobre el uso de las herramientas comerciales y su grado de fiabilidad

tienen como objetivo ayudar a promotores, ingenieros y autoridades medioambientales en el diseño de la descarga y evaluación de los impactos ambientales de los proyectos de desalinización para minimizar los impactos medioambientales adversos de la descarga directa de salmueras.

Otro mecanismo que ha sido aplicado para reducir los efectos medioambientales de la salmuera consiste en su dilución con aguas de refrigeración de plantas termoeléctricas (*Einav y Lokiec, 2003; Sathwani et al., 2005*). Las salmueras pueden ser también diluidas con agua de mar o aguas residuales urbanas para reducir la salinidad previamente a la descarga (*Meneses et al, 2010; Roberts et al., 2010*) aunque los efectos de la descarga de concentrados diluidos pueden también afectar a especies sensibles y por lo tanto esta solución debe adecuarse a las condiciones locales (*Meneses et al, 2010*). La ventaja de esta forma de eliminación es su simplicidad y bajo costo de capital, aunque el método está limitado por la capacidad de mezcla del concentrado (*Leong et al., 2013*).

Tradicionalmente, las opciones para la descarga de concentrados en plantas de desalinización situadas en el interior han sido inyección en pozos profundos y descarga en aguas superficiales (*Ahmed et al., 2001; Arnal et al., 2005; Chelme-Ayala et al., 2009; Gabelich et al., 2010; GreenLee et al., 2009; Malaeb y Ayoub, 2011; Muniz y Skehan, 1990; Xu et al., 2013a*). Opciones similares para la gestión de concentrados se han utilizado en la producción de agua potable a partir de aguas subterráneas salobres (*Malaxos and Morin, 1990; Squire, 2000; Van der Bruggen et al., 2003*). La descarga a aguas superficiales tiene efectos ambientales incluso peores que en el caso de plantas costeras, puesto que las aguas receptoras (ríos, lagos, acuíferos) tienen menor salinidad que el agua de mar, por lo que los ecosistemas receptores resultan más dañados. Además, la descarga en superficie requiere enormes extensiones de terreno y tiene impactos ambientales adversos en las propiedades del suelo. Respecto a la inyección en pozos profundos,

aunque algunos estudios indican que esta práctica es técnicamente viable, sin riesgo de obstrucción del pozo de inyección o el acuífero objetivo debido a la precipitación de minerales (*Wolthek et al., 2013*), la vida útil de los pozos está limitada por su capacidad. Además, las debilidades de los pozos de inyección profunda son el deterioro de la calidad de fuentes potenciales de aguas subterráneas y la pérdida de energía y fuentes de minerales, que podrían tener interés estratégico en un futuro (*Zarzo and Campos, 2011*).

Las técnicas de evaporación han sido ampliamente aplicadas a los concentrados de desalinización ya que su aplicación permite obtener un residuo sólido más fácil de gestionar que el residuo original y un flujo de líquido descontaminado que puede ser descargado directamente o incluso reutilizado (*Arnal et al., 2005*). El uso de lagunas de evaporación es una opción viable en zonas de clima cálido y seco y son económicamente viables cuando se emplean para pequeños volúmenes de concentrado (*Afrasiabi y Shahbazali, 2011*). Sin embargo, las lagunas de evaporación suponen un alto riesgo de contaminación de las aguas subterráneas unido al riesgo de fugas alrededor de la laguna (*Mickley, 2001*).

Las plantas de desalinización interiores tienen que resolver el problema de la eliminación de concentrados sin la posibilidad de descargarlos directamente al mar, por lo que el desarrollo de opciones de gestión viables y sostenibles es una necesidad urgente (*Pérez-González et al., 2012*).

1.4 Caracterización de concentrados según su origen. Opciones de tratamiento.

Las características de la corriente residual, llamada concentrado, retenido o salmuera, dependen de la calidad del agua de partida alimentada a la OI, la calidad del agua producida (los porcentajes de recuperación en OI varían desde el 35% al 85%), el método de pre-

tratamiento (adición de reactivos químicos) y los procedimientos de limpieza empleados (*Chelme-Ayala et al., 2009; Greenlee et al., 2009, Palomar and Losada, 2011*). Las concentraciones de sales que constituyen los concentrados suelen ser el doble o incluso mayores que en el agua de partida.

Además de las altas concentraciones de sales, estas aguas de descarga contienen diversos compuestos químicos empleados en las etapas de pre-tratamiento del proceso de desalinización por OI, incluyendo compuestos anti-fouling (Tabla 1.1) (*Einav et al., 2002; Waly et al., 2011*).

Tabla 1.1. Principales productos químicos utilizados en las etapas de pre-tratamiento de desalinización por OI.

Compuesto	Función
NaOCl o cloro libre	Cloración, prevención del crecimiento biológico (anti-fouling)
FeCl ₃ o AlCl ₃	Floculación y eliminación de materia en suspensión del agua
H ₂ SO ₄ o HCl	Ajuste de pH para evitar la precipitación de carbonato de calcio
Hexametáfosfato de sodio (NaPO ₃) ₆ y materiales similares	Prevención de incrustaciones (scaling) en tuberías y membranas
NaHSO ₃	Neutralización de cualquier resto de cloro en el agua de partida

La cantidad de concentrado generada es en gran medida función de la recuperación de la planta de OI, que es proporcional a la concentración de sólidos disueltos totales (TDS). La recuperación en plantas de desalinización de agua de mar está limitada a un rango desde 40 a 65% y el nivel de TDS de concentrados procedentes de plantas de desalinización de agua de mar están normalmente en un rango entre 50000 a 85000 mg/L (*Voutchkov, 2011*). La Tabla 1.2

muestra la composición química característica de concentrados de OI procedentes de plantas de desalinización de agua de mar.

La concentración de sales considerablemente menor de las aguas salobres subterráneas y de las aguas residuales urbanas permiten alcanzar porcentajes de recuperación mayores. Las plantas de desalinización de aguas salobres por OI operan con porcentajes de recuperación de entre el 75% y 85%, correspondiente a un factor de concentración de 4 a 10. Las plantas de tratamiento de aguas residuales que utilizan la ósmosis inversa en el tratamiento terciario alcanzan porcentajes de recuperación de entre el 70% y el 85% (factor de concentración 3,3-6,7) (*Voutchkov, 2011*). Los constituyentes más problemáticos que presentan los concentrados de OI procedentes de la desalinización de aguas salobres subterráneas (Tabla 1.3) son calcio, sílice y sulfato. La presencia de elevadas concentraciones de calcio y sulfato dará como resultado que se superen los límites de saturación del carbonato de calcio (CaCO_3) y sulfato de calcio (CaSO_4), restringiendo así la recuperación del agua y dificultando el rendimiento de los tratamientos de gestión aplicados a estos concentrados (*Subramani and Jacangelo, 2014*).

La investigación acerca de tratamientos sostenibles aplicables a concentrados de OI es un campo de estudio en creciente desarrollo, lo cual se ve reflejado en el incremento de publicaciones referentes a este campo en los últimos años. Diversos trabajos de revisión acerca de las tecnologías tradicionales y emergentes aplicadas a concentrados de OI se han publicado en los últimos años (*Afrasiabi y Shahbazali, 2011; Buonomenna, 2013; Leong et al., 2013; Morillo et al., 2014; Qiu y Davies, 2012; Rodríguez-Delanuez et al., 2012; Subramani y Jacangelo, 2014; Xu et al., 2013a*). En todos ellos la clasificación de las tecnologías de tratamiento se realiza en base a las características de la tecnología o al objetivo que se persigue. En la revisión del estado del arte que constituye la primera publicación de esta tesis doctoral (*Peréz-González et al., 2012*), la clasificación de tecnologías aplicables a concentrados de OI se realiza en base al origen y caracterización

química de dichos concentrados. Se considera que el origen de los concentrados condiciona su composición y por tanto es un factor clave en la selección del tratamiento más adecuado. La clasificación de tecnologías en función del origen de concentrados se mantiene en esta sección.

Por tanto, en referencia a los tratamientos aplicados a la gestión de concentrados de OI procedentes de plantas de desalinización cabe destacar que debido a los múltiples inconvenientes de las opciones tradicionales de eliminación comentadas en la sección 1.3, diversas tecnologías han sido estudiadas como alternativa: evaporación intensificada, destilación con membranas, electrodiálisis y ósmosis directa. A modo de resumen, las principales características de las mismas se recogen en la Tabla 1.4. Las técnicas de evaporación intensificada mediante el uso de superficies adsorbentes tienen su potencial aplicación en climas cálidos al igual que las técnicas de evaporación natural. Cabe destacar que estas técnicas proporcionan un mejor rendimiento respecto a la evaporación natural (*Aravamudan et al., 2014; Farahbod et al., 2012; Gilron et al., 2003; Katzir et al., 2010; Philip et al., 2013*). La destilación con membranas combinada con la OI ofrece resultados prometedores. Existen diversas configuraciones en la aplicación de esta tecnología: destilación con membranas con contacto directo (*Al-Obaidani et al., 2008; Hickenbottom y Cath, 2014; Ji et al., 2010*), destilación con membranas a vacío (*Mericq et al., 2010*) o destilación con membranas a vacío con contacto directo (*Martinetti et al., 2009*). Las principales ventajas de la destilación con membranas respecto a la destilación tradicional son la reducción de la temperatura de trabajo (entre 60-80°C) y el reducido tamaño de los equipos gracias a que las membranas proporcionan un gran área de contacto por unidad de volumen del equipo. La aplicación de la electrodiálisis (ED) a concentrados de OI procedentes de plantas de desalinización permite la recuperación de un mayor porcentaje de agua desalinizada y la concentración de la salmuera, lo cual puede facilitar su gestión final. Sin embargo, la operación con ED presenta

varios inconvenientes como son el alcanzar unas condiciones de trabajo adecuadas cuando se trabaja con elevadas concentraciones de sales para evitar la disminución de la eficiencia de corriente eléctrica y evitar la precipitación de sales en las membranas (*Ghyselbrecht et al., 2013; Jiang et al., 2014; Korngold et al., 2005, 2009; McGover et al., 2014; Shane Walker et al., 2014a, 2014b, 2014c*). La ósmosis directa se presenta como una técnica innovadora que permite reducir el volumen de la salmuera. Presenta como mayor ventaja su menor consumo energético respecto a la OI. Sin embargo, necesita el empleo de una disolución extractora (“draw solution”) que es la encargada de generar la diferencia de presión osmótica a través de la membrana. Esta disolución extractora debe ser fácilmente regenerada para que el balance económico del proceso sea favorable (*Martinetti et al., 2009; Tang and Ng., 2008; Zhao, S. et al., 2012*). Estas tecnologías han sido estudiadas en diversos trabajos (Tabla 1.4) y se han alcanzado resultados prometedores teniendo como objetivo la recuperación de agua a partir del concentrado de OI para reducir su volumen y facilitar su gestión.

Siguiendo con esta línea que busca la reducción del volumen de concentrado, diversos estudios se han centrado en alcanzar la máxima recuperación de agua a través de varias etapas de tratamiento para minimizar la generación de un efluente líquido residual. Estos trabajos pueden agruparse dentro de los procesos enfocados a alcanzar Vertido Líquido Cero (VLC). Un resumen de los mismos se recoge en la Tabla 1.5, clasificando los estudios según el proceso secuencial de tratamiento en Esquema Básico VLC, Esquema Tipo A, Tipo B y Tipo C. El esquema básico consiste en la aplicación de dos etapas consecutivas de OI. Estos sistemas alcanzan una recuperación global de agua mayor que en el caso de una OI simple, pero los resultados indican que es necesaria una etapa de acondicionamiento intermedio para evitar la precipitación de sales en la superficie de la membrana (*Al-Wazzan et al., 2003; Ning y Troyer, 2009; Ning et al., 2010; Singh, 2009*). De esta forma surge el Esquema

VLC Tipo A, en el cual se realiza una etapa de tratamiento intermedio que suele consistir en una etapa de precipitación o tratamiento con resinas de intercambio iónico para eliminar compuestos incrustantes (Acevedo et al., 2010; Gabelich et al., 2007,2011; Halevy et al., 2013; McCool et al., 2013; Ning et al., 2006; Rahardianto et al., 2010; Sanciole et al., 2012). De esta forma se incrementa la recuperación de agua en la OI secundaria.

Para alcanzar el objetivo de Vertido Líquido Cero (VLC) es necesario plantear la recuperación de compuestos, mayoritariamente sales, además de agua. Con este objetivo surgen los Esquemas VLC tipo B (Macedonio et al., 2011; Ning y Tarquin, 2010; Oren et al., 2010; Turek et al., 2009) y tipo C (Bond y Veerapanemi, 2008; Mohammadesmaeili et al., 2010a, 2010b) en los que se incluye una etapa de post-tratamiento de concentrados o superconcentrados, que son las salmueras que proceden de la segunda etapa de OI. Este post-tratamiento suele consistir en una etapa de evaporación o cristalización que permita recuperar las sales y otros compuestos en forma sólida y permita alcanzar por tanto el objetivo de Vertido Líquido Cero. Estos esquemas de tratamiento se presentan como una opción de tratamiento prometedora. Las estimaciones iniciales de costes indican la viabilidad de los tratamientos. Sin embargo es necesario realizar estudios a escala piloto o semi-industrial para evaluar la aplicabilidad de estos sistemas.

Tabla 1.2. Caracterización química de concentrados de OI procedentes de desalinización de agua de mar.

	Ji et al., 2010	Melián-Martel et al., 2011	Petersková et al., 2012	Reig et al., 2014	Sadhwani et al., 2005	Waly et al., 2011	Waly et al., 2012	Yang et al., 2014
Parámetros								
pH	-	7,5	-	-	-	-	-	-
TDS, mg/L	50200	79660	-	-	68764	51894	78034	-
Conductividad, $\mu\text{S}/\text{cm}$	-	85200	-	-	-	-	-	-
SiO_2 , mg/L	-	-	-	<1	-	0,9	0,3	-
B, mg/L	-	8	4,5	-	-	7	-	2,9
Cationes								
Na^+ , mg/L	15500	25237	27521	20800	20657	16166	24489	15120
Mg^{2+} , mg/L	2020	2867	2450	2640	2751	1833	2711	2010
K^+ , mg/L	-	782	554	750	814	616	868	452
Ca^{2+} , mg/L	625	960	-	830	814	583	948	714
Fe^{2+} , mg/L	-	-	-	0,2	-	-	-	-
Mn^{2+} , mg/L	-	-	-	0,01	-	-	-	-
Sr^{2+} , mg/L	-	15	-	0,02	-	12	-	-
Ba^{2+} , mg/L	-	0,02	-	<0,2	-	-	-	-
Aniones								
Cl^- , mg/L	28800	41890	-	38800	37639	28166	43070	23400
SO_4^{2-} , mg/L	3060	6050	-	5410	5628	4251	5544	3810
PO_4^{3-} , mg/L	-	-	-	-	-	-	0,5	-
HCO_3^- , mg/L	199	1829	-	-	452	256	293	-

Tabla 1.3. Caracterización de concentrados de OI procedentes de plantas de desalinización de aguas salobres.

	Ahmed et al., 2003 ⁽¹⁾	Hajbi et al., 2010	Korngold et al., 2009	Macedonio et al., 2011	Martinetti et al., 2009	McCool et al., 2013	Shane Walker et al., 2014c			Subramani et al., 2012	Xu et al., 2013b
Parámetros											
pH	6,2	7,2	-	4	8	7,6	-	-	-	7,9	7,9
TDS, mg/L	17124	28000	-	-	-	19910	7890	14800	18600	5080	10860
Conductividad, μS/cm	25984	33000	-	13500	-	21370	11500	19200	27700	-	-
Alcalinidad, mg/L as CaCO ₃	345	-	-	-	142	-	-	-	-	914	350
SiO ₂ , mg/L	16	-	103	56	72	72	-	-	-	254	152
Cationes											
Na ⁺ , mg/L	4160	5120	-	2084	5130	-	879	3922	4828	897	2491
Mg ²⁺ , mg/L	370	770	468	245	386	879	515	326	660	43	177
K ⁺ , mg/L	134	-	-	79	-	14	-	62	125	-	122
Ca ²⁺ , mg/L	1537	2080	1020	540	819	897	1030	612	895	730	717
Aniones											
Cl ⁻ , mg/L	8369	14170	6710	4068	8960	4440	3346	4440	9333	1107	5056
SO ₄ ²⁻ , mg/L	2334	5920	2688	2160	1920	12400	991	3946	1920	1174	1263
NO ₃ ⁻ , mg/L	15	-	-	-	-	-	87	-	-	142	20
PO ₄ ³⁻ ,mg/L	-	-	-	0,04	2	-	-	-	-	-	61
HCO ₃ ⁻ , mg/L	421	-	-	-	223	491	1030	1354	732	-	-

⁽¹⁾ Composición promedio de los concentrados de OI procedentes de las plantas de Bahja, Rima, Nimr and Marmul (Oman)

Tabla 1.4. Métodos de tratamiento aplicados a concentrados de OI procedentes de plantas de desalinización.

	Características	Referencias
Evaporación intensificada por la acción del viento (WAIV : <i>Wind Aided Intensified Evaporation</i>)	Evaporación intensificada con el uso de superficies de materiales hidrofílicos situadas perpendicularmente al viento. Eficacia hasta 10 veces mayor que la evaporación natural	Aravamudan et al., 2014 Farahbod et al., 2012 Gilron et al., 2003 Katzir et al., 2010 Philip et al., 2013
Destilación con membranas (MD : <i>Membrane Distillation</i>)	Proceso térmico de separación con membranas. Transporte de vapor a través de membranas microporosas hidrofóbicas. En combinación con OI se alcanza más del 90% de recuperación de agua.	Al-Obaidani et al., 2008 Hickenbottom y Cath, 2014 Ji et al., 2010 Mericq et al., 2010 Martinetti et al., 2009
Electrodialisis (ED)	Proceso de separación con membranas bajo la influencia de un potencial eléctrico. Permite la recuperación de agua desalinizada y la concentración de la salmuera para facilitar su gestión y/o recuperación de compuestos.	Ghyselbrecht et al., 2013 Jiang et al., 2014 Korngold et al., 2005, 2009 McGover et al., 2014 Shane Walker et al., 2014a, 2014b, 2014c
Ósmosis directa (FO : <i>Forward Osmosis</i>)	Proceso de separación con membranas que utiliza el gradiente de presión osmótica como fuerza impulsora. Concentración de salmueras. En combinación con OI se alcanza más del 90% de recuperación de agua.	Martinetti et al., 2009 Tang y Ng., 2008 Zhao, S. et al., 2012

Tabla 1.5. Procesos de tratamiento enfocados a alcanzar Vertido Líquido Cero (VLC)

Etapas de tratamiento					Recuperación global	Referencias
ESQUEMA BÁSICO VLC	OI primaria		OI secundaria		88-99%	Al-Wazzan et al., 2003 Ning y Troyer, 2009 Ning et al., 2010 Singh, 2009.
ESQUEMA VLC TIPO A	OI primaria	Tratamiento intermedio	OI secundaria		87-97%	Acevedo et al., 2010 Gabelich et al., 2007,2011 Halevy et al., 2013 McCool et al., 2013 Ning et al., 2006 Rahardianto et al., 2010 Sanciolo et al., 2012
ESQUEMA VLC TIPO B	OI primaria	OI secundaria		Post-tratamiento concentrados	75-98%	Macedonio et al., 2011 Ning y Tarquin, 2010 Oren et al., 2010 Turek et al., 2009
ESQUEMA VLC TIPO C	OI primaria	Tratamiento intermedio	OI secundaria	Post-tratamiento concentrados	80-100%	Bond y Veerapanemi, 2008 Mohammadesmaeili et al., 2010a, 2010b

La composición química de concentrados de OI procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales se presenta en las Tablas 1.6 y 1.7. La presencia de carga orgánica y de micro-contaminantes persistentes en concentrados de OI procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales requiere la aplicación de procesos de tratamiento específicos como los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs). Un resumen de la aplicación de estos tratamientos se recoge en la Tabla 1.8. Estos procesos buscan la reducción de la carga orgánica presente en los concentrados mediante oxidación por generación de radicales hidroxilo. La reducción de la carga orgánica de los concentrados también ha sido estudiada mediante la aplicación de procesos biológicos (*Choi et al., 2014; Choi y Lee, 2014*), coagulación (*Dialynas et al., 2008; Ordoñez et al., 2012; Zhou, T. et al., 2011*) y adsorción en carbón activado (*Dialynas et al., 2008; Joo, 2014; Tao et al., 2011; Wang et al., 2013; Wei et al., 2014*). La combinación de procesos de coagulación o adsorción en carbón activado con POAs como la fotooxidación también ha sido estudiada con el objetivo de evaluar el efecto sinérgico de la combinación de ambas tecnologías (*Lu et al., 2013; Umar et al., 2014*).

Cuando el objetivo de tratamiento es la eliminación de microcontaminantes persistentes como compuestos farmacéuticos y productos de cuidado personal, se hace necesaria la aplicación de un tratamiento de oxidación avanzada (*Liu et al., 2014; Miralles-Cuevas et al., 2013, 2014; Urtiaga et al., 2013, 2014*). Los compuestos farmacéuticos presentes en los concentrados de OI de plantas de tratamiento de aguas residuales proceden de dos fuentes: el uso común de compuestos farmacéuticos en humanos y animales y las aguas residuales procedentes de la industria farmacéutica. Una descripción más detallada acerca de los procesos empleados en la industria farmacéutica y las tecnologías aplicables a las aguas residuales generadas en dichos procesos se presenta en la revisión de Gadipelly et al. (2014).

Tabla 1.6. Caracterización de concentrados de OI procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (I).

Parámetros	Badruzzaman et al., 2009	Bagastyo et al., 2011b	Chaplin et al., 2010	Choi y Lee, 2013⁽¹⁾	Ersever et al., 2007⁽¹⁾	Erserver et al., 2014	Hwang y Shin, 2013	Justo et al., 2013	Lee et al., 2009a	Lee et al., 2009b⁽¹⁾
COD, mg/L	-	58	19	-	-	-	31	-	-	-
DQO, mg/L	-	173	-	365	-	-	23	77	65	-
COT, mg/L	25	-	-	-	40	8,4	-	28	18	25
TKN, mg/L	-	-	-	-	-	3,8	32	23	-	-
NH ₄ ⁺ , mg/L	-	-	-	16	80	0	-	3,2	-	-
pH		8	-	-	-	-	-	8,3	7,2	7,5
TDS, mg/L	2950	-	-	8470	3965	4440	11685	-	1218	1276
Conductividad, μ S/cm	3600	5020	4450	-	-	-	-	5960	1972	1990
Na ⁺ , mg/L	580	-	435	2707	-	-	2546	1065	241	227
Mg ²⁺ , mg/L	9,7	-	122	318	-	-	288	145	7,1	12
K ⁺ , mg/L	88	-	23	-	-	-	-	135	65	38
Ca ²⁺ , mg/L	96	-	306	1656	-	-	1437	477	110	64
Cl ⁻ , mg/L	684	1229	220	6744	900	900	6176	1540	267	333
SO ₄ ²⁻ , mg/L	468	821	1584	-	1240	-	1512	569	218	159
NO ₃ ⁻ , mg/L	296	12	3,1	-	-	-	-	84	89	60
NO ₂ ⁻ , mg/L	-	0,4	-	-	-	-	-	-	8,3	-
PO ₄ ³⁻ , mg/L	10	-	-	-	20	20	-	4	35	21

⁽¹⁾ Composición promedio

Tabla 1.7. Caracterización de concentrados de OI procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (II).

Parámetros	Hao Lin y Li, 2014	Lu et al., 2013	Malamis et al., 2012 ⁽¹⁾	Miralles- Cuevas et al., 2014 ⁽¹⁾	Pérez et al., 2010a	Radjenovic et al., 2011 ⁽¹⁾	Van Hege et al., 2002	Van Hege et al., 2004 ⁽¹⁾	Westerhoff et al., 2009	Zhou, T. et al., 2011 ⁽¹⁾
COD, mg/L	25	48	-	50	23	57	-	-	40	-
DQO, mg/L	60	220	35	113	-	-	158	184	138	60
TOC, mg/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18
TKN,mg/L	10	25	-	95	-	-	-	-	-	10
NH ₄ ⁺ , mg/L	-	-	0,5	110	122	-	-	-	-	-
pH	6,9	8,2	-	8,3	7,8	7,6	8,2	8,3	7	6,9
TDS, mg/L	1129	10020	1073	-	-	-	-	-	5560	1129
Conductividad, μS/cm	1705	-	-	6500	3250	4110	3990	4340	10000	1705
Na ⁺ , mg/L	203	-	269	650	-	-	-	-	-	203
Mg ²⁺ , mg/L	7	-	28	195	-	-	-	32	-	7
K ⁺ , mg/L	62	-	40	150	-	-	-	-	-	62
Ca ²⁺ , mg/L	65	-	167	185	-	-	-	159	-	65
Cl ⁻ , mg/L	256	5200	-	1300	479	1,4	593	700	-	256
SO ₄ ²⁻ , mg/L	217	-	-	1000	443	240	-	-	-	217
NO ₃ ⁻ , mg/L	91	-	-	10	-	-	-	-	-	91
NO ₂ ⁻ , mg/L	2	-	75	16	-	-	-	-	-	2
PO ₄ ³⁻ ,mg/L	39	-	-	-	-	-	-	-	-	39

⁽¹⁾ Composición promedio

Tabla 1.8. Procesos de oxidación avanzadas (POAs) aplicados a concentrados de OI procedentes de tratamiento de aguas residuales.

Proceso de Oxidación Avanzada (POA)		Objetivo	Referencias
OZONIZACIÓN	$O_3 \longrightarrow HO^\bullet$ (H_2O_2 , UV)	Eliminación de betabloqueantes	Benner et al., 2008
		Incremento biodegradabilidad	Lee et al., 2009a
		Eliminación de COD	Westerhoff et al., 2009
FENTON	$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^\bullet$	Eliminación de COD	Westerhoff et al., 2009
ELECTRO-FENTON	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$	Eliminación de DQO	Du et al., 2014
	$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^\bullet$		
FOTOCATÁLISIS	$TiO_2 + h\nu \longrightarrow e^- + h^+$	Eliminación de COD	Dialynas et al., 2008 Westerhoff et al., 2009 Zhou, T. et al., 2011
	$h^+ + H_2O \longrightarrow HO^\bullet + H^+$		
FOTOOXIDACIÓN	$H_2O_2 + h\nu \longrightarrow 2HO^\bullet$	Eliminación de COD	Bagastyo et al., 2011a
		Incremento biodegradabilidad	Liu et al., 2011 Westerhoff et al., 2009
SONÓLISIS	$H_2O + \text{ultrasonidos} \longrightarrow H^\bullet + HO^\bullet$	Eliminación de COD	Dialynas et al., 2008 Zhou, T. et al., 2010
	$2HO^\bullet \longrightarrow H_2O_2$		
ELECTROOXIDACIÓN	$H_2O + \text{Ánodo} \longrightarrow \text{Ánodo}[HO^\bullet]_{ads} + H^+ + e^-$	Eliminación de DQO, amonio y microcontaminantes emergentes	Bagastyo et al., 2011b, 2014 Chaplin et al., 2010 Lütke Eversloh et al., 2014 Pérez et al., 2010a y 2010b Radjenovic et al., 2011 Urtiaga et al., 2013 Zhou, T. et al., 2011

La composición química de los concentrados de OI procedentes de procesos industriales puede ser bastante diferente en función del proceso industrial donde se generan (Tabla 1.9). Por ejemplo, los concentrados procedentes de procesos de minería contienen elevadas concentraciones de calcio (1000 mg/L) y sulfato (4400 mg/L) además de metales (*Subramani et al., 2012*). El concentrado de OI procedente del tratamiento de un efluente textil (*Praneeth et al., 2014*) presenta una concentración de cloruro similar a las salmueras procedentes de procesos de desalinización de aguas salobres, y también conductividad y TDS en valores similares. En el caso de un concentrado de OI procedente de una planta petroquímica, dicho efluente deriva de un proceso de tratamiento biológico para la reutilización del agua residual por lo que presenta cierta carga orgánica contaminante (*Zhao et al., 2013*). Respecto al concentrado de OI procedente de la industria del acero (*Zhou, M. et al., 2011*), posee conductividad muy alta (principalmente contiene Cl^- , Ca^{2+} y Mg^{2+}) y elevada DQO en comparación con los requisitos de descarga de la zona ($\text{DQO} < 50 \text{ mg/L}$).

El tratamiento aplicado a estos concentrados se diseña teniendo en cuenta su composición química y la situación particular de cada proceso industrial. Así por ejemplo, en el caso del concentrado de minería se aplica la electrocoagulación como tratamiento intermedio para eliminar compuestos incrustantes y mejorar la recuperación de agua en una OI secundaria (*Subramani et al., 2012*). En el caso del concentrado procedente de la industria textil se estudia la electrodiálisis para reducir el volumen de concentrado que se alimenta a una etapa de evaporación posterior (*Praneeth et al., 2014*). El concentrado procedente de la industria petroquímica se trata en un sistema combinado de adsorción en carbón activo y microfiltración para reducir su carga orgánica (*Zhao et al., 2013*). La reducción de carga orgánica es también el objetivo que se persigue en el tratamiento del concentrado procedente de la industria del acero aplicando la tecnología electro-Fenton (*Zhou, M. et al., 2011*).

Tabla 1.9. Caracterización de los concentrados de OI procedentes de varios procesos industriales.

	Praneeth et al., 2014	Subramani et al., 2012	Zhao et al., 2013⁽¹⁾	Zhou, M. et al., 2011
Industria	Textil	Minería	Petroquímica	Acería
Turbidez, NTU	-	1,5	-	0,6
COD, mg/L	-	-	28	-
DQO, mg/L	-	-	102	160
COT, mg/L	-	-	-	31
TKN,mg/L	-	19	-	-
NH ₄ ⁺ , mg/L	-	13	-	-
pH	8,8	4,1	7,8	8,3
TDS, mg/L	47000	6100	2149	14745
Conductividad, μ S/cm	62600	-	3700	22300
Na ⁺ , mg/L	-	540	-	-
Mg ²⁺ , mg/L	1650	270	71	332
K ⁺ , mg/L	1085	26	-	-
Ca ²⁺ , mg/L	1195	1000	134	272
Fe ²⁺ , mg/L	-	0,1	-	-
Mn ²⁺ , mg/L	-	150	-	-
Cl ⁻ , mg/L	16500	1200	783	6421
SO ₄ ²⁻ , mg/L	2750	4400	501	-
NO ₃ ⁻ , mg/L	-	36	-	-
NO ₂ ⁻ , mg/L	-	5,5	-	-

⁽¹⁾ Composición promedio

De acuerdo con la composición de cada tipo de salmuera mostrada en las Tablas 1.2, 1.3, 1.6, 1.7 y 1.9 se concluye que la caracterización química de la salmuera está directamente relacionada con la fuente de agua de partida. La composición química de la salmuera determinará los impactos medioambientales adversos de la descarga directa de estos efluentes. Y el punto más importante a tener en cuenta es que conocer la composición química de los concentrados de OI es esencial para definir el tratamiento más adecuado, en función del objetivo final que se persiga: reducir el volumen de salmuera, reducir su carga contaminante o recuperar compuestos valorizables a partir de la salmuera.

1.5 Objetivos y estructura de la tesis.

El objetivo general de la presente tesis doctoral es contribuir al conocimiento necesario para diseñar un proceso integrado de tratamiento de concentrados de OI para la recuperación de compuestos valorizables. Esta tesis contribuye de forma innovadora al estudio de los concentrados de OI por considerar estos efluentes no como un residuo sino como una fuente de compuestos con valor añadido. Por tanto, la gestión de concentrados de OI se plantea como una oportunidad y no sólo como un problema de gestión que busque reducir el impacto medioambiental adverso del vertido de dichas salmueras. La presente tesis incluye uno de los primeros trabajos publicados de revisión del estado del arte acerca de tratamientos aplicados a concentrados de OI diferenciando las tecnologías de tratamiento en función del origen del concentrado y su composición química.

Para alcanzar este objetivo general, se han abordado los siguientes objetivos específicos:

- Estudio de las opciones de tratamiento más adecuadas para la recuperación de compuestos valorizables a partir de concentrados de OI.
- Selección de la Electrodialisis con Membranas Bipolares (EDBM) como tecnología de recuperación de ácido clorhídrico (HCl) e hidróxido sódico (NaOH). Estudio de viabilidad de EDBM aplicada a concentrados de OI.
- Identificación de la necesidad de acondicionamiento de los concentrados como etapa previa a la EDBM.
- Evaluación de la etapa de acondicionamiento. Estudio de viabilidad de intercambio iónico y nanofiltración aplicadas a concentrados de OI.

En la Figura 1.5 se muestran esquemáticamente las diferentes etapas de trabajo llevadas a cabo en la presente tesis doctoral para alcanzar la consecución de los objetivos anteriores. De igual forma, en dicha figura se indica la etapa de trabajo a la que se asocia cada una de las publicaciones que conforman esta tesis doctoral.

De acuerdo con los objetivos específicos anteriormente presentados y considerando la normativa de tesis basada en compendio de artículos, el presente trabajo se estructura en cuatro apartados: el primero de ellos incluye el planteamiento y motivación de la tesis y una revisión acerca del estado del arte de tecnologías de tratamiento aplicadas a concentrados de OI según su origen. El segundo apartado describe la recuperación de compuestos valorizables a partir de concentrados de OI como una opción de gestión innovadora y beneficiosa y resume en tres apartados los resultados de las tecnologías de tratamiento que han sido estudiadas. En el tercer apartado se presentan las conclusiones generales obtenidas y el progreso de la investigación. Y finalmente el cuarto apartado incluye copia de los artículos científicos que la sustentan, constituyendo dicho apartado el núcleo central de la tesis doctoral.



Figura 1.5. Esquema de las etapas de trabajo y publicaciones asociadas llevadas a cabo en la presente tesis doctoral.

1.6 Referencias.

Acevedo, C.R., Gardea-Torresdey, J.L., Tarquin, A.J. *Silica removal from brine by using ion exchange*. World Environmental and Water Resources Congress 2010: Challenges of Change - Proceedings of the World Environmental and Water Resources Congress.

Afrasiabi, N., Shahbazali, E. *RO brine treatment and disposal methods*. Desalination and Water Treatment 35 (2011) 39-53.

Agana, B.A., Reeve, D., Orbell, J.D. *An approach to industrial water conservation- A case study involving two large manufacturing companies based in Australia*. Journal of Environmental Management 114 (2013) 445-460.

Ahmed, M., Arakel, A., Hoey, D., Thumarukudy, M.R., Goosen, M. F. A., Al-Haddabi, M., Al-Belushi, A. *Feasibility of salt production from inland RO desalination plant reject brine: A case study*. Desalination 158 (2003) 109-117.

Ahmed, M., Shayya, W.H., Hoey, D., Al-Handaly, J. *Brine disposal from reverse osmosis desalination plants in Oman and the United Arab Emirates*. Desalination 133 (2001) 135-147.

Al-Obaidani, S., Curcio, E., Macedonio, F., Di Profio, G., Al-Hinai, H., Drioli, E. *Potential of membrane distillation in seawater desalination: Thermal efficiency, sensitivity study and cost estimation*. Journal of Membrane Science 323 (2008) 85-98.

Al-Wazzan, Y., Safar, M., Mesri, A. *Reverse osmosis brine staging treatment of subsurface water*. Desalination 155 (2003) 141-151.

Aravamudan, K., Harikumar, V., Kumar, B., Philip, L., Bhallamudi, S.M., Reddy, K.S. *Simulation of a cross flow wind aided evaporator*. Desalination 340 (2014) 18-29.

- Arnal, J.M., Sancho, M., Iborra, I., Gozálvéz, J.M., Santafé, A., Lora, J. *Concentration of brines from RO desalination plants by natural evaporation*. Desalination 182 (2005) 435-439.
- Badruzzaman, M., Oppenheimer, J., Adham, S., Kumar, M. *Innovative beneficial reuse of reverse osmosis concentrate using bipolar membrane electrodialysis and electrochlorination processes*. Journal of Membrane Science 326 (2009) 392-399.
- Bagastyo, A.Y., Keller, J., Poussade, Y., Batstone, D.J. *Characterisation and removal of recalcitrants in reverse osmosis concentrates from water reclamation plants*. Water Research 45 (2011a) 2415-2427.
- Bagastyo, A.Y., Radjenovic, J., Mu, Y., Rozendal, R., Batstone, D., Rabaey, K. *Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrate on mixed metal oxide (MMO) titanium coated electrodes*. Water Research 45 (2011b) 4951-4959.
- Bagastyo, A.Y., Batstone, D.J., Kristiana, I., Escher, B.I., Joll, C., Radjenovic, J. *Electrochemical treatment of reverse osmosis concentrate on boron-doped electrodes in undivided and divided cell configuration*. Journal of Hazardous Materials 279 (2014) 111-116.
- Benner, J., Salhi, E., Ternes, T., von Gunten, U. *Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation*. Water Research 42 (2008), 3003-3012.
- Bond, R., Veerapaneni, S. *Zeroing in on ZLD technologies for inland desalination*. Journal American Water Works Association (AWWA) 100 (2008) 76-89.
- Buonomenna, M.G. *Membrane processes for a sustainable growth (Review)*. RSC Advances 3 (2013) 5694-5740.
- Chang Lin, Y., Chang-Chien, G.P., Chiang, P.C., Chen, W.H., Lin, Y.C. *Potential impacts of discharges from seawater reverse osmosis on Taiwan marine environment*. Desalination 322 (2013) 84-93.

Chaplin, B.P., Schrader, G., Farrell, J. *Electrochemical destruction of N-Nitrosodimethylamine in reverse osmosis concentrates using boron-doped diamond film electrodes*. Environmental Science and Technology 44 (2010) 4264-4269.

Chelme-Ayala, P., Smith, D.W., El-Din, M.G. *Membrane concentrate management options: A comprehensive critical review*. Canadian Journal of Civil Engineering 36 (2009) 1107-1119.

Choi, H-J, Lee, S-M. *Treatment of reverse osmosis concentrate by biological aerated filter*. Desalination and Water Treatment (2013) DOI: 10.1080/19443994.2013.850449.

Choi, J.S., Kang, S.R., Lee, S.S., Joo, H.J. *Effects of biological treatment in reverse osmosis concentrate with non-oxidizing biocide (DBNPA) content*. Desalination and Water Treatment (2014) DOI: 10.1080/19443994.2014.927119.

Dialynas, E., Mantzavinos, D., Diamadopoulos, E. *Advanced treatment of the reverse osmosis concentrate produced during reclamation of municipal wastewater*. Water Research 42 (2008) 4603-4608.

Drioli, E., Macedonio, F. *Membrane Engineering for Water Engineering*. Industrial & Engineering Chemistry Research 51 (2012) 10051-10056.

Du, H., Pan, B., Li, J. *Removal of Organic Pollutants from Reverse Osmosis Concentrate by Electro-Fenton Process*. Advanced Materials Research 955-959 (2014) 2294-2299.

Einav, R., Harussi, K., Perry, D. *The footprint of the desalination processes on the environment*. Desalination 152 (2002) 141-155.

Einav, R., Lokiec, F. *Environmental aspects of a desalination plant in Ashkelon*. Desalination 156 (2003) 79-85.

Elimelech, M., Phillip, W.A. *The future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment*. Science 333 (2011) 712-717.

- Ersever, I., Ravindran, V., Pirbazari, M. *Biological denitrification of reverse osmosis brine concentrates: I. Batch reactor and chemostat studies*. Journal of Environmental Engineering and Science 6 (2007) 503-518.
- Erserver, I., Ravindran, V., Tsai, H-H., Pirbazari, M. *Modeling and design of anaerobic fluidized bed reactor with recycling for denitrification of reverse osmosis concentrates*. Chemical Engineering Science 108 (2014) 111-122.
- Farahbod, F., Mowla, D., Jafari Nasr, M.R., Soltanieh, M. *Experimental study of forced circulation evaporator in zero discharge desalination process*. Desalination 285 (2012) 352-358.
- Fritzmann, C., Löwenberg, J., Wintgens, T., Melin, T. *State-of-the-art of reverse osmosis desalination*. Desalination 216 (2007) 1-76.
- Gabelich, C.J., Williams, M.D., Rahardianto, A., Franklin, J.C., Cohen, Y. *High-recovery reverse osmosis desalination using intermediate chemical demineralization*. Journal of Membrane Science 301 (2007) 131-141.
- Gabelich, C.J., Xu, P., Cohen, Y. *Chapter 10 Concentrate Treatment for Inland Desalting*. Sustainability Science and Engineering. Vol.2 (2010) 295-326.
- Gabelich, C.J., Rahardianto, A., Northrup, C.R., Yun, T.I., Cohen, Y. *Process evaluation of intermediate chemical demineralization for water recovery enhancement in production-scale brackish water desalting*. Desalination 272 (2011) 36-45.
- Gadipelly, C., Pérez-González, A., Yadav, G.D., Ortiz, I., Ibáñez, R., Rathod, V.K., Marathe, K.V. *Pharmaceutical Industry Waste Water: Review Of The Technologies For Water Treatment And Reuse*. Industrial & Engineering Chemistry Research 53 (2014) 11571-11592.

Ghyselbrecht, K., Huygebaert, M., Van der Bruggen, B., Ballet, R., Meesschaert, B., Pinoy, L. *Desalination of an industrial saline water with conventional and bipolar membrane electrodialysis*. Desalination 318 (2013) 9-18.

Gilron, J., Folkman, Y., Savliev, R., Waisman, M., Kedem, O. *WAIV - Wind aided intensified evaporation for reduction of desalination brine volume*. Desalination 158 (2003) 205-214.

Greenlee, L.F., Lawler, D.F., Freeman, B.D., Marrot, B., Moulin, P. *Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges*. Water Research 43 (2009) 2317-2348.

GWI. *Desalination markets 2007 – A global industry forecast* (CD ROM). Global Water Intelligence, Media Analytics Ltd, Oxford, UK, www.globalwaterintel.com

Hajbi, F., Hammi, H., M'Nif, A. *Reuse of RO desalination plant reject brine*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion 31 (2010) 341-347.

Halevy, S., Korin, E., Gilron, J. *Kinetics of Gypsum Precipitation for Designing Interstage*. Industrial & Engineering Chemistry Research 52 (2013) 14647-14657.

Hao Lin, X., Li, S.F.Y. *Determination of organic pollutants in municipal reverse osmosis concentrate by electrospray ionization–quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry and photocalytic degradation methods*. Desalination 344 (2014) 206-211.

Hickenbottom, K.L., Cath, T.Y. *Sustainable operation of membrane distillation for enhancement of mineral recovery from hypersaline solutions*. Journal of Membrane Science 454 (2014) 426-435.

Hwang, Y., Shin, H-S. *Effects on nano zero-valent iron reactivity of interactions between hardness, alkalinity, and natural organic matter in reverse osmosis concentrate*. Journal of Environmental Sciences 25 (2013) 2177-2184.

Ibáñez, R., Pérez-González, A., Gómez, P., Urriaga, A.M., Ortiz, I. *Acid and base recovery from softened reverse osmosis (RO) brines. Experimental assessment using model concentrates*. Desalination, 309 (2013) 165 - 170.

IDA. *International desalination association worldwide desalting plant inventory*. No. 20 (2007) MS Excel (CD ROM). Media Analytics Ltd, Oxford, UK.

IDA. *International desalination association worldwide desalting plant inventory* (2013) www.idadesal.org

Ji, X., Curcio, E., Al Obaidani, S., Di Profio, G., Fontananova, E., Drioli, E. *Membrane distillation-crystallization of seawater reverse osmosis brines*. Separation and Purification Technology 71 (2010) 76-82.

Jiang, C., Wang, Y., Zhang, Z., Xu, T. *Electrodialysis of concentrated brine from RO plant to produce coarse salt and freshwater*. Journal of Membrane Science 450 (2014) 323-330.

Joo, S.H. *Advanced Treatment of Reverse Osmosis Concentrate by Integrated Activated Carbon and Iron-Activated Persulfate Oxidation*. Water Air Soil Pollution 225 (2014) 225:2076.

Justo, A., González, O., Aceña, J., Pérez, S., Barceló, D., Sans, C., Esplugas, S. *Pharmaceuticals and organic pollution mitigation in reclamation osmosis brines by UV/H₂O₂ and ozone*. Journal of Hazardous Materials 263 (2013) 268-274.

Katzir, L., Volkmann, Y., Daltrophe, N., Korngold, E., Mesalem, R., Oren, Y., Gilron, J. *WAIV - Wind aided intensified evaporation for brine volume reduction and generating mineral byproducts*. Desalination and Water Treatment 13 (2010) 63-73.

Korngold, E., Aronov, L., Belayev, N., Kock, K. *Electrodialysis with brine solutions oversaturated with calcium sulfate*. Desalination 172 (2005) 63-75.

Korngold, E., Aronov, L., Daltrophe, N. *Electrodialysis of brine solutions discharged from an RO plant*. Desalination 242 (2009) 215-227.

Lattemann, S., Kennedy, M.D., Schippers, J.C., Gary, A. *Chapter 2. Global Desalination Situation*. Sustainability Science and Engineering (2010) 7–39.

Lee, L.Y., Ng, H.Y., Ong, S.L., Hu, J.Y., Tao, G., Kekre, K., Viswanath, B., Lay, W., Seah, H. *Ozone-biological activated carbon as a pretreatment process for reverse osmosis brine treatment and recovery*. Water Research 43 (2009a) 3948-3955.

Lee, L.Y., Ng, H.Y., Ong, S.L., Tao, G., Kekre, K., Viswanath, B., Lay, W., Seah, H. *Integrated pretreatment with capacitive deionization for reverse osmosis reject recovery from water reclamation plant*. Water Research 43 (2009b) 4769-4777.

Leong, J., Tan, J., Charrois, J., Ladewig, B.P. *Review of high recovery concentrate management options*. Desalination and Water Treatment (2013) DOI: 10.1080/19443994.2013.834273.

Likhachev, D.S., Li, F.C. *Large-scale water desalination methods: a review and new perspectives*. Desalination and Water Treatment 51 (2013) 2836-2849.

Liu, K., Roddick, F.A., Fan, L. *Potential of UV/H₂O₂ oxidation for enhancing the biodegradability of municipal reverse osmosis concentrates*. Water Science and Technology 63 (2011) 2605-2611.

Liu, P., Zhang, H., Feng, Y., Yang, F., Zhang, J. *Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone- based advanced oxidation processes*. Chemical Engineering Journal 240 (2014) 211-220.

Loya-Fernández, A., Ferrero-Vicente, L.M., Marco-Méndez, C., Martínez-García, E., Zubcoff, J., Sánchez-Lizaso, J.L. *Comparing four mixing zone models with brine discharge measurements from a reverse osmosis desalination plant in Spain*. Desalination 286 (2012) 217-224.

Lu, J., Fan, L., Roddick, F.A. *Potential of BAC combined with UVC/H₂O₂ for reducing organic matter from highly saline reverse osmosis concentrate produced from municipal wastewater reclamation*. Chemosphere 93 (2013) 683-688.

Lütke Eversloh, C., Henning, N., Schulz, M., Ternes, T.A. *Electrochemical treatment of iopromide under conditions of reverse osmosis concentrates- Elucidation of the degradation pathway*. Water Research 48 (2014) 237-246.

Macedonio, F., Katzir, L., Geisma, N., Simone, S., Drioli, E., Gilron, J. *Wind-Aided Intensified eVaporation (WAIV) and Membrane Crystallizer (MCR) integrated brackish water desalination process: Advantages and drawbacks*. Desalination 273 (2011) 127-135.

Malaeb, L., Ayoub, G.M. *Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review*. Desalination 267(2011) 1-8.

Malamis, S., Katsou, E., Takopoulos, K., Demetriou, P., Loizidou, M. *Assessment of metal removal, biomass activity and RO concentrate treatment in an MBR-RO system*. Journal of Hazardous Materials 209-210 (2012) 1-8.

Malaxos, P.J., Morin, O.J. *Surface water discharge of reverse osmosis concentrates*. Desalination 78 (1990) 27-40.

Martinetti, C.R., Childress, A.E., Cath, T.Y. *High recovery of concentrated RO brines using forward osmosis and membrane distillation*. Journal of Membrane Science 331 (2009) 31-39.

- McCool, B., Rahardianto, A., Faria, J.I., Cohen, Y. *Evaluation of chemically-enhanced seeded precipitation of RO concentrate for high recovery desalting of high salinity brackish water*. Desalination 317 (2013) 116-126.
- McGovern, R.K., Zubair, S.M., Lienhard, J.V. *The benefits of hybridising electrodialysis with reverse osmosis*. Journal of Membrane Science 469 (2014) 326-335.
- Meerganz von Medeazza, G.L. *"Direct" and socially-induced environmental impacts of desalination*. Desalination 185 (2005) 57-70.
- Melián-Martel, N., Sadhwani, J.J., Pérez Baez, O.S. *Saline waste disposal reuse for desalination plants for the chlor-alkali industry. The particular case of pozo izquierdo SWRO desalination plant*. Desalination 281 (2011) 35-41.
- Meneses, M., Pasqualino, J.C., Céspedes-Sánchez, R., Castells, F. *Alternatives for reducing the environmental impact of the main residue from a desalination plant*. Journal of Industrial Ecology 14 (2010) 512-527.
- Mericq, J., Laborie, S., Cabassud, C. *Vacuum membrane distillation of seawater reverse osmosis brines*. Water Research 44 (2010) 5260-5273.
- Mickley, M.C. *Membrane Concentrate Disposal: Practices and Regulation*. Bureau of Reclamation, Denver, CO. Water Treatment Engineering and Research Group. (2001) Mickley and Associates, Boulder, CO.
- Miralles-Cuevas, S., Arqués, A., Maldonado, M.I., Sánchez-Pérez, J.A., Malato Rodríguez, S. *Combined nanofiltration and photo-Fenton treatment of water containing micropollutants*. Chemical Engineering Journal 224 (2013) 89-95.

- Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Sánchez Pérez, J.A., Malato, S. *Removal of pharmaceuticals from MWTP effluent by nanofiltration and solar photo-Fenton using two different iron complexes at neutral pH*. Water Research 64 (2014) 23-31.
- Mohammadesmaeili, F., Badr, M.K., Abbaszadegan, M., Fox, P. *Mineral recovery from inland reverse osmosis concentrate using isothermal evaporation*. Water Research 44 (2010a) 6021-6030.
- Mohammadesmaeili, F., Badr, M.K., Abbaszadegan, M., Fox, P. *Byproduct recovery from reclaimed water reverse osmosis concentrate using lime and soda-ash treatment*. Water Environmental Research 82 (2010b) 342-350.
- Morillo, J., Usero, J., Rosado, D., El Bakouri, H., Riaza, A., Bernaola, F.J. *Comparative study of brine management technologies for desalination plants*. Desalination 336 (2014) 32-49.
- Muniz, A., Skehan, S. *Disposal of concentrate from brackish water desalting plants by use of deep injection wells*. Desalination 78 (1990) 41-47.
- Ning, R.Y., Tarquin, A., Trzcinski, M., Patwardhan, G. *Recovery optimization of RO concentrate from desert wells*. Desalination 201 (2006) 315-322.
- Ning, R.Y., Troyer, T.L. *Tandem reverse osmosis process for zero-liquid discharge*. Desalination 237 (2009) 238-242.
- Ning, R.Y., Tarquin, A.J. *Crystallization of salts from super-concentrate produced by tandem RO process*. Desalination and Water Treatment 16 (2010) 238-242.
- Ning, R.Y., Tarquin, A.J., Balliew, J.E. *Seawater RO treatment of RO concentrate to extreme silica concentrations*. Desalination and Water Treatment 22 (2010) 286-291.

Ordóñez, R., Moral, A., Hermosilla, D., Blanco, A. *Combining coagulation, softening and flocculation to dispose reverse osmosis retentates*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 18 (2012) 926-933.

Oren, Y., Korngold, E., Daltrophe, N., Messalem, R., Volkman, Y., Aronov, L., Weismann, M., Bouriakov, N., Glueckstern, P., Gilron, J. *Pilot studies on high recovery BWRO-EDR for near zero liquid discharge approach*. Desalination 261 (2010) 321-330.

Palomar, P., Losada, I.J. *Desalination in Spain: Recent developments and recommendations*. Desalination 255 (2010) 97-106.

Palomar, P., Losada, I.J. *Chapter: The Impacts of desalination on the marine environment*. The Marine Environment: Ecology, Management and Conservation, (2011) 1; 1.

Palomar, P., Lara, J.L., Losada, I.J., Rodrigo, M., Alvarez, A. *Near field brine discharge modelling part 1: Analysis of commercial tools*. Desalination 290 (2012a) 14-27.

Palomar, P., Lara, J.L., Losada, I.J. *Near field brine discharge modelling part 2: Validation of commercial tools*. Desalination 290 (2012b) 28-42.

Peñate, B., García-Rodríguez, L. *Current trends and future prospects in the design of seawater reverse osmosis desalination technology*. Desalination 284 (2012) 1-8.

Pérez-González, A., Urriaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I. *State of the Art and Review on the Treatment Technologies of Water Reverse Osmosis Concentrates*. Water Research 46 (2012) 267-283.

Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urriaga, A.M., Ortiz, I., Irabien, J.A. *Recovery of desalination brines. Separation of calcium, magnesium and sulfate as a pre-treatment step*. Desalination and Water Treatment (2014) DOI: 10.1080/19443994.2014.973454.

Pérez-González, A., Ibáñez, R. Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I., Irabien, J.A. *Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent anions in desalination brines*. Journal of Membrane Science, 473 (2015) 16-27.

Pérez, G., Fernández-Alba, A.R., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. *Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary water treatment*. Water Research, 44 (2010a) 2763-2772.

Perez, G., Gómez, P., Ibáñez, R., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. *Electrochemical disinfection of secondary wastewater treatment plant (WWTP) effluent*. Water Science and Technology 62 (2010b) 892-897

Petersková, M., Valderrama, C., Gibert, O., Cortina, J.L. *Extraction of valuable metal ions (Cs, Rb, Li, U) from reverse osmosis concentrate using selective sorbents*. Desalination 286 (2012) 316-323.

Philip, L., Reddy, K.S., Kumar, B., Bhallamudi, S.M., Kannan, A. *Performance evaluation of a solar and wind aided cross-flow evaporator for RO reject management*. Desalination 317 (2013) 1-10.

Praneeth, K., Manjunath, D., Suresh, K.B., Tardio, J., Sridhar, S. *Economical treatment of reverse osmosis reject of textile industry effluent by electrodialysis–evaporation integrated process*. Desalination 333 (2014) 82-91.

Qiu, T., Davies, P.A. *Comparison of configurations for High-Recovery Inland Desalination Systems*. Water 4 (2012) 690-706.

Radjenovic, J., Bagastyo, A., Rozendal, R.A., Mu, Y., Keller, J., Rabaey, K. *Electrochemical oxidation of trace organic contaminants in reverse osmosis concentrate using RuO₂/IrO₂-coated titanium anodes*. Water Research 45 (2011) 1579-1586.

Rahardianto, A., McCool, B. C., Cohen, Y. *Accelerated desupersaturation of reverse osmosis concentrate by chemically-enhanced seeded precipitation*. Desalination 264 (2010) 256-267.

Reig, M., Casas, S., Aladjem, C., Valderrama, C., Gibert, O., Valero, F., Centeno, C.M., Larrotcha, E., Cortina, J.L. *Concentration of NaCl from seawater reverse osmosis brines for the chlor-alkali industry by electrodialysis*. Desalination 342 (2014) 107-118.

Roberts, D.A., Johnston, E.L., Knott, N.A. *Impacts of desalination plant discharges on the marine environment: A critical review of published studies*. Water Research 44 (2010) 5117-5128.

Rodríguez-Delanuez, F., Franquiz-Suárez, N., Santiago, D.E., Veza, J.M., Sadhwani, J.J. *Reuse and minimization of desalination brines: A review of alternatives*. Desalination and Water Treatment 39 (2012) 137-148.

Sadhwani, J.J., Veza, J.M., Santana, C. *Case studies on environmental impact of seawater desalination*. Desalination 185 (2005) 1-8.

Sanciolo, P., Ostarcevic, E., Atherton, P., Leslie, G., Fane, T., Cohen, Y., Payne, M., Gray, S. *Enhancement of reverse osmosis water recovery using interstage calcium precipitation*. Desalination 295 (2012) 43-52.

Shane Walker, W., Kim, Y., Lawler, D.F. *Treatment of model inland brackish groundwater reverse osmosis concentrate with electrodialysis—Part I: sensitivity to superficial velocity*. Desalination 344 (2014a) 152-162.

Shane Walker, W., Kim, Y., Lawler, D.F. *Treatment of model inland brackish groundwater reverse osmosis concentrate with electrodialysis — Part II: Sensitivity to voltage application and membranes*. Desalination 345 (2014b) 128-135.

Shane Walker, W., Kim, Y., Lawler, D.F. *Treatment of model inland brackish groundwater reverse osmosis concentrate with electrodialysis — Part III: Sensitivity to composition and hydraulic recovery*. Desalination 347 (2014c) 158-164.

- Singh, R. *Brine recovery at industrial RO plants: Conceptual process design studies*. Desalination and Water Treatment 8 (2009) 54-67.
- Squire, D. *Reverse osmosis concentrate disposal in the UK*. Desalination 132 (2000) 47-54.
- Stanford, B.D., Leising, J.F., Bond, R.G., Snyder, S.A. *Chapter 11 Inland Desalination: Current Practices, Environmental Implications, and Case Studies* in Las Vegas, NV. Sustainability Science and Engineering 2 (2010) 327.
- Subramani, A., Cryer, E., Liu, L., Lehman, S., Ning, R.Y., Jacangelo, J.G. *Impact of intermediate concentrate softening on feed water recovery of reverse osmosis process during treatment of mining contaminated groundwater*. Separation and Purification Technology 88 (2012) 138-145.
- Subramani, A., Jacangelo, J.G. *Treatment technologies for reverse osmosis concentrate volume minimization: a review*. Separation and Purification Technology 122 (2014) 472-489.
- Tang, W., Ng, H.Y. *Concentration of brine by forward osmosis: Performance and influence of membrane structure*. Desalination 224 (2008) 143-153.
- Tao, G., Viswanath, B., Kekre, K., Lee, L.Y., Ng, H.Y., Ong, S.L., Seah, H. *RO brine treatment and recovery by biological activated carbon and capacitive deionization process*. Water Science and Technology 64 (2011) 77-82.
- Tarnacki, K., Meneses, M., Melin, T., van Medevoort, J., Jansen, A. *Environmental assessment of desalination processes: Reverse osmosis and Memstill®*. Desalination 296 (2012) 69-80
- Tsiourtis, N.X. *Desalination and the environment*. Desalination 141 (2001) 223-236.

Turek, M., Was, J., Dydo, P. *Brackish water desalination in RO-single pass EDR system*. Desalination and Water Treatment 7 (2009) 263-266.

Umar, M., Roddick, F., Fan, L. *Effect of coagulation on treatment of municipal wastewater reverse osmosis concentrate by UVC/H₂O₂*. Journal of Hazardous Materials 266 (2014) 10-18.

Urtiaga, A.M., Pérez, G., Ibáñez, R., Ortiz, I. *Removal of pharmaceuticals from a WWTP secondary effluent by ultrafiltration/reverse osmosis followed by electrochemical oxidation of the RO concentrate*. Desalination 331 (2013) 26-34.

Urtiaga, A.M., Fernandez-Castro, P., Gómez, P., Ortiz, I. *Remediation of wastewaters containing tetrahydrofuran. Study of the electrochemical mineralization on BDD electrodes*. Chemical Engineering Journal 239 (2014) 341-350.

Van Der Bruggen, B., Lejon, L., Vandecasteele, C. *Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes*. Environmental Science and Technology 37 (2003) 3733-3738.

Van der Merwe, R., Hammes, F., Lattemann, S., Amy, G. *Flow cytometric assessment of microbial abundance in the near-field area of seawater reverse osmosis concentrate discharge*. Desalination 343 (2014) 208-216.

Van Hege, K., Verhaege, M., Verstraete, W. *Indirect electrochemical oxidation of reverse osmosis membrane concentrates at boron-doped diamond electrodes*. Electrochemistry Communications 4 (2002) 296-300.

Van Hege, K., Verhaege, M., Verstraete, W. *Electro-oxidative abatement of low-salinity reverse osmosis membrane concentrates*. Water Research 38 (2004) 1550-1558.

- Voutchkov, N. *Overview of seawater concentrate disposal alternatives*. Desalination 273 (2011) 205-219.
- Waly, T., Kennedy, M.D., Witkamp, G., Amy, G., Schippers, J.C. *Predicting and measurement of pH of seawater reverse osmosis concentrates*. Desalination 280 (2011) 27-32.
- Waly, T., Kennedy, M.D., Witkamp, G., Amy, G., Schippers, J.C. *The role of inorganic ions in the calcium carbonate scaling of seawater reverse osmosis systems*. Desalination 284 (2012) 279-287.
- Wang, W., Gu, P., Zhang, G., Wang, L. *Organics removal from ROC by PAC accumulative countercurrent two-stage adsorption-MF hybrid process – A laboratory-scale study*. Separation and Purification Technology 118 (2013) 342-349.
- Wei, X., Gu, P., Zhang, G. *Reverse osmosis concentrate treatment by a PAC countercurrent four-stage adsorption/MF hybrid process*. Desalination 352 (2014) 18-26.
- Westerhoff, P., Moon, H., Minakata, D., Crittenden, J. *Oxidation of organics in retentates from reverse osmosis wastewater reuse facilities*. Water Research 43 (2009) 3992-3998.
- Winters, H., Isquith, I., Bakish, R. *Influence of desalination effluents on marine ecosystems*. Desalination 30 (1979) 403–410.
- Wolthek, N., Raat, K., Arie de Ruijter, J., Kemperman, A., Oosterhof, A. *Desalination of brackish groundwater and concentrate disposal by deep well injection*. Desalination and Water Treatment 51 (2013) 1131-1136.
- Xu, P., Cath, T.Y., Robertson, A.P., Reinhard, M., Leckie, J.O., Drewels, J.E. *Critical Review of Desalination Concentrate Management, Treatment and Beneficial Use*. Environmental Engineering Science 30 (2013a) 502-514.

- Xu, P., Capito, M., Cath, T.Y. *Selective removal of arsenic and monovalent ions from brackish water reverse osmosis concentrate*. Journal of Hazardous Materials 260 (2013b) 885-891.
- Yang, Y., Gao, X., Fan, A., Fu, L., Gao, C. *An innovative beneficial reuse of seawater concentrate using bipolar membrane electrodialysis*. Journal of Membrane Science 449 (2014) 119-126.
- Zarzo, D., Campos, E. *Project for the development of innovative solutions for brines from desalination plants*. Desalination and Water Treatment 31 (2011) 206-217.
- Zhao, C., Gu, P., Zhang, G. *A hybrid process of powdered activated carbon countercurrent two-stage adsorption and microfiltration for petrochemical RO concentrate treatment*. Desalination 330 (2013) 9-15.
- Zhao, S., Zou, L., Tang, C.Y., Mulcahy, D. *Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges*. Journal of Membrane Science 396 (2012) 1-21.
- Zhou, M., Liu, L., Jiao, Y., Wang, Q., Tan, Q. *Treatment of high-salinity reverse osmosis concentrate by electrochemical oxidation on BDD and DSA electrodes*. Desalination 277 (2011) 201-206.
- Zhou, T., Lim, T.-T., Chin, S.-S., Fane, A.G. *Treatment of organics in reverse osmosis concentrate from a municipal wastewater reclamation plant: Feasibility test of advanced oxidation processes with/without pretreatment*. Chemical Engineering Journal 166 (2011) 932-939.

2

DESARROLLO

2.1 Recuperación de compuestos valorizables a partir de concentrados de OI.

La recuperación de productos químicos comercializables o reutilizables en el proceso global de desalinización es el reto final a alcanzar para mejorar la gestión de los concentrados de OI sea cual sea su origen. Recuperando compuestos valorizables a partir de los concentrados de OI se alcanza un doble objetivo: la reducción del impacto medioambiental adverso de la descarga directa de los concentrados y la mejora del balance económico del proceso global de tratamiento y desalinización (*Pérez-González et al., 2012*).

Las tecnologías más estudiadas teniendo como objetivo la valorización de los concentrados de OI han sido la aplicación combinada de la evaporación-cristalización, diversas tecnologías de extracción y la electrodialisis, especialmente la electrodialisis con membranas bipolares.

Gracias a la combinación de las tecnologías de evaporación y cristalización, se pueden recuperar sales de elevado valor añadido. Hajbi et al. (2010) analizaron los diagramas de solubilidad del sistema

Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ para definir los caminos de cristalización más adecuados para la obtención de sales puras como NaCl , KCl , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$... a través de la evaporación isobárica e isotérmica de los concentrados de OI. Ahmed et al. (2000, 2001 y 2003) desarrollaron diversos estudios de viabilidad de producción de sales a partir de concentrados de OI de plantas de desalinización gestionadas por Petroleum Development Oman (PDO). Los estudios de viabilidad se centraron en la aplicación del proceso patentado SAL-PROC que consiste en la extracción secuencial de elementos disueltos en aguas salinas inorgánicas. Los productos potenciales que pueden ser recuperados serían mezclas de yeso-hidróxido de magnesio, cloruro de sodio, carbonato de calcio, sulfato de sodio y cloruro de calcio. Mohammadesmaeili et al. (2010) también proponen etapas secuenciales de evaporación-cristalización para recuperar sales a partir de los concentrados de OI de un proceso en tándem con una OI primaria y una OI secundaria. A partir de los concentrados procedentes de la OI secundaria y a través de una etapa de evaporación y cristalización obtuvieron una mezcla de Na_2SO_4 (86-88%) y NaCl (5-14%). La etapa final del tratamiento secuencial es una evaporación total del efluente restante que obtiene como resultado una mezcla de Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- and K^+ (35-40%, 17-33%, 25-41%, 1-5% respectivamente) (Mohammadesmaeili et al., 2010). Analizando el mercado de sales inorgánicas, diversos estudios concluyen que el mercado podría absorber las sales recuperadas a partir de concentrados de OI (Al Bazedi et al., 2014; Ahmad y Williams, 2011; Macedonio et al., 2013).

Además de las tecnologías basadas en etapas de evaporación-cristalización, estudios recientes han demostrado las ventajas de la cristalización con membranas (Al Bazedi et al., 2014; Macedonio et al., 2013). La cristalización con membranas es una tecnología emergente que utiliza la evaporación de disolventes volátiles a través de una membrana microporosa hidrofóbica para concentrar la disolución de alimentación por encima de su límite de saturación, y de esta forma

se alcanza un entorno supersaturado óptimo para la nucleación y crecimiento de cristales. El balance económico comparativo de la utilización de OI junto con lagunas de evaporación, evaporadores de salmueras o cristalizadores de membrana (MCr), indica que los esquemas que incluyen la tecnología emergente MCr proporcionan los mayores ingresos y beneficios (*Al Bazedi et al., 2014*), aunque esta tecnología se encuentra todavía en fase de desarrollo a escala de laboratorio.

Las tecnologías basadas en la congelación pueden ser también una opción para reducir el volumen de salmuera que se lleva a la etapa de evaporación (*Gao, 2013*) o para recuperar agua y sales sólidas, como se consigue a través de la cristalización por congelación eutéctica o “eutectic freeze crystallization” (EFC). Esta tecnología se basa en alcanzar las condiciones del punto eutéctico que permite la obtención simultánea de hielo y sales puras. Sin embargo, la recuperación de sales puras es difícil debido a que normalmente presentan varias formas hidratadas (*Nathoo et al., 2009; Randall et al., 2011; Reddy et al., 2010*).

Además de la recuperación de sales a partir de los concentrados de OI, la recuperación de componentes minoritarios como metales de elevado valor añadido también ha sido estudiada. Petersková et al. (2012) compararon el potencial de diversos adsorbentes para extraer metales traza de salmueras (Cs, Ru, Li, U). Aunque se obtuvieron buenos resultados respecto a la capacidad de extracción y selectividad de diversos extractantes comerciales, la concentración de estos metales es tan baja que el potencial de aplicación de esta tecnología no es claro. Las salmueras se doparon para realizar el estudio. Jeppesen et al. (2009) evaluaron la recuperación de metales de concentrados de OI mediante extracción líquido-líquido, obteniendo un 80% de recuperación de rubidio con algunos extractantes fenólicos. La extracción líquido-líquido también ha sido estudiada por Le Dirach et al. (2005) para recuperar cesio, indio y

galio en etapas de extracción secuenciales a partir de una salmuera procedente de una planta de OI en Skhira (Túnez). A pesar de los prometedores resultados de los estudios realizados, la recuperación de metales traza a partir de concentrados de OI a escala industrial continúa siendo un reto.

La producción de mezclas de ácidos y bases a partir de sus sales correspondientes utilizando electrodiálisis con membranas bipolares (EDBM) es una opción viable (*Nagasubramanian et al., 1977*). Esta tecnología emplea membranas monopolares de intercambio catiónico y aniónico dispuestas en series alternas junto con membranas bipolares bajo la influencia de una diferencia de potencial eléctrico (*Strathmann, 2010a*). La EDBM ha demostrado un gran potencial para un amplio número de aplicaciones, incluso a nivel industrial como en la recuperación de ácidos orgánicos en procesos de fermentación o el reciclaje de HF y HNO₃ de disoluciones de decapado de acerías (*Strathmann, 2010b*). Sin embargo, la aplicación de la EDBM a concentrados de OI no ha sido profundamente estudiada.

Mavrov et al. (1999) obtuvieron mezclas de ácidos y bases para la regeneración de resinas de intercambio iónico procesando concentrados de OI procedentes de la desalinización de aguas superficiales. La EDBM ha sido también aplicada a concentrados de OI procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (*Badruzzaman et al., 2009*). Los ensayos para la producción de ácido y base se realizaron por cargas (ensayos modo batch) alcanzando una concentración de productos de aproximadamente 0,2 M y una reducción de conductividad en la salmuera tratada de 9 mS/cm a menos de 2 mS/cm. En base a estos trabajos anteriores y a resultados satisfactorios observados, se plantea el estudio de la EDBM aplicada al tratamiento de concentrados de OI procedentes de la plantas de desalinización.

Para el desarrollo de los diversos ensayos experimentales que conforman esta tesis, se han tomado como referencia muestras de concentrados reales procedentes de varias plantas de desalinización situadas en el sureste de España. En la Tabla 2.1 se recoge la caracterización química promedio de los concentrados de OI procedentes de la planta de desalinización de Cuevas de Almanzora, como ejemplo de concentrados de OI procedentes de una planta de desalinización de aguas salobres, y de las plantas de Carboneras y Las Águilas, como ejemplos de concentrados de OI procedentes de desalinización de agua de mar.

Tabla 2.1. Caracterización química promedio de los concentrados de OI procedentes de las plantas de desalinización de: Cuevas de Almanzora, Carboneras y Las Águilas.

Parámetro	Plantas de desalinización					
	Cuevas de Almanzora		Carboneras		Las Águilas	
pH	7,9		8		9	
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	34300		95500		96160	
Dureza ($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)	13000		18000		16400	
TDS (mg/L)	20700		70000		70488	
	mg/L	mmol/L	mg/L	mmol/L	mg/L	mmol/L
Cloruro	7279	205	37955	1069	38887	1095
Sulfato	8465	88	7243	75	5316	55
Nitrato	447	7	0	0	1,8	0,03
Fosfato	0,3	0,003	0,025	0,0003	-	-
Sodio	5176	225	17020	740	21922	953
Magnesio	1589	65	2715	112	2479	102
Calcio	1828	46	796	20	791	20
Potasio	178	5	816	21	743	19
Carbonato	0	0	18	0,3	155	3
Bicarbonato	826	14	217	4	173	3

2.2 Viabilidad de la aplicación de Electrodialisis con Membranas Bipolares (EDBM) a concentrados de OI para la obtención de ácidos y bases.

El proceso de electrodialisis con membranas bipolares (EDBM) se evaluó utilizando concentrados de OI sintéticos simulando la concentración de las salmueras procedentes de la planta de desalinización de Las Águilas (Tabla 2.1), exceptuando la concentración de calcio y magnesio.

Los experimentos de EDBM se llevaron a cabo en una planta piloto a escala de laboratorio (Elektrolyse Project, Holanda). La celda se compone de dos compartimentos de electrodos separados por un número determinado de juntas de viton de 3 mm de espesor y separadores. Los electrodos de titanio recubierto con óxido de rutenio presentan geometría cuadrada con un área efectiva de 100 cm². Se utilizó una configuración de tres compartimentos formada por membranas comerciales aniónicas (RALEX AMH), catiónicas (RALEX CMH) y bipolares (NEOSEPTA-BP1). Se emplearon dos unidades de repetición de tres compartimentos cada una, es decir, se utilizó un área total de 200 cm² para cada tipo de membrana. La descripción detallada del equipo experimental empleado puede encontrarse en el trabajo de *Ibáñez et al., 2013*.

Los experimentos se desarrollaron en modo discontinuo trabajando a intensidad de corriente constante (el voltaje a través del sistema puede variar durante el tiempo de desarrollo del experimento para mantener constante la densidad de corriente aplicada). La densidad de corriente se seleccionó como variable de diseño en este estudio, y se estudiaron los valores de 250, 500, 750 y 1000 A/m². Los volúmenes iniciales de alimentación, ácido y base fueron de 1 L. A diferencia de otros trabajos que utilizan disoluciones de HCl y NaOH como disolución inicial en los compartimentos de ácido y base

(*Ghyselbrecht et al., 2014; Yang et al., 2014*), en este caso se iniciaron los experimentos con 1 L de agua desionizada en cada compartimento, con el objetivo de evaluar la viabilidad del transporte de iones en las condiciones de conductividad más desfavorables. Los ensayos finalizaban cuando la conductividad eléctrica en el compartimento de alimentación no era suficiente para mantener constante la densidad de corriente deseada. Se realizaron tres réplicas de cada ensayo y se determinó el error experimental, siendo en todos los casos un error menor del 5%, lo cual permite concluir que los experimentos son reproducibles.

Las concentraciones de ácido y base se determinaron mediante valoración ácido-base, tomando muestra de cada depósito en intervalos de una hora. La concentración de cloruro se determinó por el método argentométrico de valoración con AgNO_3 de acuerdo al Standard Methods 4500- Cl^- B (*APHA, 1998*). Se realizó la medida de la conductividad, pH y temperatura así como del voltaje y la intensidad de corriente para cada tiempo estudiado. Al final del experimento, se recogió la disolución de cada depósito para determinar el volumen final. Aunque se observó que el volumen de disolución en el compartimento de alimentación disminuyó con el tiempo debido al transporte de moléculas a través de las membranas iónicas debido al efecto electro-osmótico (*Mier et al., 2008*), la conductividad decreció significativamente en todos los casos. Esta reducción de conductividad fue más rápida a densidades de corriente mayores. La conductividad total en el compartimento de alimentación puede reducirse hasta un 80%, obteniendo una disolución de baja conductividad que reduce el impacto medioambiental de la descarga directa de la salmuera hipersalina inicial (*Roberts et al., 2010*). Sin embargo, la medida del pH en el compartimento de alimentación a lo largo del tiempo de operación indica que esta disolución no podría ser descargada directamente debido a su bajo valor de pH. Esto se debe al mecanismo conocido como túnel de protones que consiste en la fuga de protones a través de la membrana de intercambio

aniónica. Debido a la interacción molecular de los dipolos de agua con las cargas eléctricas, los protones forman iones hidronio lo cual permite el transporte de los protones desde un ión hidronio a la molécula de agua adyacente (*Strathmann, 2004*). Este fenómeno conlleva la acidificación del compartimento de alimentación. Este fenómeno debería minimizarse para evitar el impacto ambiental asociado a la descarga de agua con bajo pH. Con este propósito, diversos trabajos se han centrado en desarrollar membranas aniónicas selectivas, llamadas “acid-blockers”, que minimicen el efecto de la fuga de protones (*Kemperman, 2000*). Por otro lado, este efluente acidificado puede ser reutilizado en el proceso global de desalinización, para ajustar el pH del agua de mar alimentada, o en el proceso global de tratamiento de concentrados de OI, en la regeneración de resinas de intercambio catiónico utilizadas en los procesos de pre-tratamiento (*Badruzzaman et al., 2009, Ghyselbrecht et al., 2014*). Este fenómeno de acidificación de la salmuera agotada no ha sido observado por otros autores (*Ghyselbrecht et al., 2014; Yang et al., 2014*).

Los resultados de producción de ácido y base se presentan en la Figura 2.1. En ambos casos la producción de HCl y NaOH es más rápida a medida que aumenta la densidad de corriente aplicada, de forma similar al comportamiento observado en la disminución de conductividad del compartimento de alimentación. Debido al efecto electro-osmótico, los volúmenes de ácido y base aumentan durante el tiempo de ensayo, por lo que en el compartimento de ácido se alcanza una concentración máxima de 0,8 M y en el compartimento de base de 1,0 M en las condiciones experimentales de operación utilizadas en este estudio. Durante el proceso de EDBM la mayoría de los aniones migran hacia el compartimento de ácido. La Figura 2.2 muestra la evolución de los protones y los iones cloruro en el compartimento de ácido para la densidad de corriente más baja de 250 A/m². Se observó el mismo comportamiento con todas las densidades de corriente aplicadas en este trabajo.

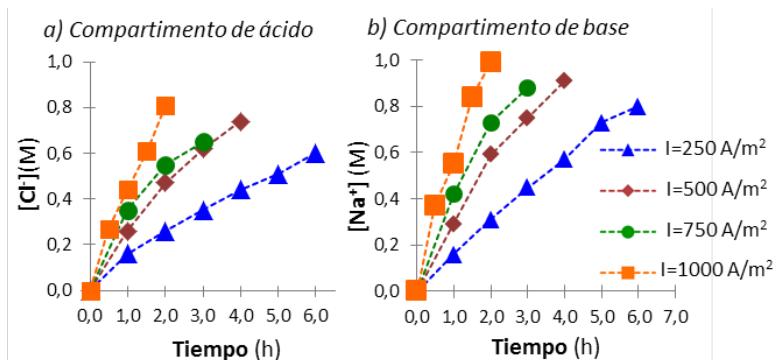


Figura 2.1. Producción de ácido y base a partir de salmueras empleando EDBM a diferentes densidades de corriente.

A medida que el tiempo de operación aumenta, la concentración de protones supera la concentración de cloruro. Teniendo en cuenta que el balance iónico y la electroneutralidad de la disolución tienen que mantenerse, esta diferencia se atribuye a la migración de otros aniones presentes inicialmente en el concentrado de OI, principalmente al sulfato, el cual se acumula en la cámara de ácido.

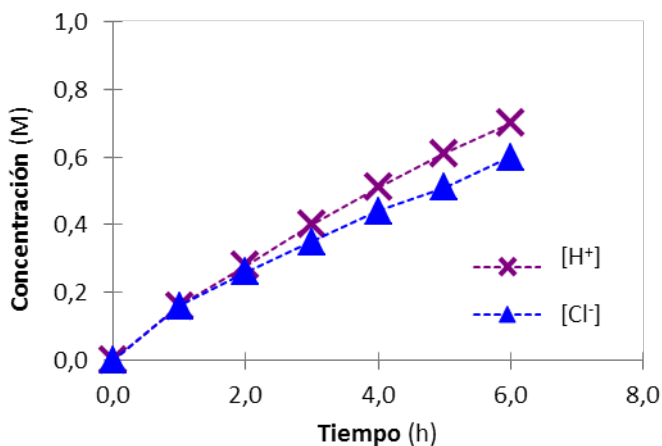


Figura 2.2. Evolución de la concentración de cloruros y protones en el compartimento de ácido trabajando en EDBM a densidad de corriente $I=250 \text{ A/m}^2$.

Por otro lado, la mayoría de los cationes (Na^+ , K^+) se acumulan en el compartimento de base. Aunque la selectividad de la membrana

catiónica minimiza la presencia de co-iones (iones negativos) en el compartimento de la base, la concentración de cloruro en el compartimento de base aumenta con el tiempo de operación. Este fenómeno no deseado debería evitarse con la mejora del rendimiento de las membranas catiónicas.

La eficiencia de corriente es un parámetro importante para evaluar la viabilidad del proceso de EDBM ya que describe la cantidad de corriente eléctrica que se convierte en el producto deseado. El cálculo de la eficiencia de corriente se realizó de acuerdo a la ecuación 2.1:

$$I_e = \frac{96500 (V_i C_i - V_f C_f)}{I_d S t} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde V_i es el volumen inicial (L), C_i es la concentración inicial (M), V_f es el volumen final (L), C_f es la concentración final (M), I_d es la densidad de corriente (A/m^2), S es el área de membrana (m^2) y t es el tiempo de operación (s). En la Figura 2.3 se representa la eficiencia de corriente frente a la densidad de corriente para la producción de HCl y NaOH en el rango de densidades de corriente estudiadas. En el compartimento de base se alcanzan valores de eficiencia de corriente entre un 60% y un 80% en el rango de condiciones experimentales de este estudio.

La tendencia observada en la Figura 2.3 sugiere que la cantidad de corriente eléctrica que se transforma en el producto deseado decrece con el incremento de densidad de corriente en el intervalo considerado. Estos resultados coinciden con los observados por Mier et al. (2008) trabajando con disoluciones sintéticas de NaCl altamente concentradas y con Badruzzaman et al. (2009) empleando un proceso de EDBM similar al aplicado a concentrados de OI procedentes del tratamiento de aguas residuales.

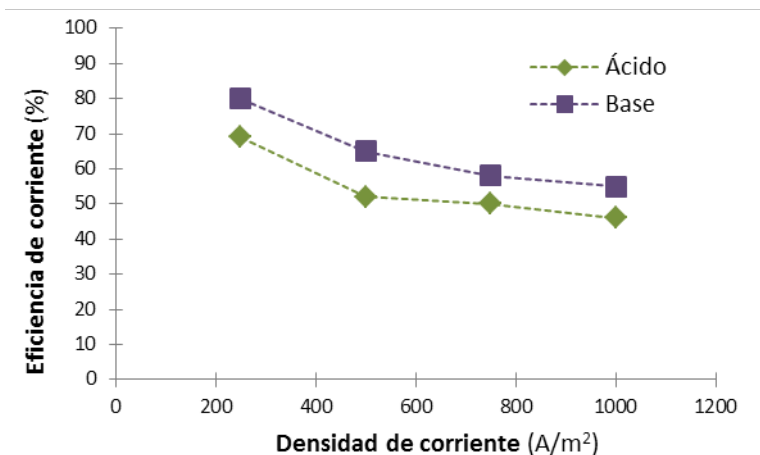


Figura 2.3. Eficiencia de corriente en función de la densidad de corriente ensayada en los ensayos de EDBM para la producción de ácido y base.

Aplicando densidades de corriente elevadas la concentración de los productos aumenta rápidamente, aunque también aumenta la migración de co-iones y debido a la mayor difusión a través de las membranas, aumenta el transporte de protones e iones hidroxilo a través de las membranas aniónicas y catiónicas, lo cual reduce la eficiencia del sistema (*Mazrou et al., 1997, 1998, Yang et al., 2014*). Sin embargo, la eficiencia de corriente en el compartimento de base es mayor que en el compartimento de ácido para todo el rango de densidades de corriente empleadas. Este efecto puede deberse a la mayor capacidad de intercambio de las membranas catiónicas y al menor transporte de co-iones a través de las mismas. Estos resultados sugieren que aunque las evaluaciones económicas preliminares de la EDBM indican menor inversión, en comparación con otras estrategias de gestión de concentrados, y un beneficio asociado a la recuperación de productos (*Badruzzaman et al., 2009; Ghyselbrecht et al., 2014*), deben investigarse mejoras técnicas para incrementar la eficiencia y rendimiento del proceso y mejorar la calidad de los productos obtenidos. Aunque el ácido y base obtenidos no alcanzan los requisitos de calidad de los compuestos comerciales puros, dichos productos pueden ser utilizados en aplicaciones que no

requieran productos químicos de alta calidad tales como etapas de lavado, ajuste de pH, etc. (Ibáñez *et al.*, 2013; Ghyselbretch *et al.*, 2014).

De los resultados alcanzados en este estudio se concluye que trabajando con concentrados de OI sintéticos simulando concentrados de OI procedentes de la desalinización de agua de mar en una planta a escala laboratorio, la tecnología EDBM es técnicamente viable para la producción de disoluciones de ácido y base con una concentración 1,0 M, que pueden ser reutilizadas en las plantas de desalinización. Se obtienen eficiencias de corriente entre un 60% y un 90%. Los principales factores que afectan a la eficiencia de corriente son la migración de protones y sulfato a través de las membranas de intercambio aniónico hacia el compartimento de ácido y en menor medida la migración de co-iones Cl^- , a través de las membranas catiónicas hacia el compartimento de base.

La aplicación del proceso EDBM a concentrados de OI necesita de la implementación de etapas de pre-tratamiento para eliminar los cationes y aniones multivalentes responsables de los problemas de ensuciamiento e incrustaciones en las membranas (fouling y scaling). Se hace necesario llevar a cabo la identificación de opciones de pre-tratamiento óptimas para evaluar la aplicación de estos procesos en la creciente industria de desalinización con membranas.

2.3 Acondicionamiento de concentrados de OI previo a la EDBM.

De acuerdo con el análisis de la composición química de las salmueras y los resultados alcanzados en el apartado 2.2, las principales impurezas que deben ser eliminadas en el pre-tratamiento de los concentrados de OI son el calcio, el magnesio y el sulfato. La presencia de sales de calcio y magnesio provoca la generación de incrustaciones (scaling) en las membranas (Waly et al., 2012). En OI, se utilizan compuestos anti-incrustantes para evitar la precipitación de las sales minerales en cierta medida. Sin embargo, el problema de las incrustaciones no se resuelve completamente (Venkatesan y Wankat, 2011).

Los métodos comunes para eliminar metales alcalinotérreos de las disoluciones acuosas son la precipitación química, intercambio iónico, ultrafiltración, ósmosis inversa, electrodiálisis y adsorción (Yu et al., 2009). En la eliminación de la dureza de agua de mar, el ablandamiento con cal apagada (Ca(OH)_2) es el proceso más utilizado a nivel industrial como etapa previa a la desalinización por OI o electrodiálisis (Badruzzaman et al., 2009; Melián-Martel, 2011; Ning et al., 2006; Rahardianto et al., 2010). Trabajos recientes han empleado la precipitación como acondicionamiento de aguas salobres previamente a la EDBM. Ghyselbrecht et al. (2013) precipitan el calcio presente en aguas industriales salinas como CaCO_3 empleando Na_2CO_3 y elevando el pH a 12. Yang et al. (2014) utilizan NaOH y CO_2 para precipitar las sales de calcio y magnesio en forma de CaCO_3 y Mg(OH)_2 . Sin embargo estos procesos de precipitación necesitan de una etapa de filtración y reajuste de pH. Aunque el precipitado producido puede ser una fuente de magnesio (Yang et al., 2014), el almacenamiento y tratamiento de los lodos de precipitación supone un inconveniente añadido en la gestión de concentrados de OI.

El ablandamiento de agua utilizando resinas de intercambio iónico se ha estudiado ampliamente y esta tecnología se aplica a nivel industrial para la obtención de agua potable (*Alexandratos, 2009*). El intercambio catiónico ha sido utilizado para la eliminación de Ca^{2+} , Mg^{2+} y otros cationes multivalentes en la producción de productos químicos de alta pureza (*Wen-Tao et al., 2009*). Las ventajas del intercambio catiónico respecto al ablandamiento por precipitación incluyen la eliminación completa de Ca^{2+} y Mg^{2+} puesto que la eliminación no está controlada por la solubilidad de los minerales, no se necesita un pre- o post-tratamiento de ajuste de pH y presenta un mejor balance económico (*Clifford et al., 2011*).

El inconveniente de la presencia de sulfato está relacionado con su migración, junto con el cloruro, hacia el compartimento de ácido durante la EDBM. Los sulfatos presentes en los concentrados de OI duplican la concentración de sulfatos en el agua de mar. La mayoría de los procesos de desalinización por OI reducen su concentración final incluyendo procesos de eliminación de sulfato como pre-tratamiento para evitar el daño de la membrana (*Gabelich et al., 2011*). Para evitar la producción de una mezcla de ácidos, el sulfato debe ser eliminado de la salmuera. Los tratamientos para eliminar sulfato incluyen tecnologías de membranas, procesos basados en la formación de etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$), reducción biológica de sulfato y precipitación con bario. Normalmente estas tecnologías tienen una o más limitaciones técnicas y económicas (*Kratochvil et al., 2009*). El intercambio aniónico puede ser una buena opción para la eliminación de sulfato debido al menor coste de inversión comparado con los procesos de membrana y la reducción biológica (*Haghsheeno et al., 2009; Kratochvil et al., 2009; Melián-Martel et al., 2011*). Sin embargo, la elevada concentración de sulfato que presentan los concentrados procedentes de operaciones de OI aplicadas a aguas salobres puede suponer un inconveniente en el coste del tratamiento con resinas y su posterior regeneración. En los últimos años, la nanofiltración ha sido estudiada como opción

prometedora para la eliminación de sulfatos de aguas salobres, puesto que debido a las características de las membranas de nanofiltración, éstas son capaces de rechazar iones multivalentes y permitir el paso de iones monovalentes (*Bargeman et al., 2009; Hu et al., 2014; Van der Bruggen et al., 2004*).

En base a las opciones de acondicionamiento anteriormente comentadas, se decide estudiar la potencial aplicación de las tecnologías de intercambio iónico y nanofiltración como opciones de pre-tratamiento de concentrados de OI procedentes de plantas de desalinización previamente a la recuperación de HCl y NaOH mediante la tecnología EDBM. El objetivo de los diversos estudios llevados a cabo es establecer un esquema de tratamiento secuencial óptimo que permita obtener una corriente de NaCl purificada a partir de los concentrados de OI procedentes de plantas de desalinización.

2.3.1 Intercambio iónico

El objetivo de este estudio es eliminar los iones divalentes de las salmueras de desalinización para proporcionar una corriente de NaCl concentrada y acondicionada que será alimentada al proceso de EDBM de recuperación de ácido y base. El sistema propuesto aprovecha las ventajas de combinar una etapa de intercambio catiónico con una etapa de intercambio aniónico para eliminar las principales impurezas que contiene la salmuera (calcio, magnesio y sulfato). Este estudio evalúa la capacidad de eliminación de calcio y magnesio de la resina Lewatit TP208 y la capacidad de eliminación de sulfato de la resina Lewatit Monoplus M600, trabajando en columnas de lecho fijo.

Para llevar a cabo los ensayos se utilizaron salmueras reales procedentes de la planta de desalinización de Cuevas de Almanzora (Tabla 2.1). En dicha planta se tratan alrededor de 50.000 m³/día de agua salobre subterránea con una conversión estimada del 60%. Por tanto, aproximadamente 20.000 m³ de concentrados de OI se producen diariamente.

La selección de las resinas de intercambio iónico se basó en estudios previos recogidos en la literatura (*Haghsheno et al., 2009; Tokmachev et al., 2008; Venkatesan y Wankat., 2011*) y en recomendaciones de los fabricantes de resinas. Respecto al intercambio catiónico, trabajos anteriores indican que las resinas catiónicas tipo ácido fuerte con grupos funcionales sulfónicos mostraban baja eficacia en el tratamiento de agua de mar (*Tokmachev et al., 2008*). Por tanto, se seleccionó la resina de intercambio catiónico tipo ácido débil Lewatit TP208.

Para la eliminación de sulfato se escogió la resina Lewatit Monoplus M600, que es una resina aniónica tipo base fuerte diseñada para aplicaciones de desmineralización.

Para el desarrollo de los ensayos se utilizaron columnas de lecho fijo, con un volumen de resina seca de 150 mL. La descripción detallada del esquema experimental y las condiciones de operación puede encontrarse en *Pérez-González et al., 2014*.

Las curvas de ruptura se construyeron a través del análisis de muestras sucesivas del efluente recogido a la salida de la columna de intercambio a intervalos regulares de tiempo. Las curvas de ruptura se representan utilizando el parámetro volumen de lecho (BV, *bed volume*), el cual relaciona el caudal de operación, el volumen de resina y el tiempo de operación tal como describe la ecuación 2.2.

$$BV = \frac{\text{Caudal de operación (L/h)} \cdot \text{tiempo de operación (h)}}{\text{volumen de resina (L)}} \quad (\text{Ec.2.2})$$

Este parámetro adimensional representa el volumen de salmuera equivalente al volumen de resina que circula a través de la columna de intercambio iónico para un tiempo y un caudal de operación determinados.

El intercambio catiónico se caracterizó analizando la dureza y la concentración de calcio. La dureza se determinó utilizando el método de valoración con EDTA de acuerdo al Standard Methods 2340 C

(APHA, 1998). La concentración de calcio se midió también por valoración con EDTA conforme al Standard Methods 3500-Ca B (APHA, 1998), aunque se observó que utilizando el indicador negro-azul de Eriocromo R, el cambio de color durante la valoración era de rosa a morado, en lugar de cambio de rojo a morado y finalmente a azul tal como se recoge en el Standard Methods (APHA, 1998). Esta diferencia se asocia a interferencias debidas a la elevada concentración de cloruro de los concentrados de OI utilizados en este estudio. Para comprobar que la medida de concentración de calcio mediante valoración con la modificación de cambio de color comentada era correcta, se seleccionaron varias muestras y se midió la concentración de calcio de las mismas utilizando espectroscopía de plasma ICP-OES (Perkin Elmer ICP 400). La concentración de magnesio se determinó como la diferencia entre la dureza y la concentración de calcio expresada como CaCO_3 , de acuerdo con el Standard Methods 3500-Mg B (APHA, 1998).

Para determinar la concentración de sulfato y nitrato se utilizó un cromatógrafo iónico Dionex ICS 1100 con una columna IonPac As-HC column, utilizando una disolución de 9 mM de Na_2CO_3 como eluyente, con un caudal de 1 mL/min y presión de aproximadamente 2000 psi de acuerdo con el Standard Methods 4110B (APHA, 1998).

a. Eliminación de calcio y magnesio

Las curvas de ruptura obtenidas en los experimentos de intercambio catiónico se muestran en la Figura 2.4, donde la concentración adimensional (C/C_0) de las especies, calculada respecto a la concentración inicial en el concentrado de OI, se representa frente a los volúmenes de lecho tratados (BV). La retención total de los cationes se produce hasta el punto de ruptura, que ocurre después de que cuatro volúmenes de lecho fluyan a través del lecho de resina. Las curvas de ruptura muestran que la resina tiene más afinidad por el calcio que por el magnesio, tal y como indican las series de afinidad facilitadas por el fabricante (calcio>magnesio). Aunque el punto de

ruptura se alcanza a 4 BV para ambos cationes, la saturación de la resina con calcio ocurre después de la saturación de magnesio. Para comprobar que esta hipótesis es correcta, se calculó la cantidad de calcio y magnesio adsorbida en la resina mediante un balance de masa (Guo *et al.*, 2013). A través de estos cálculos se observó que el lecho de resina no estaba totalmente saturado al final del experimento puesto que la cantidad de iones adsorbidos en la resina (2,2 meq/g resina) continuaba aumentando después de que 22 BV del concentrado de OI fluyeran a través de la columna, aunque el valor se aproxima al valor de la capacidad total de la resina facilitado por el fabricante (2,47 meq/g resina). La resina se satura antes en magnesio que en calcio. Este comportamiento fue también observado por Venkatesan y Wankat (2011) trabajando con intercambio iónico como pre-tratamiento en la desalinización por OI de agua salobre y agua de mar. Ellos observaron que el punto de ruptura del calcio ocurría después del punto de ruptura del magnesio. Por tanto, para asegurar la eliminación completa de ambos cationes, debe tomarse como referencia el punto de ruptura del Mg^{2+} para evitar la presencia de sales incrustantes en la etapa posterior de tratamiento con membranas.

Respecto al efecto del número de ciclos, las curvas de ruptura obtenidas en ciclos consecutivos fueron similares, lo cual indica que el proceso de regeneración es efectivo para recuperar la capacidad de intercambio de la resina. Se llevó a cabo un total de ocho ciclos consecutivos de carga-regeneración y se alcanzaron los mismos resultados (punto de ruptura a 4 BV).

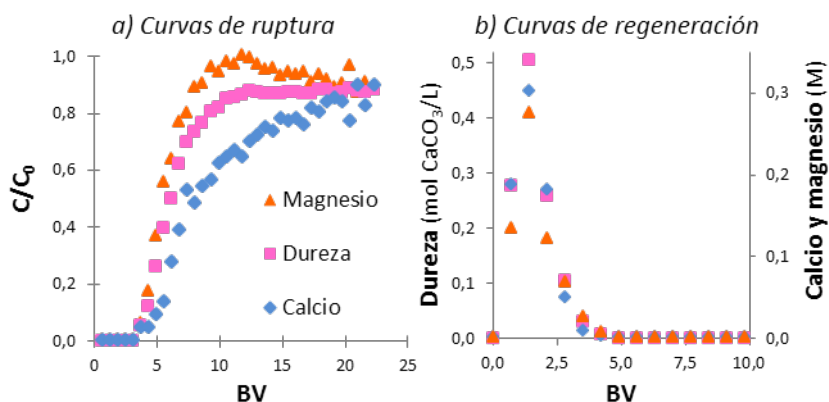


Figura 2.4. Etapa de ablandamiento por intercambio catiónico con la resina Lewatit TP208: a) Curvas de ruptura para dureza, calcio y magnesio. Caudal de alimentación 1,5 L/h; b) Curvas de regeneración utilizando HCl al 5% como disolución regenerante.

Las condiciones de regeneración y el tipo de agente regenerante, ácido clorhídrico, se seleccionaron de acuerdo a las recomendaciones del fabricante. El uso de salmueras de cloruro de sodio para la regeneración y acondicionamiento es posible en teoría pero la capacidad esperada es muy baja. De acuerdo con la literatura la concentración de cloruro de sodio que se requiere para alcanzar una regeneración efectiva de la resina debería ser muy alta, desde 70 g/L (Vaudevire et al., 2013) a 300 g/L (Comstock y Boyer, 2014). Además, la disolución regenerante de NaCl agotada constituye una corriente residual que debería ser tratada puesto que la descarga directa de esta disolución regenerante provocaría efectos ambientales adversos incluso más graves que la descarga directa de concentrados de OI. En los últimos años se han estudiado opciones de tratamiento y reutilización de estas disoluciones regenerantes (Flodman y Dvorak, 2012; Ghasemipناه, 2013; McAdam y Judd, 2008; Salvador Cob et al., 2014; Vaudevire et al., 2013), que en el caso concreto de este estudio podrían incluirse dentro del proceso de tratamiento integrado de concentrados de OI.

Como se observa en la Figura 2.4b, la regeneración completa se alcanza después de que 4 volúmenes de lecho (BV) de regenerante

fluyan a través del lecho de resina catiónica. La eficacia de la regeneración resultó ser del 93% (en base al parámetro dureza medida como $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$).

b. Eliminación de sulfato

El objetivo de esta etapa es eliminar sulfato al mismo tiempo que el efluente se enriquece en cloruro. La elevada concentración de sulfato en el concentrado de OI objeto de estudio, que es aproximadamente 88 mmol/L, es consecuencia de las características geológicas de la zona donde se encuentran los acuíferos que contienen agua salobre que alimenta a la planta de desalinización. Los estudios previos acerca del intercambio iónico de sulfato trabajaron con concentraciones de sulfato mucho menores que las que presentan los concentrados de OI (*Comstock y Boyer, 2014; Haghsheno et al., 2009; Kratochvil et al., 2009*), por lo que en este estudio se analiza la viabilidad de utilizar esta resina para la eliminación de elevadas concentraciones de sulfato en presencia de elevadas concentraciones de cloruro. Haghsheno et al. (2009) trabajaron con efluentes procedentes de una mina de cobre con una concentración de sulfato entre 5,2-9,4 mmol/L utilizando la resina Lewatit K6362. Kratochvil et al. (2009) utilizaron una disolución basada en la composición de agua subterránea con una concentración media de sulfato de 15,6 mmol/L y una concentración media de cloruro de 3,4 mmol/L. Comstock y Boyer (2014) estudiaron un proceso de intercambio iónico combinado en el cual una resina de intercambio aniónico y una resina de intercambio catiónico se dispusieron en el mismo depósito de mezcla para la eliminación simultánea de COD y dureza. El rango de concentraciones de sulfato variaba entre 0,1 y 8,6 mmol/L y se alcanzaba la eliminación del 50% del sulfato. La concentración de sulfato en la salmuera utilizada en este estudio es 10 veces mayor (88 mmol/L) que en los mencionados estudios anteriormente referenciados. Además, el presente trabajo también emplea elevadas concentraciones de cloruro (alrededor de 205 mmol/L).

Las curvas de ruptura para el sulfato y nitrato se presentan en la Figura 2.5. Aunque el objetivo de esta etapa es la eliminación de sulfato, los resultados experimentales muestran que el nitrato también se elimina debido al carácter no selectivo de la resina (*Primo et al., 2009*). El punto de ruptura, es decir, el punto de saturación máxima de la resina Lewatit Monoplus M600 respecto al sulfato se obtiene antes de que 1 BV haya pasado a través de la columna. Analizando la capacidad de adsorción de la resina, parece que la resina presenta una mayor afinidad por el nitrato, aunque la adsorción total de nitrato puede explicarse porque la concentración de nitrato es mucho menor que la concentración de sulfato. La afinidad de la resina por los aniones parece ser $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, la misma que presentan las resinas específicas para la eliminación de nitrato (*Nur et al., 2012*). Analizando la evolución de la concentración de cloruro, los resultados muestran que la concentración de cloruro aumenta inicialmente en el efluente que atraviesa la columna como resultado del intercambio de cloruro por los aniones sulfato que son retenidos en la resina aniónica, de acuerdo con el resultado esperado en una resina de intercambio aniónica. Se calculó el balance de masa y se comprobó que el número de equivalentes de cloruro liberados por la resina era igual al número de equivalentes de sulfato y nitrato adsorbidos. Por tanto, analizando la evolución de la concentración de cloruro queda demostrado que el intercambio aniónico ocurre de forma correcta, pero el volumen de resina parece no ser suficiente para alcanzar la eliminación completa de sulfato, debido a la elevada concentración de esta especie aniónica en el concentrado de Ol.

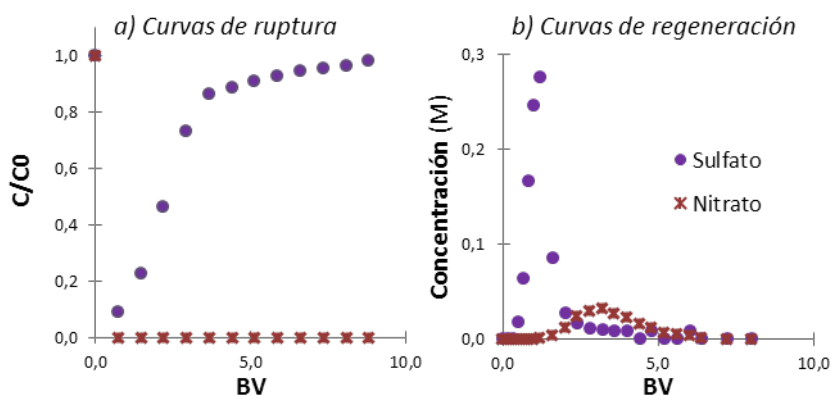


Figura 2.5. Etapa de eliminación de sulfato por intercambio aniónico con la resina Lewatit Monoplus M600: a) Curvas de ruptura para sulfato y nitrato. Caudal de alimentación 1,5 L/h; b) Curvas de regeneración utilizando NaCl al 10% como disolución regenerante.

Como agente regenerante se utilizó una disolución de NaCl al 10%. En la Figura 2.5b se observa que la regeneración de la resina respecto al sulfato se alcanza con 3 BV de regenerante, y se necesitan 6 BV de regenerante para alcanzar la regeneración completa teniendo en cuenta la eliminación del nitrato adsorbido. La eficacia de la regeneración fue del 100% (tanto para sulfato como para nitrato).

En resumen, la resina Lewatit TP208 muestra una capacidad de intercambio preferencial de Ca^{2+} sobre Mg^{2+} por lo que el magnesio determina el máximo número de volúmenes de lecho que pueden ser tratados en el proceso de purificación. Se llevaron a cabo ocho ciclos consecutivos completos de carga-regeneración, obteniendo resultados reproducibles por lo que se concluye que el proceso de regeneración es efectivo y la capacidad de intercambio de la columna catiónica se recupera satisfactoriamente.

Por el contrario, la resina aniónica Lewatit Monoplus M600 mostró una retención pobre de sulfato y la resina se satura con menos de 1 volumen de lecho de concentrado de OI. Sin embargo, es muy efectiva en la retención de nitrato. Analizando la evolución de la concentración de cloruro se demostró que el intercambio aniónico

ocurría de forma completa pero el lecho de resina parece no ser lo suficientemente alto para alcanzar la eliminación completa de sulfato.

Aunque las resinas de intercambio iónico parecen mostrar una eficacia adecuada en la eliminación de calcio y magnesio de salmueras de desalinización, se necesita estudiar detalladamente el proceso y realizar la evaluación técnica y económica de la etapa de regeneración previamente a la aplicación del proceso.

2.3.2 Nanofiltración (NF)

La nanofiltración es un proceso de separación con membranas cuya fuerza impulsora es la presión aplicada, con una eficacia de separación comprendida entre la OI y la ultrafiltración (UF). Las membranas de NF son poliméricas, asimétricas y consisten en una capa de soporte de baja resistencia con una capa superior porosa y funcionalizada activamente (Oatley et al., 2012; Yüksel et al., 2013). Las membranas de nanofiltración tienen propiedades que combinan los efectos de exclusión por tamaño y por interacciones eléctricas. Sus poros tienen normalmente un diámetro de aproximadamente 1 nm y también tienen cargas fijas. Debido a estas características, las membranas de NF retienen iones complejos multivalentes y permiten el paso de solutos pequeños sin carga o iones monovalentes (Bargeman et al., 2009; Hu et al., 2014; Van der Bruggen et al., 2004). Esto, junto con el pequeño consumo de energía y los elevados valores de flujo alcanzados, hace que las membranas de NF sean útiles en el fraccionamiento y la eliminación selectiva de solutos en corrientes de proceso complejas (Benavente et al., 2010). Sin embargo, la descripción de la separación en las membranas de NF es extremadamente compleja y depende de la micro-hidrodinámica y los fenómenos interfaciales que ocurren en la superficie de la membrana y en el interior de los nanoporos (Luo y Wan, 2013). Existe un debate significativo acerca de la naturaleza exacta de esos fenómenos complejos, y el rechazo de los compuestos se atribuye normalmente a una combinación de efectos estéricos y eléctricos (Oatley et al., 2012). El modelado del transporte de materia a través de las membranas es un aspecto ingenieril esencial. A pesar de que se han propuesto muchos modelos en la bibliografía (Gozálvez- Zafrilla et al., 2013; Hilal et al., 2007; Oatley-Radcliffe et al., 2014; Pages et al., 2013; Silva et al., 2011a; Yaroshchuk et al., 2011), no se ha desarrollado hasta el momento un modelo realista que describa el rechazo de moléculas cargadas (Van der Bruggen y Kim, 2012). Por tanto, este trabajo investiga de forma teórica y experimental la separación de sulfato y

cloruro mediante NF en disoluciones altamente salinas, proporcionando las herramientas necesarias para el diseño y la optimización en la valorización de concentrados de OI procedentes de la desalinización de agua salobre y agua de mar (*Pérez-González et al., 2015*).

La parte experimental de este estudio ha sido llevada a cabo utilizando salmueras modelo con una concentración fija de sulfato de 8000 mg/L (0,1 M), la condición más desfavorable para su eliminación, y concentraciones de cloruro en un rango desde 5000 mg/L hasta 40000 mg/L (0,2-1,2 M) con el objetivo de abarcar el rango de concentraciones de las salmueras bajo estudio procedentes de desalinización de agua de mar y desalinización de aguas salobres (Tabla 2.1). Concretamente, se prepararon cuatro salmueras sintéticas con relación molar cloruro/sulfato: $\alpha=1,7, 5,1, 10,2$ y $13,6$ con el objetivo de evaluar el efecto de la presión de operación y de la fuerza iónica en el flujo de permeado y en el rechazo de sulfato y cloruro, y también la influencia de la concentración inicial de cloruro en el rechazo de sulfato.

Los ensayos se llevaron a cabo en una módulo de membranas de flujo cruzado a escala laboratorio SEPA-CF (GEOsmomics, Francia). La selección de la membrana de nanofiltración NF270 (Dow Filmtec) se basó en la información proporcionada por el fabricante y en estudios previos recogidos en la literatura (*Hilal et al., 2007; Meihong et al., 2008; Van der Bruggen y Kim, 2012*). El área de membrana fue de $0,014 \text{ m}^2$ y se trabajó en recirculación total: el permeado y retenido retornaban al depósito de alimentación. Las presiones de trabajo utilizadas fueron 500, 1000 and 2000 kPa, y el caudal de recirculación de 2,5 L/min. La concentración de soluto en la alimentación, permeado y retenido se determinaron mediante cromatografía iónica (Dionex ICS-1100, Sunnyvale, CA, EE.UU.) utilizando una columna AS9-HC para la determinación de la concentración de aniones y una columna CS12A para la determinación de cationes.

a. Caracterización de la membrana

a.1. Análisis SEM

Para determinar el espesor de la capa activa de la membrana NF270 se tomaron micrografías electrónicas de barrido (SEM). La membrana NF270 está compuesta por una matriz soporte de poliéster, una capa intermedia de polisulfona microporosa y una capa activa de poliamida como puede verse en la Figura 2.6. Se asume que la capa activa controla los flujos de agua y sales a través de la membrana y determina la selectividad y el rechazo de sales (Ariza *et al.*, 2000). El espesor de la capa activa de poliamida, $\delta=7\pm0,27\text{ }\mu\text{m}$, se determinó a partir de las micrografías SEM.

El valor del radio de poro de la membrana NF270, $r_p=0,43\text{ nm}$, se tomó de los trabajos de Lin *et al.*, (2007) y Oatley *et al.*, (2012) los cuales calcularon este valor a partir del rechazo de solutos neutros (glucosa y glicerol). Este valor coincide con la distribución de tamaño de poro determinada por Hilal *et al.*, (2005) empleando microscopía de fuerza atómica (AFM).

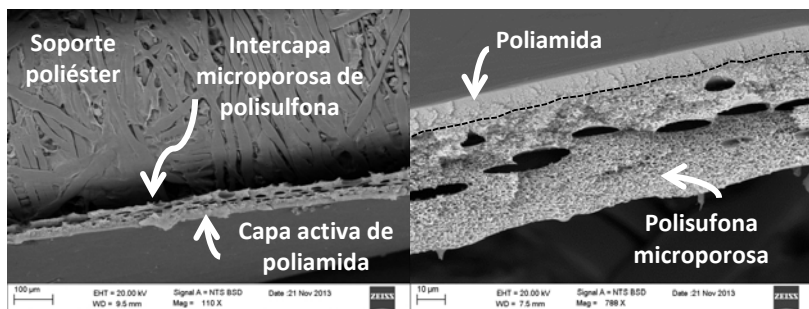


Figura 2.6. Imágenes SEM de la membrana de nanofiltración NF270 empleada.

a.2. Densidad de carga efectiva de la membrana

Las membranas de NF permiten separar iones mediante una combinación de exclusión por tamaño y exclusión por carga de los iones. La exclusión por carga de los iones está directamente relacionada con la carga fija que se distribuye uniformemente a través de la capa activa de la membrana. La magnitud de dicha carga se cuantifica a través del análisis de la “densidad de carga efectiva de la membrana” (X_d). El mecanismo de formación de la carga de la membrana está estrechamente relacionado con la concentración de la disolución en contacto con la membrana (Bandini y Vezzani, 2003; Childress y Elimelech, 1996). La determinación física de la magnitud de este parámetro no ha sido todavía entendida de forma clara y se obtiene normalmente mediante el ajuste de los datos experimentales y simulados del rechazo de iones utilizando modelos matemáticos conocidos (Bandini y Vezzani, 2003; Bowen y Mukhtar, 1996; Bowen y Mohammad, 1998; Bowen et al., 2002; Bowen y Welfoot, 2002; Bowen et al., 2004; Hu et al., 2014; Mohammad et al., 2007; Oatley et al., 2012). Sería deseable desarrollar métodos para predecir el rechazo de las especies basándose en las propiedades fisicoquímicas de los solutos y las membranas (Verliefde et al., 2009). Por tanto, este trabajo estudia la determinación de la densidad de carga efectiva de la membrana a partir de la medida del potencial de “streaming” con el objetivo de predecir los rechazos de cloruro y sulfato en disoluciones con elevada concentración de sales.

El potencial de “streaming” se midió con un analizador electrocinético SurPASS UAnton (Anton Paar, Barcelona, España). Todas las medidas se realizaron a pH 6. El potencial de “streaming” se mide normalmente utilizando disoluciones de electrolito. En la literatura se han encontrado medidas de potencial de “streaming” de la membrana NF270 utilizando disoluciones de KCl en un rango de concentración entre 0,001 y 0,01 M (Artug et al., 2007; Dalwany et al., 2011; Diop et al., 2011; Lin et al., 2007; Mänttari et al., 2006; Simon et al., 2009 y 2013). Sin embargo, esas disoluciones de electrolito no son

representativas de las condiciones aplicadas en este estudio durante los ensayos con NF. Por tanto, en este estudio se emplea un procedimiento de medida modificado basado en los fundamentos de la formación de carga superficial en las membranas de NF. Una membrana polimérica adquiere su carga superficial cuando se pone en contacto con un medio acuoso salino (*Childress y Elimelech, 1996*). Por tanto, muestras de la membrana NF270 fueron sumergidas en las salmueras estudiadas durante 24 horas para permitir que la capa activa de la membrana adquiriese la carga correspondiente (*Childress y Elimelech, 2000; Peeters et al., 1999*). Transcurrido este tiempo, el potencial de “streaming” se midió utilizando como electrolito una disolución de NaCl 0,1 M, por ser la máxima concentración admisible de acuerdo con las restricciones de operación del equipo de medida. Este protocolo experimental se desarrolló para permitir la medida del potencial de “streaming” generado cuando se trabaja con concentraciones altamente salinas como las que presentan las salmueras sintéticas utilizadas en este estudio. Los resultados alcanzados utilizando este procedimiento concuerdan con los alcanzados en otros estudios (*Deón et al., 2007; Mazzoni y Bandini, 2006*).

Los valores de potencial de “streaming” para las salmueras estudiadas se recogen en la Tabla 2.2. Las medidas se realizaron por triplicado para cada una de las concentraciones de salmuera estudiadas. No se observaron diferencias significativas entre las réplicas ni entre las distintas concentraciones de salmueras de acuerdo al valor promedio y desviación estándar. Por ello, se considera el valor promedio del potencial de “streaming” para calcular el valor del potencial zeta correspondiente (ζ) utilizando la ecuación de Helmholtz-Smoluchowsky (Ec. 2.3). Los valores de densidad de carga superficial de la membrana (σ) se determinaron utilizando la ecuación de Gouy-Chapmann (Ec. 2.4) que emplea la longitud de Debye (κ^{-1}) calculada de acuerdo a la ecuación 2.5 para cada una de las concentraciones de salmuera estudiadas. Por último,

la densidad de carga de la membrana se transforma en unidades de concentración (X_d) utilizando la ecuación 2.6, la cual asume que la carga superficial de la membrana está uniformemente distribuida en el volumen de los poros cilíndricos (Afonso et al., 2001; Cavaco Morão et al., 2008).

$$\zeta = \frac{\frac{dV_{streaming}}{dP} \mu k_{dis}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

$$\sigma = \frac{2 \varepsilon_0 \varepsilon_r K k_B T}{ze} \sinh\left(\frac{ze\zeta}{2k_B T}\right) \quad (\text{Ec. 2.4})$$

$$K^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT}{2F^2 I}} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

$$X_d = \frac{2\sigma}{r_p F} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Como era de esperar, la magnitud de la densidad de carga de la membrana aumenta con el aumento de la concentración de sales debido a la adsorción electrostática (Bandini y Vezzani, 2003; Bowen y Mukhtar, 1996; Bowen y Mohammad, 1998; Bowen et al., 2002; Bowen y Welfoot, 2002; Bowen et al., 2004; Deón et al., 2011; Hu et al., 2014; Mohammad et al., 2007; Oatley et al., 2012).

Tabla 2.2. Valores de potencial de “streaming”, potencial zeta y densidad de carga efectiva de la membrana determinados tras la inmersión de la membrana en las salmueras modelo.

$\alpha = \frac{[Cl^-]}{[SO_4^{2-}]}$	NaCl (M)	$\frac{dV_{streaming}}{dP}$ (mV/bar)	Promedio		X_d (mol/m ³)
			$\frac{dV_{streaming}}{dP}$ (mV/bar)	ζ (mV)	
1,7	0,14	-0,42±0,23			-265
5,1	0,42	-0,54±0,27			-459
10,2	0,85	-0,39±0,41	-0,4	-6,34	-649
13,6	1,13	-0,25±0,37			-750

a.3. Polarización de la concentración

En los procesos de separación con membranas en fase líquida que tienen la presión como fuerza impulsora de la filtración, tales como la NF, los solutos y partículas de la alimentación se transportan hacia la membrana junto con el disolvente. La acumulación de las especies retenidas en la zona más cercana a la membrana se conoce como polarización de la concentración y se representa como un gradiente de concentración adyacente a la membrana (Fane, 2005). El coeficiente de transferencia de masa para cada ión se determinó empleando la correlación adimensional mostrada en la ecuación 2.7 y considerando las propiedades específicas de cada ión en disolución. La correlación empleada (Ec. 2.7) fue también empleada por Silva et al., (2011b) trabajando con el mismo módulo de membranas planas y flujo cruzado SEPA CF de Osmonics.

$$Sh = 0.3125 \cdot Re^{0.57} Sc^{1/3} \quad (\text{Ec. 2.7})$$

El efecto de la polarización de la concentración en el modelo se ha calculado según la relación siguiente:

$$\frac{C_{0i} - C_{pi}}{C_{Fi} - C_{pi}} = \exp\left(\frac{J_v}{k_i}\right) \quad (\text{Ec. 2.8})$$

siendo C_{0i} la concentración en la superficie de la membrana y C_{Fi} la concentración de la alimentación.

a.4. Medida de la permeabilidad de la membrana

Para la descripción del flujo volumétrico a través de la membrana de NF se han propuesto diferentes modelos (Hagen-Poiseuille, Jonson y Boesen). Estos modelos representan la ley fundamental de Darcy (flujo proporcional al gradiente de presión) con una constante de proporcionalidad empírica, la permeabilidad (*Van der Bruggen et al., 2004*). El flujo volumétrico se relaciona con el gradiente de presión efectivo, que tiene en cuenta la presión de operación aplicada y la diferencia de presión osmótica que se genera a ambos lados de la membrana, tal y como describe la ecuación 2.9.

$$J_v = L_p \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \quad (\text{Ec.2.9})$$

$\Delta \pi$ incluye la influencia de la polarización de la concentración

$$\Delta \pi = \pi_0 - \pi_p \quad (\text{Ec. 2.10})$$

siendo π_0 la presión osmótica correspondiente a la concentración en la superficie de la membrana en la cara de alimentación y π_p la presión osmótica en el permeado. La osmolalidad de distintas disoluciones con concentraciones similares a las salmueras de desalinización se determinó experimentalmente utilizando un osmómetro crioscópico (CamLab, Löser). Como la concentración de sulfato permanece casi constante, los valores experimentales de osmolalidad obtenidos se correlacionaron con la concentración de NaCl, obteniéndose una relación lineal para el rango de concentraciones en la cara alimentación-membrana y otra relación lineal para las concentraciones en el permeado (*Pérez-González et al., 2015*). La presión osmótica se calculó a través del cálculo de la temperatura crioscópica tal y como indican las ecuaciones 2.11 y 2.12.

$$\xi = \frac{(T_f^* - T_f)}{1,86} \cdot 1000 \quad (\text{Ec. 2.11})$$

$$\pi = \frac{(T_f^* - T_f) \cdot \Delta H_f^* \cdot T}{V_{molar} \cdot T_f \cdot T_f^*} \left[\frac{R_{presión}}{R} \right] \quad (\text{Ec. 2.12})$$

Los datos experimentales de flujo de agua pura muestran una buena linealidad con la presión transmembrana en el rango desde 500 kPa a 2000 kPa (coeficiente de regresión $R^2=0,99$) y el valor obtenido de permeabilidad del agua pura $L_{pw} = 3,96 \cdot 10^{-11} \text{ m/Pa}\cdot\text{s}$ (293 K) es muy similar al valor obtenido por Nghiem y Hawkes (2007), $L_{pw}=3,75 \cdot 10^{-11} \text{ m/Pa}\cdot\text{s}$, para la misma membrana NF270 (Dow Filmtec). Trabajando con disoluciones salinas, la permeabilidad de la disolución decrece a medida que aumenta el valor de la fuerza iónica aunque la relación con la presión de operación sigue siendo lineal. Este comportamiento también fue observado por otros autores (Bargeman et al., 2009; Oatley-Radcliffe et al., 2014; Rodrigues et al., 2010). En este estudio, la permeabilidad de la disolución salina a través de la membrana (L_p) varía con el incremento de la concentración de forma exponencial (Figura 2.7). Esta misma tendencia fue observada por Otero et al., (2006), quienes concluyeron que la permeabilidad de la disolución decrecía de forma exponencial a medida que aumentaba la concentración inicial de sales.

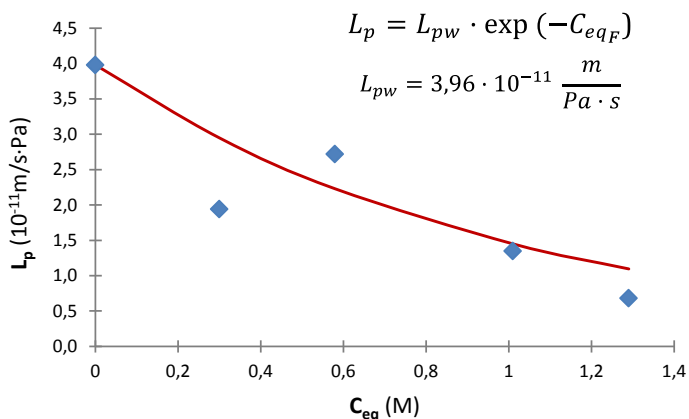


Figura 2.7. Variación de la permeabilidad de la membrana con la concentración de la salmuera.

b. Rechazo de sales

b.1. Efecto de la presión de operación

Los resultados experimentales de rechazo de sulfato, sodio y cloruro con la membrana de nanofiltración NF270 en función de la presión de operación se representan en la Figura 2.8. El rechazo de iones se determinó a partir de la diferencia de la concentración del ión en el permeado (C_{Pi}) y la concentración del ión en el retenido (C_{Ri}) de acuerdo con la ecuación 2.13.

$$\mathcal{R}_i = 1 - \frac{C_{Pi}}{C_{Ri}} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

El rechazo de los tres iones aumenta con el incremento de la presión de operación. El flujo de agua también aumenta cuando aumenta la presión de operación, pero el flujo de iones puede ser eléctrica y/o estéricamente impedido, lo cual da como resultado un efecto de dilución en el permeado (Fang y Deng, 2014). Por tanto este efecto produce que en el permeado la concentración de iones sea más baja por lo que el rechazo de iones es mayor. Para la menor relación molar cloruro/sulfato estudiada, $\alpha=1,7$, el rechazo de cloruro aumenta desde -1,8% a 17,2%, el rechazo de sulfato aumenta ligeramente de 95,2% a 95,9% y el rechazo de sodio se incrementa desde 52,7% a 60,4% en el rango de presiones de operación estudiadas (desde 500 a 2000 kPa). Para el caso de la relación molar mayor, $\alpha=13,6$, el rechazo de cloruro varía desde 1,7% a 10,1% y el rechazo de sodio desde 12,0% a 17,0%, mientras que el rechazo de sulfato alcanza su valor más bajo de 75,5% trabajando a la menor presión de 500 kPa. En resumen, el rechazo de sulfato alcanzado varía en el rango de 76-96% mientras que el rechazo de cloruro se mantiene en valores menores del 18% para todos los casos de presiones y concentraciones de sales estudiados.

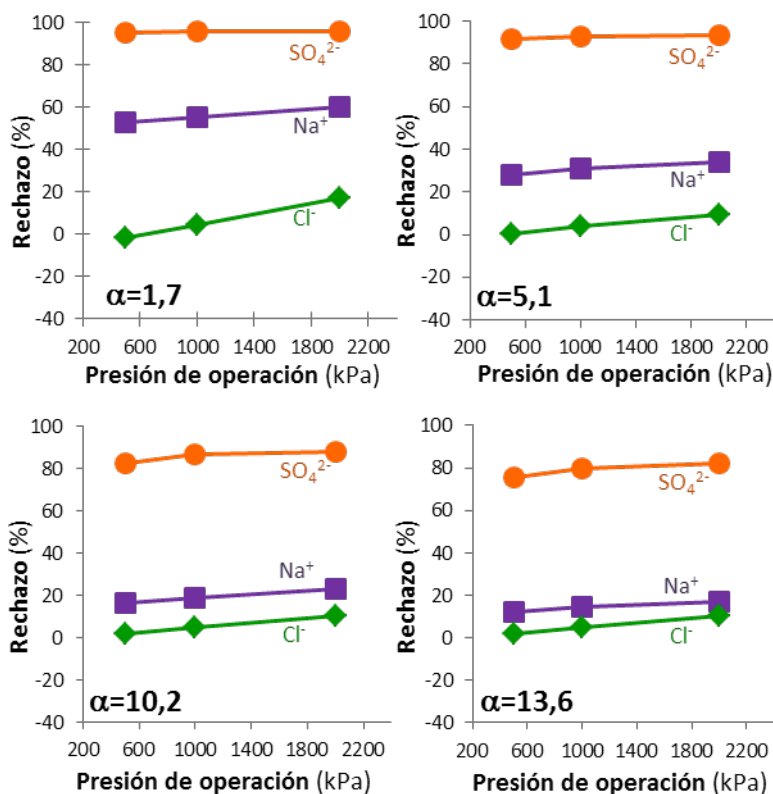


Figura 2.8. Resultados experimentales de rechazo de iones en función de α (relación molar $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$) y de la presión de operación.

b.2. Efecto de la concentración inicial de cloruro y de la fuerza iónica

En las condiciones estudiadas, el comportamiento del rechazo de iones en función de la concentración inicial de cloruro y en función de la fuerza iónica de la disolución es similar, debido a la influencia de la primera variable en el valor de fuerza iónica de la disolución. El mecanismo de exclusión de Donnan juega un papel fundamental en el rechazo de solutos inorgánicos (Verliefde et al., 2008). El rechazo negativo de cloruro es un fenómeno frecuentemente observado que ocurre cuando la NF se aplica a la separación de mezclas de sales y moléculas orgánicas cargadas de gran tamaño y también en el caso

de mezclas de sales con iones mono y multivalentes (*Bowen y Welfoot, 2005; Gilron et al., 2001*). Perry y Linder (*1989*) explicaron por primera vez este fenómeno y mostraron que el rechazo negativo surge de la distribución que crea el efecto de exclusión de Donnan entre la disolución y la membrana. Además, el aumento de la fuerza iónica o de la concentración inicial de cloruro reduce la capacidad de retención de la membrana debido a la menor influencia de la exclusión Donnan (*Jiraratananon et al., 2000*). En este caso, la membrana NF270 es una membrana negativamente cargada, por tanto, la membrana atrae los cationes sodio (contra-iones) mientras que repele los aniones cloruro y sulfato (co-iones). Este efecto de exclusión por carga de los iones facilita el transporte de los cationes sodio a través de la membrana hacia el permeado, y para mantener la condición de electroneutralidad, los co-iones (sulfato y cloruro) también tienen que atravesar la membrana. La permeación de cloruro es mayor que la permeación de sulfato debido a que el anión cloruro tiene menor carga iónica (menor repulsión electrostática) y menor radio iónico (menor impedimento estérico). Esta es la razón que hace que el rechazo de sulfato sea mayor que el rechazo de cloruro. La Figura 2.9 muestra que el rechazo de iones sodio disminuye con el aumento de la fuerza iónica como resultado del aumento de la concentración de sodio en el permeado. Debido al hecho de que el rechazo de cloruro no se ve afectado por el aumento de la fuerza iónica, un número mayor de iones sulfato tiene que atravesar la membrana hacia el permeado para mantener la condición de electroneutralidad. De esta forma se explica la disminución del rechazo de sulfato con el aumento de la fuerza iónica de la disolución.

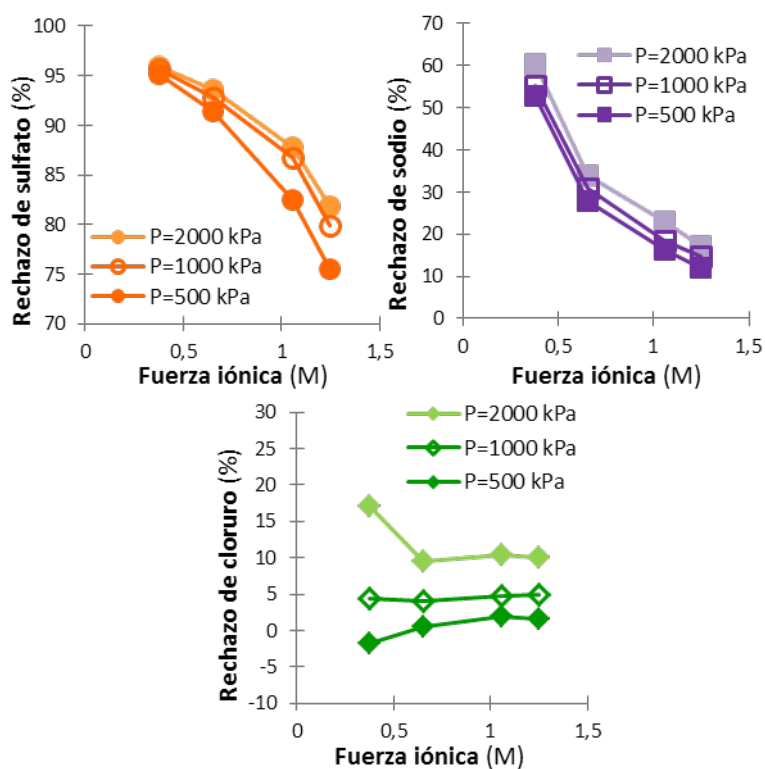


Figura 2.9. Resultados experimentales de rechazo de sulfato, sodio y cloruro en función de la fuerza iónica para cada una de las presiones de operación (valor de pH $6,3 \pm 0,3$).

El rechazo de sulfato de la membrana NF270 disminuye desde 95,9% a 81,3% cuando la concentración inicial de cloruro aumenta desde 0,2 a 1,2 M para la presión de operación de 2000 kPa, y desde 95,2% a 75,5% en el mismo rango de variación de concentración inicial de cloruro para la presión de operación de 500 kPa.

c. Modelado del rechazo de iones

En este estudio se ha utilizado el modelo *Donnan Steric Pore Model* (DSPM) para describir los resultados de la nanofiltración (flujo de permeado y rechazo de iones) de salmueras sintéticas multicomponente utilizando la membrana NF270. Este modelo fue propuesto por Bowen y Mukhtar (1996) y revisado por Bowen y Mohammad (1998). Bandini y Vezzani (2003) ampliaron este modelo incluyendo el fenómeno de la exclusión dieléctrica (DE) como efecto adicional que influye en la partición electrostática, pero llegaron a la conclusión de que en el caso de mezclas NaCl-Na₂SO₄ la exclusión dieléctrica no tenía un efecto relevante en la determinación de los rechazos de iones, por lo que se obtenían resultados similares a través de los modelos DSPM y DSPM&DE. En este estudio se realizó el mismo análisis y se llegó a la misma conclusión: la exclusión dieléctrica no contribuye de forma significativa en la simulación de los rechazos de iones en mezclas de NaCl-Na₂SO₄ de elevada concentración. Sin embargo, en el caso de trabajar con mezclas de sales complejas, que contengan por ejemplo sales de calcio o magnesio, los efectos de la exclusión dieléctrica deberían tenerse en cuenta (Bandini y Vezzani, 2003).

En el modelo DSPM, las ecuaciones de transporte de iones a través de la membrana se basan en la ecuación de Nernst-Planck extendida, que tiene en cuenta la difusión, electro-migración y convección de los iones en los poros de la membrana. También se tienen en cuenta los factores de impedimento que afectan a la difusión y convección de las especies en el interior de los poros de la membrana a través de los factores K_{d_i} y K_{c_i} . La partición iónica en la interfase alimentación-membrana y en la interfase membrana-permeado tiene en cuenta dos mecanismos de separación: el impedimento estérico y el equilibrio de Donnan. Por tanto, el modelo matemático del transporte de masa en NF tiene en cuenta: a) la polarización de la concentración de la alimentación; b) el equilibrio de partición de las

especies en la interfase alimentación-membrana; c) el transporte de soluto a través de los poros de la membrana mediante una combinación de convección, difusión y electro-migración y d) el equilibrio de partición de las especies en la interfase membrana-permeado. Además, el modelo matemático propuesto incluye los balances de materia en la celda de NF para obtener la descripción del retenido. Las ecuaciones fundamentales del modelo propuesto se detallan en la Tabla 2.3.

La membrana se caracteriza a través de tres parámetros que son necesarios para predecir la concentración de permeado con el modelo de transporte de NF: radio de poro de la membrana (r_p), espesor de la capa activa de la membrana (δ) y densidad de carga efectiva de la membrana (X_d). Como se comentó previamente el valor del radio de poro se tomó de la literatura y el espesor de la capa activa de la membrana se obtuvo del análisis de micrografías SEM. La carga de la membrana se origina por la disociación de grupos ionizables en la superficie de la membrana y en el interior de la estructura porosa de la misma. Estudios previos recogen valores de la densidad de carga efectiva de la membrana (X_d) obtenidos a través del mejor ajuste de los datos experimentales de rechazo frente a los datos de flujo total (*Bandini, 2007; Mohammad et al., 2007; Navarro et al., 2008*). En otros estudios se mide el potencial de “streaming” para calcular la densidad de carga de la membrana trabajando con disoluciones diluidas de sales simples (concentraciones de 2 órdenes de magnitud menores que los concentrados de OI) y con diferentes membranas (*Cavaco Morão et al., 2008; Deón et al., 2011; Escoda et al., 2010; Szymczyk y Fievet, 2005*). Sin embargo, en este trabajo se desarrolla un procedimiento experimental para obtener este parámetro a partir de medidas experimentales del potencial de “streaming” con disoluciones salinas de elevada concentración que simulan los concentrados de OI procedentes de plantas de desalinización.

Tabla 2.3. Ecuaciones fundamentales del modelo de NF propuesto

Balances de materia

$$Q_F = Q_R + Q_P$$

$$C_{Fi} \cdot Q_F = C_{Ri} \cdot Q_R + C_{Pi} \cdot Q_P$$

$$Q_P = J_v \cdot A$$

$$J_v = L_p(\Delta P - \Delta \pi)$$

$$\sum_{i=1}^n z_i \cdot C_{Ri} = 0$$

$$C_{eq} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n |z_i| C_{Fi}$$

a) Polarización de la concentración en la alimentación

$$\frac{C_{0i} - C_{pi}}{C_{Fi} - C_{pi}} = \exp\left(\frac{J_v}{k_i}\right)$$

b) Equilibrio de partición de los iones en la interfaz alimentación/membrana

$$\frac{C_{1i}}{C_{0i}} = \phi_i \exp[-z_i \Delta \psi_{Donnan}(0)]$$

c) Transporte de solutos a través de la membrana

$$J_{Si} = J_v K_{ci} C_i - D_{pi} \frac{dC_i}{dx} - z_i C_i D_{pi} \frac{F}{RT} \frac{d\psi}{dx}$$

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{\sum_{i=1}^n z_i \frac{J_v}{D_{pi}} [K_{ci} C_i - C_{Pi}]}{\left(\frac{F}{RT}\right) \sum_{i=1}^n z_i^2 C_i}$$

$$J_{Si} = J_v \cdot C_{Pi}$$

$$D_{pi} = K_{di} \cdot D_{\infty i}$$

Factores de impedimento ($0 < \lambda \leq 0.8$)

$$K_{di} = 1.0 - 2.30\lambda_i + 1.154\lambda_i^2 + 0.224\lambda_i^3$$

$$K_{ci} = 1.0 + 0.054\lambda_i - 0.988\lambda_i^2 + 0.441\lambda_i^3$$

d) Equilibrio de partición de los iones en la interfaz membrana/permeado

$$\frac{C_{2i}}{C_{Pi}} = \phi_i \exp[-z_i \Delta \psi_{Donnan}(\delta)]$$

Partición estérica

$$\phi_i = (1 - \lambda_i)^2 \quad \lambda_i = \frac{r_i}{r_p}$$

Condiciones de electroneutralidad

$$\sum_{i=1}^n z_i C_{Pi} = 0 \quad \sum_{i=1}^n z_i C_i + X_d = 0$$

Las ecuaciones del modelo matemático se resolvieron utilizando el software Aspen Custom Modeler (AspenTech). La polarización de la concentración aumenta con el aumento de la concentración de la disolución salina cuando el sistema trabaja con flujo de permeado constante. En este trabajo, sin embargo, se ha analizado la contribución de la polarización de la concentración y para las concentraciones más altas ($\alpha = 10,2$ y $13,6$), la influencia de la polarización de la concentración es despreciable principalmente debido a la disminución del flujo de permeado. Por otro lado, la influencia de la polarización de la concentración es mayor a bajas concentraciones salinas ($\alpha = 1,2$ y $5,1$) porque el flujo de permeado medido es mayor operando a altas presiones y para ambas concentraciones. El efecto de la polarización de la concentración en la simulación del rechazo de los iones se representa en la Figura 2.10b, validando el razonamiento anterior.

La ecuación de Nernst-Planck extendida tiene en cuenta la convección (gradiente de presión), la difusión (gradiente de concentración) y la electro-migración (gradiente de potencial eléctrico) (Fievet *et al.*, 2002). El término de electro-migración describe la migración como resultado de la aplicación de un campo eléctrico. En el caso de la nanofiltración no se aplica una corriente eléctrica externa pero la contribución de la electro-migración se debe a la carga de los iones y la diferencia de concentración de los iones a ambos lados de la membrana. Por lo tanto, de acuerdo con esta definición sería esperable que la contribución de la componente de electro-migración al flujo de iones a través de la membrana fuese menor que cuando se aplica un campo eléctrico externo, como en el caso de la electrodiálisis. Para comprobar esta hipótesis, se analiza la contribución de cada mecanismo de transporte al flujo de iones a través de la membrana. Debido a que la membrana repele a los co-iones y atrae a los contra-iones debido al efecto Donnan, la concentración de los co-iones en la membrana es menor que la de los contra-iones. En consecuencia, los cálculos de la contribución de cada

mecanismo de transporte al flujo de electrolitos se desarrollan teniendo en cuenta los co-iones (cloruro y sulfato) que son las especies limitantes del transporte global de electrolitos a través de la membrana (*Fievet et al., 2002*). Por tanto, se calcula la contribución individual de los mecanismos de transporte al flujo de cloruro y sulfato (J_{s_i}) desde la alimentación al permeado. Considerando las contribuciones al transporte a través de la membrana para ambos iones se observa que la difusión es el mecanismo que gobierna el transporte en esta membrana fuertemente cargada (*Szymczyk et al., 2003*) y la densidad de carga efectiva de la membrana tiene una gran influencia en la contribución de cada mecanismo de transporte. La densidad de carga efectiva de la membrana se hace más negativa a medida que aumenta la concentración de sales, es decir, a medida que aumenta α (relación molar cloruro/sulfato) (Tabla 2.2).

El análisis de la contribución de cada mecanismo individual para el caso del flujo de cloruro (Tabla 2.4) muestra que cuanto más negativa es la densidad de carga de la membrana, la contribución de la electro-migración es menor, porque cuanto mayor es la carga negativa de la membrana mayor es la repulsión de cloruro (*Verliefde et al., 2008*). Por el contrario, cuanto más negativa es la densidad de carga efectiva de la membrana, mayor es la contribución de la difusión (*Szymczyk et al., 2003*). La difusión está directamente relacionada con el gradiente de concentración, y debido al incremento de la repulsión de cloruro cuando la membrana está más negativamente cargada, el gradiente de concentración entre la membrana y el permeado es mayor. La contribución del mecanismo de convección está directamente relacionada con el gradiente de presión, y como puede observarse en la Tabla 2.4 la contribución del mecanismo de convección es mayor a medida que aumenta la presión de operación.

Tabla 2.4. Contribución de los mecanismos de difusión, convección y electro-migración al flujo de cloruro a través de la membrana de NF.

	P (kPa)	J_s cloruro (10^{-3} mol/m ² s)	% Difusión	% Convección	% Electro-migración
$\alpha=1,7$	500	1,92	71%	11%	18%
	1000	3,01	66%	13%	22%
	2000	5,30	55%	16%	28%
$\alpha=5,1$	500	3,18	73%	14%	13%
	1000	5,31	71%	14%	15%
	2000	9,40	64%	16%	20%
$\alpha=10,2$	500	3,04	75%	17%	8%
	1000	5,87	73%	17%	10%
	2000	11,20	70%	18%	12%
$\alpha=13,6$	500	2,83	76%	17%	7%
	1000	5,81	75%	18%	8%
	2000	11,40	72%	18%	10%

Respecto a las contribuciones de los diferentes mecanismos al transporte de sulfato (Tabla 2.5), se observaron las tendencias siguientes: i) a medida que aumenta la relación molar cloruro/sulfato, o lo que es lo mismo, a medida que aumenta la concentración inicial de cloruro, el porcentaje de electro-migración que contribuye al transporte de sulfato sigue la misma tendencia que para el transporte de cloruro. Sin embargo, los valores de contribución de la electro-migración son menores porque el sulfato es un ión divalente y por tanto la repulsión que ejerce la membrana es mayor que para el caso del cloruro (*Peeters et al., 1999*); ii) la contribución de la difusión al transporte de sulfato es casi constante puesto que el gradiente de concentración de sulfato no sufre grandes variaciones al aumentar la concentración de cloruro de la disolución; iii) respecto al porcentaje de contribución del mecanismo de

transporte por convección para el transporte de sulfato, la contribución de este mecanismo aumente a medida que la presión de operación aumenta desde 500 kPa a 2000 kPa.

Tabla 2.5. Contribución de los mecanismos de difusión, convección y electro-migración al flujo de sulfato a través de la membrana de NF.

	P (kPa)	J_s sulfato (10^{-5} mol/m ² s)	% Difusión	% Convección	% Electro-migración
$\alpha=1,7$	500	8,11	82%	11%	7%
	1000	14,10	71%	17%	11%
	2000	40,10	55%	27%	18%
$\alpha=5,1$	500	6,37	90%	7%	3%
	1000	9,02	83%	12%	5%
	2000	17,70	70%	20%	10%
$\alpha=10,2$	500	5,65	95%	4%	1%
	1000	7,37	91%	8%	2%
	2000	11,30	83%	14%	4%
$\alpha=13,6$	500	5,00	96%	4%	1%
	1000	6,51	93%	6%	1%
	2000	9,42	86%	12%	2%

Tras haber analizado el transporte de iones a través de la membrana, se comparan los datos experimentales y simulados de rechazo de iones en función de la presión de operación. Los datos de flujo volumétrico simulados muestran una precisión aceptable respecto a los valores experimentales (Figura 2.10a), y el modelo propuesto predice la disminución de flujo de permeado observada a medida que la concentración de sales aumenta. En la Figura 2.10b se representan los rechazos experimentales de sulfato, sodio y cloruro (símbolos) junto con los resultados simulados (líneas azules sólidas) teniendo en cuenta la polarización de la concentración. También se representan los resultados simulados sin tener en cuenta la polarización de la

concentración (líneas rojas discontinuas) para mostrar la influencia de este fenómeno y confirmar que su influencia es menor a medida que aumenta la concentración de sales de la disolución estudiada, como se explicó anteriormente, debido a que predomina la disminución del flujo de permeado. Como puede observarse, el ajuste de los resultados experimentales al modelo propuesto teniendo en cuenta la polarización de la concentración es bueno, con una desviación estándar promedio de 2% para el sulfato, 2% para el sodio y 3% para el cloruro. Por tanto, el modelo propuesto y el cálculo de parámetros recogidos en este estudio describen satisfactoriamente el comportamiento del rechazo de las especies iónicas (cloruro, sulfato y sodio) cuando se aplica nanofiltración con la membrana NF270 a disoluciones modelo que representan los concentrados de ósmosis inversa objeto de estudio en esta tesis doctoral.

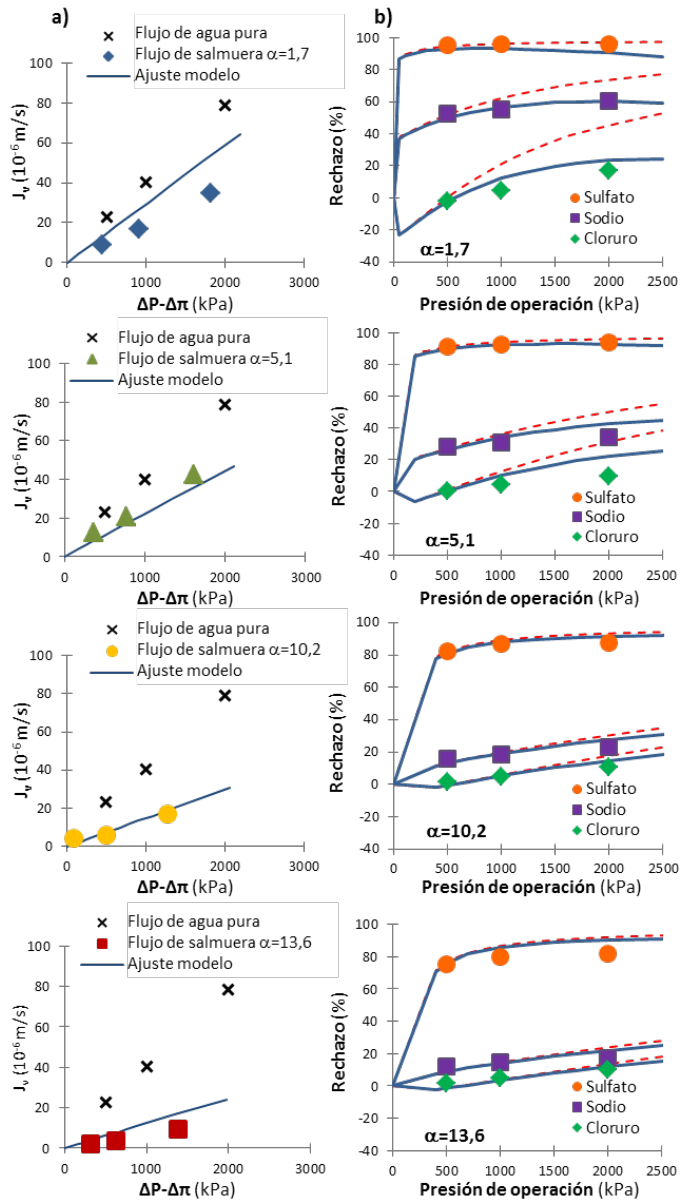


Figura 2.10. a) Datos de flujo experimental (símbolos) y flujo simulado (líneas sólidas) comparados con el flujo experimental de agua pura en función de α y de la presión efectiva. b) Rechazo de iones experimental (símbolos) y simulados (líneas) en función de α y la presión de operación. Resultados simulados sin tener en cuenta la polarización de la concentración (---) y teniendo en cuenta la polarización de la concentración (—).

d. Nomenclatura

A	superficie de la membrana (m^2)
C	concentración (mol/m^3)
C_1	concentración en la membrana en la interfase alimentación- membrana (mol/m^3)
C_2	concentración en la membrana en la interfase membrana- permeado (mol/m^3)
C_F	concentración en la alimentación (mol/m^3)
C_P	concentración en el permeado (mol/m^3)
C_R	concentración en el retenido (mol/m^3)
C_{eq}	concentración equivalente (mol/m^3)
D_∞	difusividad de los iones (m^2/s)
D_p	difusividad modificada por impedimento (m^2/s)
e	carga del electrón (C)
F	constante de Faraday (C/mol)
J_S	flujo molar de soluto ($\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$)
J_V	flujo volumétrico total (m/s)
k_B	constante de Boltzmann (J/K)
k_{dis}	conductividad de la disolución electrolítica (S/m)
K_c	factor de impedimento por convección, adimensional
K_d	factor de impedimento por difusión, adimensional
L_p	permeabilidad de la disolución a través de la membrana ($\text{m}/\text{s} \cdot \text{Pa}$)
L_{pw}	permeabilidad del agua pura a través de la membrana ($\text{m}/\text{s} \cdot \text{Pa}$)
N_A	número de Avogadro
Q_F	caudal de alimentación (m^3/s)
Q_P	caudal de permeado (m^3/s)
Q_R	caudal de retenido (m^3/s)
r_i	radio iónico de Stokes (m)
r_p	radio de poro efectivo de la membrana (m)
$\mathcal{R}$	rechazo, adimensional
R	constante universal de los gases (J/mol K)

$R_{\text{presión}}$	constante universal de los gases ($\text{Pa m}^3 / \text{K mol}$)
T	temperatura de operación (K)
T_f	temperatura de fusión de la disolución (K)
T_f^*	temperatura de fusión del agua (K)
V_{molar}	volumen molar de agua (m^3/mol)
$V_{\text{streaming}}$	potencial de “streaming” (V)
X_d	densidad de carga efectiva de la membrana (mol/m^3)
z	valencia iónica, adimensional

Letras griegas

α	relación molar cloruro /sulfato ($\alpha = [\text{Cl}^-](\text{M})/[\text{SO}_4^{2-}](\text{M})$)
δ	espesor efectivo de la capa activa de la membrana (m)
ΔH_f^*	calor latente de fusión del agua (J/mol)
$\Delta\pi$	diferencia de presión osmótica a través de la membrana (Pa)
ΔP	diferencia de presión aplicada a través de la membrana (Pa)
$\Delta\psi_{\text{Donnan}}$	potencial de Donnan, adimensional
ϵ_0	permitividad del vacío ($\text{C}/\text{m}\cdot\text{V}$)
ϵ_r	constante dieléctrica del agua, adimensional
κ^{-1}	longitud de Debye (m)
ξ	osmolalidad ($\text{mosmol}/\text{kg H}_2\text{O}$)
ζ	potencial zeta (V)
λ	tamaño relativo del soluto iónico ($\lambda = r_i/r_p$), adimensional
μ	viscosidad de la disolución ($\text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}$)
σ	carga eléctrica superficial de la membrana (C/m^2)
Φ	coeficiente de partición estérica, adimensional

Subíndices

i	ión
F	alimentación
P	permeado
R	retenido

2.4 Referencias.

Afonso, M.D., Hagmeyer, G., Gimbel, R. *Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salts solutions*. Separation and Purification Technology 22-23 (2001) 529-541.

Ahmad, M., Williams, P. *Assessment of desalination technologies for high saline brine applications-Discussion Paper*. Desalination and Water Treatment 30 (2011) 22-36.

Ahmed, M., Shayya, W.H., Hoey, D., Mahendran, A., Morris, R., Al-Handaly, J. *Use of evaporation ponds for brine disposal in desalination plants*. Desalination 130 (2000) 155-168.

Ahmed, M., Shayya, W.H., Hoey, D., Al-Handaly, J. *Brine disposal from reverse osmosis desalination plants in Oman and the United Arab Emirates*. Desalination 133 (2001) 135-147.

Ahmed, M., Arakel, A., Hoey, D., Thumarukudy, M.R., Goosen, M. F. A., Al-Haddabi, M., Al-Belushi, A. *Feasibility of salt production from inland RO desalination plant reject brine: A case study*. Desalination 158 (2003) 109-117.

Al Bazed, G, Ettouney, R.S., Tewfik, S.R., Sorour, M.H., El-Rifai, M.A. *Salt recovery from brine generated by large-scale seawater desalination plants*. Desalination and Water Treatment 52 (2014) 4689-4697.

Alexandratos, S.D. *Ion-Exchange Resins: A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research*. Industrial & Engineering Chemistry Research 48 (2009) 388-398.

APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, Washington, DC, 1998.

Ariza, M.J., Cañas, A., Benavente, J. *Electrical and surface chemical characterizations of the active layer of composite polyamide/polysulphone nanofiltration commercial membranes*. Surface and Interface Analysis 30 (2000) 425-429.

Artug, G., Roosmasari, I., Richau, K., Hapke, J. *A comprehensive characterization of commercial nanofiltration membranes*. Separation Science and Technology 42(2007) 2947-2986.

Badruzzaman, M., Oppenheimer, J., Adham, S., Kumar, M. *Innovative beneficial reuse of reverse osmosis concentrate using bipolar membrane electrodialysis and electrochlorination processes*. Journal of Membrane Science 326 (2009) 392-399.

Bandini, S., Vezzani, D. *Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization*. Chemical Engineering Science 58 (2003) 3303-3326.

Bandini, S. *Modelling the mechanism of charge formation in NF membranes: Theory and application*. Journal of Membrane Science 264 (2007) 75-86.

Bargeman, G., Steensma, M., ten Kate, A., Westerink, J.B., Demmer, R.L.M., Bakkenes, H., Manuhutu, C.F.H., *Nanofiltration as energy-efficient solution for sulfate waste in vacuum salt production*, Desalination 245 (2009) 460-468.

Benavente, J., Silva, V., Prádanos, P., Palacio, L., Hernández, A., Jonson, G. *Comparison of the volume charge density of nanofiltration membranes obtained from retention and conductivity experiments*. Langmuir 26 (2010) 11841-11849.

Bowen, W.R., Mukhtar, H. *Characterisation and prediction of separation performance of nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science 112 (1996) 263-274.

Bowen, W.R., Mohammad, A.W. *Diafiltration by Nanofiltration: Prediction and Optimization*. AIChE Journal 44 (1998) 1799-1812.

Bowen, W.R., Welfoot, J.S., Williams, P.M. *Linearized transport model for nanofiltration: Development and Assessment*. AIChE Journal 48 (2002) 760- 773.

Bowen, W.R., Welfoot, J.S. *Modelling of membrane nanofiltration-pore size distribution effects*. Chemical Engineering Science 57 (2002) 1393-1407.

Bowen, W.R., Cassey, B., Jones, P., Oatley, D.L. *Modelling the performance of membrane nanofiltration-application to an industrially relevant separation*. Journal of Membrane Science 242 (2004) 211-220.

Bowen, W.R., Welfoot, J.S. *Modelling the performance of nanofiltration membranes*, in: A.I. Schäfer, A.G. Fane, T.D. Waite (Eds.), *Nanofiltration-Principles and Applications*, Elsevier, Amsterdam (2005) 119-146.

Cavaco Morão, A.I., Szymczyk, A., Fievet, P., Brites Alves, A.M. *Modelling the separation by nanofiltration of a multi-ionic solution relevant to an industrial process*. Journal of Membrane Science 322 (2008) 320-330.

Childress, A.E., Elimelech, M. *Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science 119 (1996) 253-268.

Childress, A.E., Elimelech, M. *Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (Electrokinetic) characteristics*, Environmental Science and Technology 34 (2000) 3710-3716.

Clifford, D., Sorg, T.J., Ghurye, G.L. *Ion Exchange and Adsorption of Inorganic Contaminants*, in: J.K. Edzwald (Ed.), *Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water*, McGraw-Hill Inc., New York (2011) pp. 12.1-12.96.

Comstock, S.E.H., Boyer, T.H. *Combined magnetic ion exchange and cation exchange for removal of DOC and hardness*. Chemical Engineering Journal 241 (2014) 366-375.

Dalwany, M., Benes, N.E., Bargeman, G., Stamatialis, D., Wessling, M. *Effect of pH on the performance of polyamide/polyacrylonitrile based thin film composite membranes*. Journal of Membrane Science 372 (2011) 228-238.

Deón, S., Dutournié, P., Bourseau, P. *Modeling Nanofiltration with Nernst-Planck Approach and Polarization Layer*. AIChE Journal 53 (8) (2007) 1952-1969.

Deón, S., Escoda, A., Fievet, P. *A transport model considering charge adsorption inside pores to describe salts rejection by nanofiltration membranes*. Chemical Engineering Science 66 (2011) 2823-2832.

Diop, S.N., Diallo, M.A., Diawara, C.K., Cot, D. *Intrinsic properties and performances of NF270 and XLE membranes for water filtration*. Water Science and Technology 11 (2011) 186-193.

Escoda, A., Fievet, P., Lakard, S., Szymczyk, A., Déon, S. *Influence of salts on the rejection of polyethylene glycol by an NF organic membrane: Pore swelling and salting-out effects*. Journal of Membrane Science 347 (2010) 174-182.

Fane, A.G. *Module design and operation*, in: A.I. Schäfer, A.G. Fane, T.D. Waite (Eds.), *Nanofiltration-Principles and Applications*, Elsevier, Amsterdam (2005) 67-88.

Fang, J., Deng, B. *Rejection and modeling of arsenate by nanofiltration: Contributions of convection, diffusion and electromigration to arsenic transport*. Journal of Membrane Science 453 (2014) 42-51.

Fievet, P., Labbez, C., Szymczyk, A., Vidonne, A., Foissy, A., Pagetti, J. *Electrolyte transport through amphoteric nanofiltration membranes*. Chemical Engineering Science 57 (2002) 2921-2931.

Flodman, H.R., Dvorak, B.I. *Brine reuse in ion-exchange softening: salt discharge, hardness leakage, and capacity tradeoffs*. Water Environment Research 84 (2012) 535–543.

Gabelich, C.J., Rahardianto, A., Northrup, C.R., Yun, T.I., Cohen, Y. *Process evaluation of intermediate chemical demineralization for water recovery enhancement in production-scale brackish water desalting*. Desalination 272 (2011) 36-45.

Gao, W. *Freeze concentration for membrane concentrate treatment and volume reduction*. Desalination and Water Treatment 51 (2013) 1200-1204.

Ghasemipannah, K. *Treatment of ion-exchange resins regeneration wastewater using reverse osmosis method for reuse*. Desalination and Water Treatment 51 (2013) 5179-5183.

Ghyselbrecht, K., Huygebaert, M., Van der Bruggen, B., Ballet, R., Meerrchaert, B., Pinoy, L. *Desalination of an industrial saline water with conventional and bipolar membrane electrodialysis*. Desalination 318 (2013) 9-18.

Ghyselbrecht, K., Silva, A., Van der Bruggen, B., Boussu, K., Meesschaert, B., Pinoy, L. *Desalination feasibility study of an industrial NaCl stream by bipolar membrane electrodialysis*. Journal of Environmental Management 140 (2014) 69-75.

Gilron, J., Gara, N., Kedem, O. *Experimental analysis of negative salt rejection in nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science 185 (2001) 223-236.

Gozálvez-Zafrilla, J.M., Santafé-Moros, A., García-Díaz, J.C. *Crossed mixture-process design approach to model nanofiltration rejection for non-dilute multi-ionic solutions in a given range of solution compositions*. Desalination 315 (2013) 61-69.

Guo, T., Wang, S., Ye, X., Liu, H., Gao, X., Li, Q., Guo, M., Wu, Z. *Competitive adsorption of Li, K, Rb, and Cs onto three ion exchange resins*. Desalination and Water Treatment 51 (2013) 3954-3959.

Haghsheno, R., Mohebbi, A. , Hashemipour, H., Sarrafi, A. *Study of kinetic and fixed bed operation of removal of sulfate anions from an industrial wastewater by anion exchange resin*. Journal of Hazardous Materials 166 (2009) 961-966.

Hajbi, F., Hammi, H., M'Nif, A. *Reuse of RO desalination plant reject brine*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion 31 (2010) 341-347.

Hilal, N., Al-Zoubi, H., Mohammad, A.W., Darwish, N.A. *Characterisation of nanofiltration membranes using atomic force microscopy*. Desalination 177 (2005) 187-199.

Hilal, N., Al-Zoubi, H., Mohammad, A.W., Darwish, N.A. *Performance of nanofiltration membranes in the treatment of synthetic and real seawater*. Separation Science and Technology 42 (2007) 493-515.

Hu, D., Xu, Z-L., Wei, Y-M., Liu, Y-F. *Poly(styrene sulfonic acid) sodium modified nanofiltration membranes with improved permeability for the softening of highly concentrated seawater*. Desalination 336 (2014) 179-186.

Ibáñez, R., Pérez-González, A., Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. *Acid and base recovery from softened reverse osmosis (RO) brines. Experimental assessment using model concentrates*. Desalination, 309 (2013) 165 - 170.

Jeppesen, T., Shu, L., Keir, G., Jegatheesan, V. *Metal recovery from reverse osmosis concentrate*. Journal of Cleaner Production 17 (2009) 703-707.

Jiraratananon, R., Sungpet, A., Luangsowan, P. *Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt*. Desalination 130 (2000) 177-183.

Kemperman, A.J.B. *Bipolar Membrane Technology*. Twente University Press, The Netherlands (2000).

Kratochvil, D., Marchant, B., Bratty, M., Lawrence, R. *Ion exchange innovations in ion exchange technology for the removal of sulfate*. Ultrapure Water 26 (2009) 21-28.

Le Dirach, J., Nisan, S., Poletiko, C. *Extraction of strategic materials from the concentrated brine rejected by integrated nuclear desalination systems*. Desalination 182 (2005) 449-460.

Lin, Y.L., Chiang, P.C., Chang, E.E. *Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration*. Journal of Hazardous Materials 146 (2007) 20-29.

Luo, J., Wan, Y. *Effects of pH and salt on nanofiltration-a critical review*. Journal of Membrane Science 438 (2013) 18-28.

Macedonio, F., Quist-Jensen, C.A., Al-Harbi, O., Alromaih, H., Al-Jlil, S.A., Al Shabouna, F., Drioli, E. *Thermodynamic modeling of brine and its use in membrane crystallizer*. Desalination 323 (2013) 83-92.

Mänttäre, M., Pihlajamäki, A., Nyström, M. *Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH*. Journal of Membrane Science 280 (2006) 311-320.

Mavrov, V., Chmiel, H., Heitele, B., Rögener, F. *Desalination of surface water to industrial water with lower impact on the environment Part 4: Treatment of effluents from water desalination stages for reuse and balance of the new technological concept for water desalination*. Desalination 124 (1999) 205-216.

Mazrou, S., Kerdjoudj, H., Cherif, A.T., Molenat, J. *Sodium hydroxide and hydrochloric acid generation from sodium chloride and rock salt by electro-electrodialysis*. Journal of Applied Electrochemistry 27 (1997) 558-567.

Mazrou, S., Kerdjoudj, H., Cherif, A.T., Elmidaoui, A., Molenat, J. *Regeneration of hydrochloric acid and sodium hydroxide with bipolar membrane electrodialysis from pure sodium chloride*. New Journal of Chemistry 22 (1998) 355-359.

McAdam, E.J., Judd, S.J. *Biological treatment of ion-exchange brine regenerant for reuse: A review*. Separation and Purification Technology 62 (2008) 264-272.

Mazzoni, C., Bandini, S. *On nanofiltration Desal-5 DK performances with calcium chloride-water solutions*. Separation and Purification Technology 52 (2006) 232-240.

Meihong, L., Sanchuan, Y., Yong, Z., Congjie, G. *Study on the thin-film composite nanofiltration membrane for the removal of sulfate from concentrated salt aqueous: Preparation and performance*. Journal of Membrane Science 310 (2008) 289-295.

Melián-Martel, N., Sadhwani, J.J., Ovidio Pérez Báez, S. *Saline waste disposal reuse for desalination plants for the chlor-alkali industry. The particular case of pozo izquierdo SWRO desalination plant*. Desalination 281 (2011) 35-41.

Mier, M.P., Ibáñez, R., Ortiz, I. *Influence of ion concentration on the kinetics of electrodialysis with bipolar membranes*. Separation and Purification Technology 59 (2008) 197-205.

Mohammad, A.W., Hilal, H., Al-Zoubi, H., Darwish, N.A. *Prediction of permeate fluxes and rejections of highly concentrated salts in nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science 289 (2007) 40-50.

Mohammadesmaeili, F., Badr, M.K., Abbaszadegan, M., Fox, P. *Byproduct recovery from reclaimed water reverse osmosis concentrate using lime and soda-ash treatment*. Water Environmental Research 82 (2010) 342-350.

Nagasubramanian, K., Chlanda, F.P., Liu, K.J. *Use of bipolar membranes for generation of acid and base. An engineering and economic analysis.* Journal of Membrane Science 2 (1977) 109-124.

Navarro, R., González, M.P., Saucedo, I., Avila, M., Prádanos, P., Martínez, F., Martín, A., Hernández, A. *Effect of an acidic treatment on the chemical and charge properties of a nanofiltration membrane.* Journal of Membrane Science 307 (2008) 136-148.

Nathoo, J., Jivanji, R., Lewis, A.E. *Freezing your brines off: Eutectic Freeze Crystallization for Brine Treatment.* International Mine Water Conference (2009) 431-437.

Nghiem, L.D., Hawkes, S. *Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size.* Separation and Purification Technology 57 (2007) 176-184.

Ning, R.Y., Tarquin, A., Trzcinski, M., Patwardhan, G. *Recovery optimization of RO concentrate from desert wells.* Desalination 201 (2006) 315-322.

Nur, T., Johir, M.A.H, Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J. *Effectiveness of purolite A500PS and A520E ion exchange resins on the removal of nitrate and phosphate from synthetic water.* Desalination and Water Treatment 47 (2012) 50-58.

Oatley, D.L., Llenas, L., Pérez, R., Williams, P.M., Martínez-Lladó, X., Rovira, M. *Review of the dielectric properties of nanofiltration membranes and verification of the single oriented layer approximation.* Advances in Colloid and Interface Science 173 (2012) 1-11.

Oatley-Radcliffe, D.L., Williams, S.R., Barrow, M.S., Williams, P.M. *Critical appraisal of current nanofiltration modelling strategies for seawater desalination and further insights on dielectric exclusion.* Desalination 343 (2014) 154-161.

Otero, J.A., Lena, G., Colina, J.M., Prádanos, P., Tejerina, F., Hernández, A. *Characterisation of nanofiltration membranes. Structural analysis by the DSP model and microscopical techniques.* Journal of Membrane Science 279 (2006) 410-417.

Pages, N., Yaroshchuk, A., Gilbert, O., Cortina, J.L. *Rejection of trace ionic solutes in nanofiltration: Influence of aqueous phase composition.* Chemical Engineering Science 104 (2013) 1107-1115.

Peeters, J.M.M., Mulder, M.V.H., Strathmann, H. Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 150 (1999) 247-259.

Pérez-González, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I. *State of the Art and Review on the Treatment Technologies of Water Reverse Osmosis Concentrates.* Water Research 46 (2012) 267-283.

Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I., Irabien, J.A. *Recovery of desalination brines. Separation of calcium, magnesium and sulfate as a pre-treatment step.* Desalination and Water Treatment (2014) DOI: 10.1080/19443994.2014.973454.

Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I., Irabien, J.A. *Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent anions in desalination brines.* Journal of Membrane Science, 473 (2015) 16-27.

Perry, M., Linder, C. *Intermediate reverse osmosis ultrafiltration (RO/UF) membranes for concentration and desalting of low molecular weight organic solutes.* Desalination 71 (1989) 233-245.

Petersková, M., Valderrama, C., Gibert, O., Cortina, J.L. *Extraction of valuable metal ions (Cs, Rb, Li, U) from reverse osmosis concentrate using selective sorbents.* Desalination 286 (2012) 316-323.

- Primo, O., Rivero, M.J., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. *Nitrate removal from electro-oxidized landfill leachate by ion exchange*. Journal of Hazardous Materials 164 (2009) 389-393.
- Rahardianto, A., McCool, B.C., Cohen, Y. *Accelerated desupersaturation of reverse osmosis concentrate by chemically-enhanced seeded precipitation*. Desalination 264 (2010) 256-267.
- Randall, D.G., Nathoo, J., Lewis, A.E. *A case study for treating a reverse osmosis brine using Eutectic Freeze Crystallization-Approaching a zero waste process*. Desalination 266 (2011) 256-262.
- Reddy, S.T., Lewis, A.E., Witkamp, G.J., Kramer, H.J.M., van Soronsen, J. *Recovery of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ from a reverse osmosis retentate by eutectic freeze crystallisation technology*. Chemical Engineering Research and Design 88 (2010) 1153-1157.
- Roberts, D.A., Johnston, E.L., Knott, N.A. *Impacts of desalination plant discharges on the marine environment: A critical review of published studies*. Water Research 44 (2010), 5117-5128.
- Rodrigues, C., Cavaco-Morao, A.I., de Pinho, M.N., Geraldès, V. *On the prediction of permeate flux for nanofiltration of concentrated aqueous solutions with thin-film composite polyamide membranes*. Journal of Membrane Science 346 (2010) 1-7.
- Salvador Cob, S., Genceli Güner, F.E., Hofs, B., van Sprosen, J., Witkamp, G.J. *Three strategies to treat reverse osmosis brine and cation exchange spent regenerant to increase system recovery*. Desalination 344 (2014) 36-47.
- Silva, V., Martín, A., Martínez, F., Malfeito, J., Prádanos, P., Palacio, L., Hernández, A. *Electrical characterization of NF membranes. A modified model with charge variation along the pores*. Chemical Engineering Science 66 (2011a) 2898-2911.

Silva, V., Geraldes, V., Brites Alves, A.M., Palacio, L., Prádanos, P., Hernández, A. *Multi-ionic nanofiltration of highly concentrated salt mixtures in the seawater range*. Desalination 277 (2011b) 29-39.

Simon, A., Nghiem, L-D., Le-Clech, P., Khan, S.J., Drewes, J.E. *Effects of membrane degradation on the removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) by NF/RO filtration processes*. Journal of Membrane Science 340 (2009) 16-25.

Simon, A., Price, W.E., Nghiem, L.D. *Influence of formulated chemical cleaning reagents on the surface properties and separation efficiency of nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science 432 (2013) 73-82.

Strathmann, H. *Ion-exchange membrane separation processes*. Elsevier, The Netherlands (2004).

Strathmann, H. *Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications*. Desalination 264 (2010a) 268-288.

Strathmann, H. *Chapter 6 Ion-Exchange Membrane Processes in Water Treatment*. Sustainability Science and Engineering, Elsevier (2010b) 141-199.

Szymczyk, A., Labbez, C., Fievet, P., Vidonne, A., Foissy, A., Pagetti, J. *Contribution of convection, diffusion and migration to electrolyte transport through nanofiltration membranes*. Advances in Colloid and Interface Science 103 (2003) 77-94.

Szymczyk, A., Fievet, P. *Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model*. Journal of Membrane Science 252 (2005) 77-88.

Tokmachev, M.G., Tikhonov, N.A., Khamizov, R.Kh. *Investigation of cyclic self-sustaining ion exchange process for softening water solutions on the basis of mathematical modeling*. Reactive and Functional Polymers 68 (2008)1245-1252.

Van der Bruggen, B., Koninckx, A., Vandecasteele, C. *Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electrodialysis and nanofiltration*. Water Research 38 (2004) 1347-1353.

Van der Bruggen, B., Kim, J. *Nanofiltration of aqueous solutions: Recent developments and progresses*. Advanced Materials for Membrane Preparation, Bentham Science Publisher (2012) 228-247.

Vaudevire, E., Koreman, E., Galjaard, G., Trommel, R., Visser, M. *Further treatment of highly concentrated brine with dynamic vapour recompression*. Desalination and Water Treatment 51 (2013) 4958-4962.

Venkatesan, A., Wankat, P.C. *Simulation of ion exchange water softening pre-treatment for reverse osmosis desalination of brackish water*. Desalination 271 (2011) 122-131.

Verliefde, A.R.D., Cornelissen E.R., Heijman, S.G.J., Verbeek, J.Q.J.C., Amy, G.L., Van der Bruggen, B., van Dijk, J.C. *The role of electrostatic interactions on the rejection of organic solutes in aqueous solutions with nanofiltration*. Journal Membrane Science 322 (2008) 52-66.

Verliefde, A.R.D., Cornelissen, E.R., Heijman, S.G.J., Hoek, E.M.V., Amy, G.L., Van der Bruggen, B., van Dijk, J.C. *Influence of solute-membrane affinity on Rejection of Uncharged Organic Solutes by Nanofiltration Membranes*. Environmental Science and Technology 43 (2009) 2400-2406.

Waly, T., Kennedy, M.D., Witkamp, G.J., Amy, G., Schippers, J.C. *The role of inorganic ions in the calcium carbonate scaling of seawater reverse osmosis systems*. Desalination 284 (2012) 279-287.

Wen-Tao, Y., Chun-Yan, Y., Pei-Hua, M. *Removal of calcium and magnesium from LiHCO_3 solutions for preparation of high-purity Li_2CO_3 by ion-exchange resin*. Desalination 249 (2009) 729-735.

Yang, Y., Gao, X., Fan, A., Fu, L., Gao, C. *An innovative beneficial reuse of seawater concentrate using bipolar membrane electrodialysis*. Journal of Membrane Science 449 (2014) 119-126.

Yaroshchuk, A., Martínez-Lladó, X., Llenas, L., Rovira, M., de Pablo, J. *Solution-diffusion- film model for the description of pressure-driven trans-membrane transfer of electrolyte mixtures: one dominant salt and trace ions*. Journal of Membrane Science 368 (2011) 192-201.

Yu, Z., Qi, T., Qu, J., Wang, L., Chu, J. *Removal of Ca(II) and Mg(II) from potassium chromate solution on Amberlite IRC 748 synthetic resin by ion exchange*. Journal of Hazardous Materials 167 (2009) 406-412.

Yüksel, S., N. Kabay, N., M. Yüksel, M. *Removal of bisphenol A (BPA) from water by various nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes*. Journal of Hazardous Materials 263 (2013) 307-310.

3

CONCLUSIONES/ *CONCLUSIONS*

3.1 Conclusiones.

Las conclusiones obtenidas a lo largo de la presente tesis doctoral han sido difundidas en revistas científicas incluidas en el *Journal of Citation Reports- Science Edition (JCR)*. Las publicaciones se listan a continuación indicando el índice de impacto para 2013 así como el cuartil de la revista dentro de la categoría de Ingeniería Química e Ingeniería Ambiental, disponibles en la plataforma *ISI Web of Knowledge*.

1. **Pérez-González, A.**, Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I. *State of the Art and Review on the Treatment Technologies of Water Reverse Osmosis Concentrates*. *Water Research*, 46 **(2012)** 267-283. Índice de impacto: 5,323. Primer cuartil (Q1) "Engineering, Environmental". Número de veces citado: 59.

2. Ibáñez, R., **Pérez-González, A.**, Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. *Acid and base recovery from softened reverse osmosis (RO) brines. Experimental assessment using model concentrates*. Desalination, 309 **(2013)** 165 - 170. Índice de impacto: 3,960. Primer cuartil (Q1) "Engineering, Chemical". Número de veces citado: 11.

3. **Pérez-González, A.**, Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I., Irabien, J.A. *Recovery of desalination brines. Separation of calcium, magnesium and sulfate as a pre-treatment step*. Desalination and Water Treatment **(2014)** DOI: 10.1080/19443994.2014.973454. Índice de impacto: 0,987. Tercer cuartil (Q3) "Engineering, Chemical".

4. **Pérez-González, A.**, Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I., Irabien, J.A. *Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent anions in desalination brines*. Journal of Membrane Science, 473 **(2015)** 16-27. Índice de impacto: 4,908. Primer cuartil (Q1): "Engineering, Chemical".

Las principales conclusiones extraídas de este trabajo son las siguientes:

1) Teniendo en cuenta que la descarga directa de concentrados de OI procedentes de plantas de desalinización está considerada como una práctica con impactos ambientales adversos sobre los ecosistemas receptores, la búsqueda de opciones de gestión sostenibles constituye un reto tecnológico.

La **selección de la tecnología de tratamiento más adecuada se basa en la composición de los concentrados** que está directamente relacionada con el origen de los concentrados de OI.

Las alternativas de tratamiento enfocadas a alcanzar el vertido líquido cero (VLC), mediante la combinación de tecnologías individuales, destacan como la opción de gestión más prometedora.

El objetivo final de los sistemas debe ser la recuperación de compuestos valorizables a partir de los concentrados de OI, para mejorar los costes y el balance económico del proceso global de desalinización.

2) Los procesos basados en EDBM permiten la recuperación de productos como disoluciones de ácidos (HCl) y bases (NaOH) y proporcionan una solución al problema medioambiental causado por la descarga directa de los concentrados de OI procedentes de procesos de desalinización.

La aplicación del proceso de EDBM a concentrados de OI procedentes de plantas de desalinización necesita la implementación de etapas de pre-tratamiento para eliminar los cationes y aniones multivalentes responsables de los problemas de ensuciamiento e incrustaciones en las membranas así como para mejorar la calidad de los ácidos y bases recuperados.

3) Se llevó a cabo la identificación de las opciones de pre-tratamiento óptimas para determinar la aplicación de la EDBM en la creciente industria de desalinización con membranas. Los resultados indican que ninguna tecnología individual es suficiente para alcanzar los requisitos de acondicionamiento que necesitan las salmueras por lo que se estudió la combinación del **intercambio iónico** y la **nanofiltración**:

3.1) Aunque las resinas de intercambio iónico muestran una eficacia adecuada en la eliminación de calcio y magnesio trabajando con concentrados procedentes de desalinización por OI, sería necesario realizar estudios adicionales para determinar la sostenibilidad de la etapa de regeneración antes de la aplicación del proceso. La utilización de una etapa de precipitación como proceso de ablandamiento primario previo al intercambio iónico podría ser la opción más económicamente sostenible a nivel industrial.

3.2) Se demostró la eficacia de la nanofiltración para la separación de sulfato y cloruro en disoluciones salinas altamente concentradas de forma teórica y experimental. La membrana NF270 resultó efectiva proporcionando rechazos de sulfato en el rango de 75% a 96%.

El modelo *Donnan Steric Pore Model* (DSPM) utilizando la determinación experimental de parámetros: radio de poro efectivo (r_p), espesor de la capa activa de la membrana (δ) y densidad de carga efectiva de la membrana (X_d) proporciona una buena descripción de los rechazos de iones en función de la presión de operación lo cual posibilita la predicción del comportamiento de la etapa de NF utilizando distintas composiciones de concentrados de OI y distintas presiones de operación.

3.2 Progreso de la investigación y retos futuros.

De acuerdo con los resultados alcanzados en la presente tesis doctoral, se consideran relevantes las siguientes líneas para el progreso científico-técnico futuro:

1) Diseño del sistema de tratamiento integrado de concentrados de OI a escala piloto o semi-industrial, para evaluar la eficacia del proceso global de tratamiento integrado y desarrollar el balance económico completo del sistema de tratamiento secuencial propuesto.

2) Búsqueda de tecnologías de valorización alternativas para la recuperación de productos a partir de concentrados de OI. La inclusión de tecnologías de valorización alternativas para el tratamiento de parte del volumen de las salmueras pre-tratadas así como para el tratamiento de los efluentes secundarios del proceso integrado (regenerantes de la etapa de intercambio iónico, retenido de la NF, aguas de lavado, etc.) mejorará la sostenibilidad y la eficacia del proceso de tratamiento global.

3) Implementación de energías renovables como fuente de potencia de la EDBM y de los procesos de pre-tratamiento. Para reducir las emisiones de dióxido de carbono se propone la integración de la EDBM y de los sistemas de bombeo utilizados en las tecnologías de acondicionamiento con energías renovables.

3.1 Conclusions.

The conclusions obtained during this PhD thesis have been reported in scientific journals included in the *Journal of Citation Reports-Science Edition (JCR)*. The publications are listed below, showing the impact factors for 2013 and the quartile of the journals in the category of Chemical Engineering and Environmental Engineering that are available in *ISI Web of Knowledge* platform.

1. **Pérez-González, A.**, Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I. *State of the Art and Review on the Treatment Technologies of Water Reverse Osmosis Concentrates*. Water Research, 46 **(2012)** 267-283. Impact factor: 5.323. First quartile (Q1) "Engineering, Environmental". Cited by 59.
2. Ibáñez, R., **Pérez-González, A.**, Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. *Acid and base recovery from softened reverse osmosis (RO) brines. Experimental assessment using model concentrates*. Desalination, 309 **(2013)** 165 - 170. Impact factor: 3.960. Primer cuartil (Q1) "Engineering, Chemical". Cited by 11.
3. **Pérez-González, A.**, Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I., Irabien, J.A. *Recovery of desalination brines. Separation of calcium, magnesium and sulfate as a pre-treatment step*. Desalination and Water Treatment **(2014)** DOI: 10.1080/19443994.2014.973454. Impact factor: 0.987. Third quartile (Q3) "Engineering, Chemical".
4. **Pérez-González, A.**, Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I., Irabien, J.A. *Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent anions in desalination brines*. Journal of Membrane Science, 473 **(2015)** 16-27. Impact factor: 4.908. First quartile (Q1): "Engineering, Chemical".

The main conclusions derived from this work are:

1) Since direct disposal of RO concentrates from desalination plants is recognized as a practice with adverse impacts on receiving ecosystems, the search for environmentally friendly management options is a technological challenge.

The **selection of the most suitable treatment is based on the concentrate composition** directly related to the source of RO concentrates.

Alternatives aiming at zero liquid discharge (ZLD), through the combination of individual technologies, are highlighted as the most promising management option in this investigated field. The final objective of ZLD systems must be the **recovery of valuable compounds** from RO concentrates, in order to improve the economics of the global desalination process.

2) BMED-based process allows the recovery of beneficial products such as acids (HCl) and bases (NaOH) solutions and proves to be environmental benign by reducing the environmental impact of the discharged RO desalination brines.

The application of the BMED process to real RO concentrates needs the implementation of pre-treatment steps in order to remove multivalent cations and anions responsible for the potential scaling and fouling problems in the membranes and for improving the quality of the acid and base recovered.

3) The identification of optimized pretreatment options needs to be conducted to determine application of BMED in the rapidly growing membrane desalination industry. No one single technology seems to be effective enough to achieve the purification requirements of brines thus the combination of **ion exchange** and **nanofiltration** has been studied:

3.1) Although the IEX resins showed adequate efficacy in the removal of calcium and magnesium from desalination brines, further studies aimed at the technical and economic assessment of the regeneration step should be performed before application of the process. The application of a precipitation step previous to ion exchange softening could be the most economically sustainable option at industrial level.

3.2) The effectiveness of nanofiltration (NF) for sulfate/chloride separation in highly concentrated saline solutions has been experimentally and theoretically demonstrated. The membrane NF270 has proved to be very effective providing sulfate rejection in the range 75–96% .

The Donnan Steric Pore Model (DSPM) with experimentally determined parameters: effective pore radius (r_p), thickness of the membrane effective layer (δ) and effective membrane charge density (X_d) offers a good description of the experimental ionic rejection as function of operating pressure that enables prediction of the behavior of NF stage under variable conditions of brine composition and operating pressure.

3.2 On-going research and future challenges.

Based on the results reported in this PhD thesis, the following relevant lines are considered for the future scientific-technical progress:

1) Design of the integrated treatment process for RO concentrates at pilot scale or semi-industrial level, to evaluate the efficiency of the global integrated treatment process and to develop the complete economic balance of the proposed sequential treatment.

2) Search of alternative recovery technologies for RO concentrates treatment. The implementation of alternative recovery technologies for the treatment of partial volume of conditioned brines as for the treatment of secondary effluents of the integrated process (ion exchange regeneration solutions, NF retentate, rinsing and washing waters, etc.) will improve the sustainability and efficiency of the global treatment process.

3) Implementation of renewable energies as potential source of BMED and pretreatment processes. In order to reduce carbon dioxide emissions, the integration of BMED and pumping systems of conditioning technologies with renewable energies is proposed.

4

ARTÍCULOS CIENTÍFICOS/ *SCIENTIFIC ARTICLES*

4.1 Pérez-González, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I.
State of the Art and Review on the Treatment
Technologies of Water Reverse Osmosis Concentrates.
Water Research, 46 (2012) 267-283.

Resumen

La creciente demanda de agua de consumo es parcialmente satisfecha por las plantas de desalinización que utilizan mayoritariamente las tecnologías de membranas y entre ellas la ósmosis inversa para producir agua purificada. Operando con porcentajes de recuperación de agua desde 35% al 85%, las plantas de OI generan grandes volúmenes de concentrados que contienen todos los compuestos retenidos y son normalmente eliminados mediante descarga directa a aguas superficiales, constituyendo una amenaza potencial para los ecosistemas marinos; por tanto, existe una necesidad urgente de desarrollo de opciones de gestión respetuosas con el medio ambiente para el tratamiento de salmueras de OI.

Este trabajo ofrece una visión general acerca de los tratamientos aplicables para minimizar los problemas medioambientales asociados a la descarga directa de concentrados de OI. Las opciones de tratamiento han sido clasificadas de acuerdo al origen de los concentrados y el grado de implantación de las tecnologías. Para facilitar el análisis se diferencian tres fuentes como origen de los concentrados i) plantas desalinizadoras, ii) procesos de tratamiento terciario en plantas de tratamiento de aguas residuales, e iii) industrias mineras.

Comenzando con los tratamientos tradicionales como la evaporación y la cristalización, se revisan también otras tecnologías emergentes que han sido estudiadas en los últimos años con el objetivo de reducir el volumen de concentrado previamente a su eliminación y con el objetivo de alcanzar el vertido líquido cero y recuperar compuestos valorizables a partir de estos efluentes. La mayoría de las tecnologías emergentes están desarrolladas a escala laboratorio o planta piloto (ver Tabla 1). Respecto a los concentrados de OI procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, el manuscrito revisa estudios recientes que tienen como objetivo la reducción de carga orgánica a través de la aplicación de tecnologías innovadoras de oxidación avanzada. Finalmente, este trabajo también analiza las opciones de tratamiento de concentrados de OI procedentes de otras fuentes industriales.

Original abstract

The growing demand for fresh water is partially satisfied by desalination plants that increasingly use membrane technologies and among them reverse osmosis to produce purified water. Operating with water recoveries from 35% to 85% RO plants generate huge volumes of concentrates containing all the retained compounds that are commonly discharged to water bodies and constitute a potentially serious threat to marine ecosystems; therefore there is an urgent need for environmentally friendly management options of RO brines.

This paper gives an overview on the potential treatments to overcome the environmental problems associated to the direct discharge of RO concentrates. The treatment options have been classified according to the source of RO concentrates and the maturity of the technologies. For the sake of clarity three different sources of RO concentrates are differentiated i) desalination plants, ii) tertiary processes in WWTP, and iii) mining industries.

Starting with traditional treatments such as evaporation and crystallization other technologies that have emerged in last years to reduce the volume of the concentrate before disposal and with the objective of achieving zero liquid discharge and recovery of valuable compounds from these effluents are also reviewed. Most of these emerging technologies have been developed at laboratory or pilot plant scale (see Table 1). With regard to RO concentrates from WWTP, the manuscript addresses recent studies that are mainly focused on reducing the organic pollutant load through the application of innovative advanced oxidation technologies. Finally, works that report the treatment of RO concentrates from industrial sources are analyzed as well.

**State of the Art and Review on the Treatment Technologies of
Water Reverse Osmosis Concentrates.**

Pérez-González, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I.

***Water Research*, 46 (2012) 267-283.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Water Research*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Water Research* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

**State of the Art and Review on the Treatment Technologies of
Water Reverse Osmosis Concentrates.**

Pérez-González, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I.

***Water Research*, 46 (2012) 267-283.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Water Research*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Water Research* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

**State of the Art and Review on the Treatment Technologies of
Water Reverse Osmosis Concentrates.**

Pérez-González, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I.

***Water Research*, 46 (2012) 267-283.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Water Research*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Water Research* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

**State of the Art and Review on the Treatment Technologies of
Water Reverse Osmosis Concentrates.**

Pérez-González, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I.

***Water Research*, 46 (2012) 267-283.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Water Research*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Water Research* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

**State of the Art and Review on the Treatment Technologies of
Water Reverse Osmosis Concentrates.**

Pérez-González, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I.

***Water Research*, 46 (2012) 267-283.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Water Research*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Water Research* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

**State of the Art and Review on the Treatment Technologies of
Water Reverse Osmosis Concentrates.**

Pérez-González, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I.

***Water Research*, 46 (2012) 267-283.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Water Research*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Water Research* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

**State of the Art and Review on the Treatment Technologies of
Water Reverse Osmosis Concentrates.**

Pérez-González, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I.

***Water Research*, 46 (2012) 267-283.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Water Research*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Water Research* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

**State of the Art and Review on the Treatment Technologies of
Water Reverse Osmosis Concentrates.**

Pérez-González, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I.

***Water Research*, 46 (2012) 267-283.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Water Research*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Water Research* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

**State of the Art and Review on the Treatment Technologies of
Water Reverse Osmosis Concentrates.**

Pérez-González, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I.

***Water Research*, 46 (2012) 267-283.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Water Research*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Water Research* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

**State of the Art and Review on the Treatment Technologies of
Water Reverse Osmosis Concentrates.**

Pérez-González, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I.

***Water Research*, 46 (2012) 267-283.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Water Research*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Water Research* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

**State of the Art and Review on the Treatment Technologies of
Water Reverse Osmosis Concentrates.**

Pérez-González, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I.

***Water Research*, 46 (2012) 267-283.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Water Research*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Water Research* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

**State of the Art and Review on the Treatment Technologies of
Water Reverse Osmosis Concentrates.**

Pérez-González, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I.

***Water Research*, 46 (2012) 267-283.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Water Research*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Water Research* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

**State of the Art and Review on the Treatment Technologies of
Water Reverse Osmosis Concentrates.**

Pérez-González, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I.

***Water Research*, 46 (2012) 267-283.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Water Research*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Water Research* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

**State of the Art and Review on the Treatment Technologies of
Water Reverse Osmosis Concentrates.**

Pérez-González, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I.

***Water Research*, 46 (2012) 267-283.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Water Research*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Water Research* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

**State of the Art and Review on the Treatment Technologies of
Water Reverse Osmosis Concentrates.**

Pérez-González, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I.

***Water Research*, 46 (2012) 267-283.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Water Research*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Water Research* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

**State of the Art and Review on the Treatment Technologies of
Water Reverse Osmosis Concentrates.**

Pérez-González, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I.

***Water Research*, 46 (2012) 267-283.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Water Research*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Water Research* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

**State of the Art and Review on the Treatment Technologies of
Water Reverse Osmosis Concentrates.**

Pérez-González, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I.

***Water Research*, 46 (2012) 267-283.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Water Research*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Water Research* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006440>

4.2 Ibáñez, R., Pérez-González, A., Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. *Acid and base recovery from softened reverse osmosis (RO) brines. Experimental assessment using model concentrates. Desalination, 309 (2013) 165-170.*

Resumen

La gestión de concentrados altamente salinos generados en los procesos de desalinización de agua es una necesidad primordial debido a la potencial amenaza que representa la descarga de salmueras sobre los ecosistemas receptores. Las salmueras procedentes de procesos de desalinización contienen sales inorgánicas que pueden ser purificadas para incrementar su valor comercial. Este estudio presenta una beneficiosa estrategia de reutilización para las salmueras generadas en una planta de desalinización de agua de mar por ósmosis inversa (OI). La electrodialisis con membranas bipolares (EDBM) ha sido la tecnología seleccionada para convertir los concentrados de OI en ácidos y bases.

Los resultados de viabilidad presentados prueban que la EDBM puede considerarse una opción técnicamente viable para la producción de ácido y base con una concentración 1,0 M o mayor con eficiencia de corriente en el rango de 60-90%. Los principales factores que afectan a la eficiencia de corriente son la migración de protones y sulfato hacia el compartimento de ácido a través de las membranas de intercambio aniónico y en menor medida la migración de co-iones, Cl^- , a través de las membranas de intercambio catiónico hacia el compartimento de base. Estos resultados indican que la aplicación del proceso de EDBM a salmueras reales procedentes de desalinización por OI de agua de mar necesita la implementación de etapas de pre-tratamiento para eliminar estos compuestos de interferencia. A partir de este trabajo se concluye que la aplicación de EDBM contribuirá a garantizar la recuperación de compuestos valorizables.

Original abstract

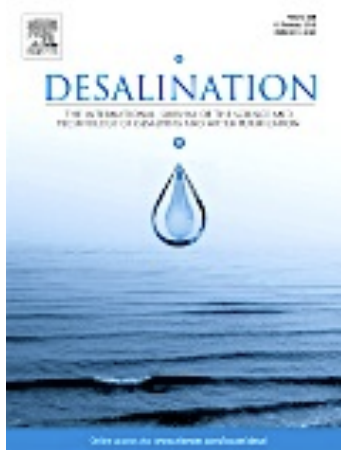
Managing high salinity concentrates generated during membrane water desalination processes is a primary need due the potentially threat to the receiving ecosystems that brine discharge represent. Brines from desalting techniques contain inorganic salts that may be further purified to increase their commercial value. This study presents a beneficial reuse strategy for Reverse Osmosis (RO) brines generated in a seawater desalination plant. Bipolar membrane electrodialysis (BMED) has been the selected technology for the conversion of RO concentrates into acid and base products.

The viability results presented prove that BMED can be considered a technically feasible option for the production of 1.0 M or higher concentrated acid and base with current efficiencies in the 60-90% range. Main factors affecting the current efficiency are proton and sulphate migration through anionic exchange membranes towards the acid stack and to a minor extent the migration of co-ions, Cl^- , through cation exchange membrane towards the base stack. These results indicate that the application of the BMED process to real seawater RO brines needs the implementation of pre-treatment steps in order to eliminate interference compounds. From this work it can be further conclude that application of BMED process will contribute to ensure the recovery of valuable compounds.

Acid and base recovery from softened reverse osmosis (RO) brines. Experimental assessment using model concentrates.

**Ibáñez, R., Pérez-González, A., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I.**

***Desalination*, 309 (2013) 165-170.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Desalination*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412005632>

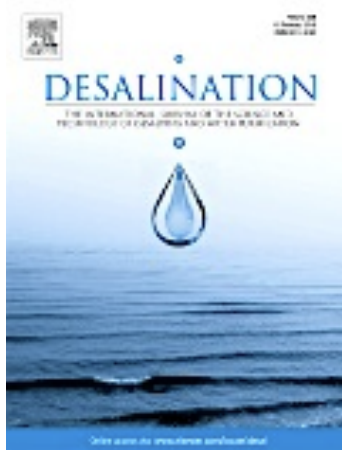
The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Desalination* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412005632>

Acid and base recovery from softened reverse osmosis (RO) brines. Experimental assessment using model concentrates.

**Ibáñez, R., Pérez-González, A., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I.**

***Desalination*, 309 (2013) 165-170.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Desalination*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412005632>

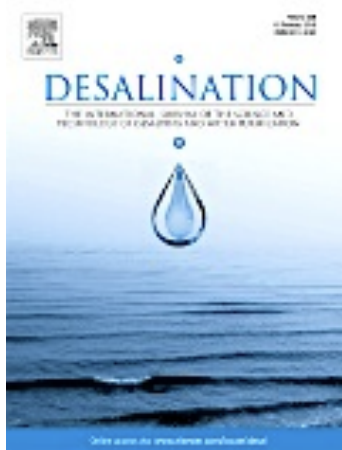
The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Desalination* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412005632>

Acid and base recovery from softened reverse osmosis (RO) brines. Experimental assessment using model concentrates.

**Ibáñez, R., Pérez-González, A., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I.**

***Desalination*, 309 (2013) 165-170.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Desalination*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412005632>

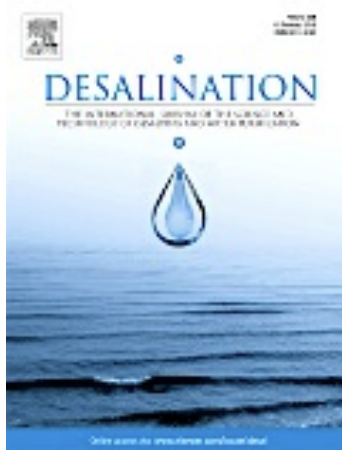
The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Desalination* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412005632>

Acid and base recovery from softened reverse osmosis (RO) brines. Experimental assessment using model concentrates.

**Ibáñez, R., Pérez-González, A., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I.**

***Desalination*, 309 (2013) 165-170.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Desalination*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412005632>

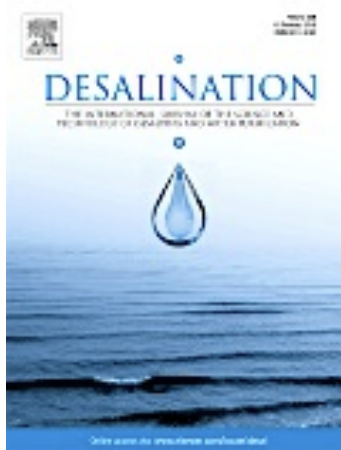
The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Desalination* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412005632>

Acid and base recovery from softened reverse osmosis (RO) brines. Experimental assessment using model concentrates.

**Ibáñez, R., Pérez-González, A., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I.**

***Desalination*, 309 (2013) 165-170.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Desalination*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412005632>

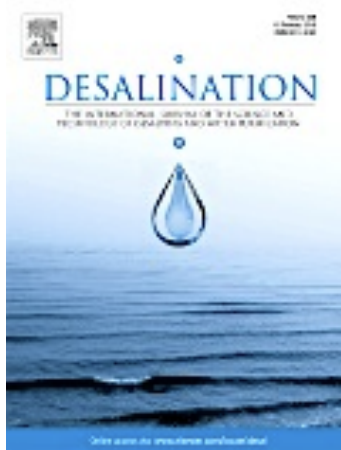
The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Desalination* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412005632>

Acid and base recovery from softened reverse osmosis (RO) brines. Experimental assessment using model concentrates.

**Ibáñez, R., Pérez-González, A., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I.**

***Desalination*, 309 (2013) 165-170.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Desalination*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412005632>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Desalination* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412005632>

4.3 Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I., Irabien, J.A. *Recovery of desalination brines. Separation of calcium, magnesium and sulfate as a pre-treatment step.* Desalination and Water Treatment (2014)

Resumen

El tratamiento sostenible de salmueras de desalinización por ósmosis inversa (OI) debería tener como objetivo alcanzar la mayor recuperación de agua desalinizada junto con la recuperación de compuestos valorizables. En esta línea de investigación, se desarrolla un proceso integrado basado en el uso de electrodialisis con membranas bipolares (EDBM) donde el NaCl se transforma en productos químicos. La eficiencia del proceso de recuperación con membranas reside, entre otras variables, en la concentración y pureza de las salmueras alimentadas, haciendo necesaria la aplicación de diferentes etapas de pre-tratamiento. El objetivo de este estudio es evaluar la viabilidad de la eliminación de calcio, magnesio y sulfato a partir de salmueras de OI para obtener una disolución purificada rica en NaCl. El sistema propuesto consiste en una combinación de resinas de intercambio iónico, con una etapa de intercambio catiónico y otra de intercambio aniónico. La eliminación de calcio y magnesio se evalúa utilizando la resina tipo ácido débil Lewatit TP208, mientras que para la eliminación de sulfato se utiliza la resina básica fuerte Lewatit Monoplus M600 trabajando en columnas de lecho fijo.

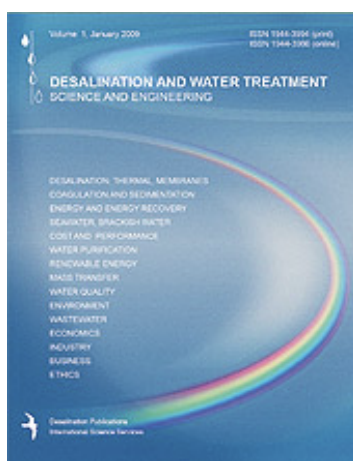
Original abstract

Sustainable treatment of reverse osmosis (RO) desalination brines should be focused on achieving the highest global recovery of freshwater combined with the recovery of the valuable compounds. In this line of investigation, an integrated process where NaCl is transformed into chemical stuff based on the use of bipolar membrane electrodialysis (BMED) was developed and reported previously. The efficiency of the membrane recovery step relies among other variables on the concentration and purity of the fed brines, making necessary the application of different pre-treatment steps. The objective of this study is to evaluate the viability of removing calcium, magnesium and sulfate from RO brines in order to obtain a purified solution rich in NaCl. The proposed system consists of a set of ion exchange resins combining cationic and an anionic exchange stages. Removal of calcium and magnesium using the weakly acid resin Lewatit TP208 was evaluated whereas the strong basic resin Lewatit Monoplus M600 was used for sulfate removal working in fixed bed columns.

**Recovery of desalination brines. Separation of calcium,
magnesium and sulfate as a pre-treatment step**

**Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I., Irabien, J.A.**

Desalination and Water Treatment (2014)



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Desalination and Water Treatment*:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.973454#.VLpV42SG88Q>

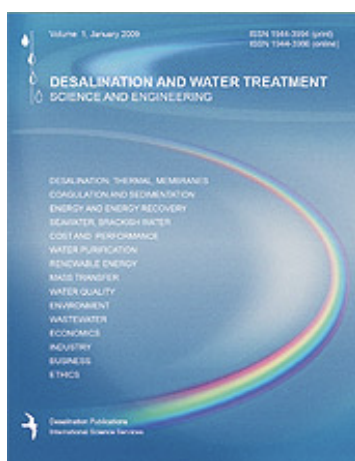
The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Desalination and Water Treatment* journal:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.973454#.VLpV42SG88Q>

**Recovery of desalination brines. Separation of calcium,
magnesium and sulfate as a pre-treatment step**

**Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I., Irabien, J.A.**

Desalination and Water Treatment (2014)



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Desalination and Water Treatment*:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.973454#.VLpV42SG88Q>

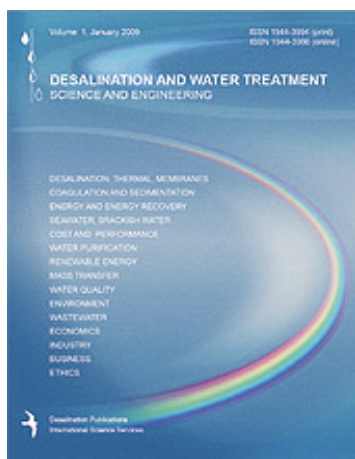
The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Desalination and Water Treatment* journal:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.973454#.VLpV42SG88Q>

**Recovery of desalination brines. Separation of calcium,
magnesium and sulfate as a pre-treatment step**

**Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I., Irabien, J.A.**

Desalination and Water Treatment (2014)



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Desalination and Water Treatment*:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.973454#.VLpV42SG88Q>

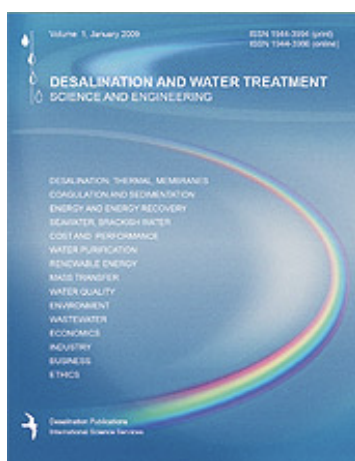
The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Desalination and Water Treatment* journal:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.973454#.VLpV42SG88Q>

**Recovery of desalination brines. Separation of calcium,
magnesium and sulfate as a pre-treatment step**

**Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I., Irabien, J.A.**

Desalination and Water Treatment (2014)



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Desalination and Water Treatment*:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.973454#.VLpV42SG88Q>

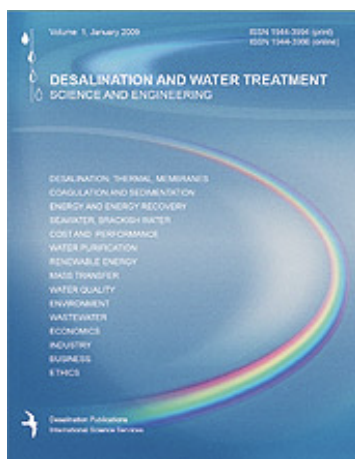
The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Desalination and Water Treatment* journal:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.973454#.VLpV42SG88Q>

**Recovery of desalination brines. Separation of calcium,
magnesium and sulfate as a pre-treatment step**

**Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I., Irabien, J.A.**

Desalination and Water Treatment (2014)



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Desalination and Water Treatment*:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.973454#.VLpV42SG88Q>

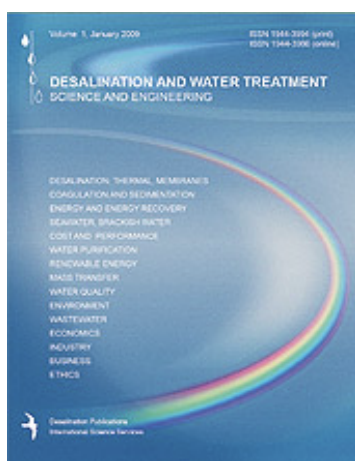
The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Desalination and Water Treatment* journal:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.973454#.VLpV42SG88Q>

**Recovery of desalination brines. Separation of calcium,
magnesium and sulfate as a pre-treatment step**

**Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I., Irabien, J.A.**

Desalination and Water Treatment (2014)



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Desalination and Water Treatment*:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.973454#.VLpV42SG88Q>

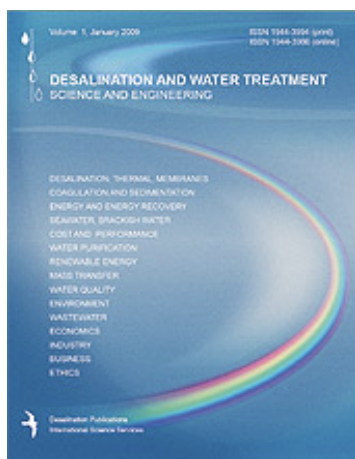
The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Desalination and Water Treatment* journal:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.973454#.VLpV42SG88Q>

**Recovery of desalination brines. Separation of calcium,
magnesium and sulfate as a pre-treatment step**

**Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I., Irabien, J.A.**

Desalination and Water Treatment (2014)



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Desalination and Water Treatment*:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.973454#.VLpV42SG88Q>

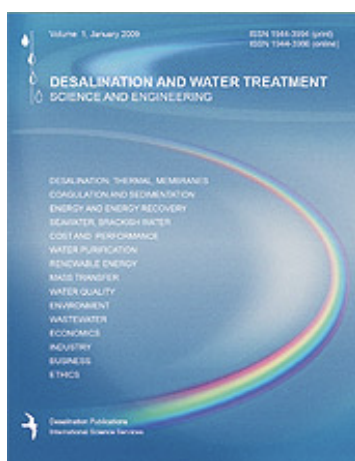
The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Desalination and Water Treatment* journal:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.973454#.VLpV42SG88Q>

**Recovery of desalination brines. Separation of calcium,
magnesium and sulfate as a pre-treatment step**

**Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I., Irabien, J.A.**

Desalination and Water Treatment (2014)



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Desalination and Water Treatment*:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.973454#.VLpV42SG88Q>

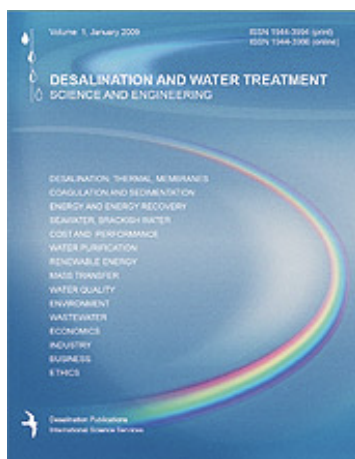
The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Desalination and Water Treatment* journal:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.973454#.VLpV42SG88Q>

**Recovery of desalination brines. Separation of calcium,
magnesium and sulfate as a pre-treatment step**

**Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I., Irabien, J.A.**

Desalination and Water Treatment (2014)



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Desalination and Water Treatment*:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.973454#.VLpV42SG88Q>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Desalination and Water Treatment* journal:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.973454#.VLpV42SG88Q>

- 4.4 Pérez-González, A., Ibáñez, R. Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I., Irabien, J.A. *Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent anions in desalination brines*. Journal of Membrane Science, 473 (2015) 16-27.**

Resumen

Este trabajo, como parte de un proceso global de tratamiento con membranas para la recuperación de ácidos y bases a partir de salmueras de desalinización por ósmosis inversa (OI), se centra en la separación por nanofiltración (NF) de aniones polivalentes y monovalentes, específicamente sulfato y cloruro. Esta etapa de pre-tratamiento juega un papel principal en el proceso de recuperación global. Trabajando con salmueras modelo simulando la concentración de salmueras de OI, 0,2-1,2 M de cloruro y 0,1 M de sulfato, se describe el rendimiento experimental y se modela la separación por NF. El estudio emplea la membrana NF270 (Dow Filmtec). Se investiga el efecto de la presión de operación (500-2000 kPa), la fuerza iónica (0,4-1,3 M) y la concentración inicial de cloruro (0,2-1,2 M) en la capacidad de separación de la membrana. Finalmente, se utiliza el modelo Donnan Steric Pore Model (DSPM) junto con los parámetros de membrana determinados experimentalmente, radio de poro efectivo (r_p), espesor de la capa efectiva de la membrana (δ) y la densidad de carga efectiva de la membrana (X_d), para describir los resultados experimentales con una precisión satisfactoria. En este trabajo se ofrece por primera vez el análisis de los efectos de exclusión y mecanismos de transporte en la separación por NF de iones sulfato y cloruro en concentraciones que simulan las que presentan las salmueras de desalinización por OI.

Original abstract

This work, as part of a global membrane process for the recovery of alkali and acids from reverse osmosis (RO) desalination brines, focuses on the nanofiltration (NF) separation of polyvalent and monovalent anions, more specifically sulfate and chloride. This pretreatment stage plays a key role in the whole recovery process. Working with model brines simulating the concentration of RO concentrates, 0.2-1.2M chloride concentration and 0.1 M sulfate concentration, the experimental performance and modeling of the NF separation is reported. The study has been carried out with the NF270 (Dow Filmtec) membrane. The effect of operating pressure (500-2000 kPa), ionic strength (0.4-1.3 M) and chloride initial concentration (0.2-1.2 M) on the membrane separation capacity has been investigated. Finally, the Donnan Steric Pore Model (DSPM) together with experimentally determined parameters: effective pore radius (r_p); thickness of the membrane effective layer (δ) and effective membrane charge density (X_d), was proved accurate enough to satisfactorily describe the experimental results. In this work we provide for the first time the analysis of partitioning effects and transport mechanism in the NF separation of sulfate and chloride anions in concentrations that simulate those found in RO desalination brines.

**Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent
anions in desalination brines**

**Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I., Irabien, J.A.**

***Journal of Membrane Science*, 473 (2015) 16-27.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Journal of Membrane Science*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Journal of Membrane Science* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

**Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent
anions in desalination brines**

**Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I., Irabien, J.A.**

***Journal of Membrane Science*, 473 (2015) 16-27.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Journal of Membrane Science*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Journal of Membrane Science* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

**Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent
anions in desalination brines**

**Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I., Irabien, J.A.**

***Journal of Membrane Science*, 473 (2015) 16-27.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Journal of Membrane Science*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Journal of Membrane Science* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

**Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent
anions in desalination brines**

**Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I., Irabien, J.A.**

***Journal of Membrane Science*, 473 (2015) 16-27.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Journal of Membrane Science*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Journal of Membrane Science* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

**Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent
anions in desalination brines**

**Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I., Irabien, J.A.**

***Journal of Membrane Science*, 473 (2015) 16-27.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Journal of Membrane Science*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Journal of Membrane Science* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

**Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent
anions in desalination brines**

**Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I., Irabien, J.A.**

***Journal of Membrane Science*, 473 (2015) 16-27.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Journal of Membrane Science*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Journal of Membrane Science* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

**Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent
anions in desalination brines**

**Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I., Irabien, J.A.**

***Journal of Membrane Science*, 473 (2015) 16-27.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Journal of Membrane Science*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Journal of Membrane Science* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

**Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent
anions in desalination brines**

**Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I., Irabien, J.A.**

***Journal of Membrane Science*, 473 (2015) 16-27.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Journal of Membrane Science*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Journal of Membrane Science* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

**Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent
anions in desalination brines**

**Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I., Irabien, J.A.**

***Journal of Membrane Science*, 473 (2015) 16-27.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Journal of Membrane Science*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Journal of Membrane Science* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

**Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent
anions in desalination brines**

**Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I., Irabien, J.A.**

***Journal of Membrane Science*, 473 (2015) 16-27.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Journal of Membrane Science*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Journal of Membrane Science* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

**Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent
anions in desalination brines**

**Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I., Irabien, J.A.**

***Journal of Membrane Science*, 473 (2015) 16-27.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Journal of Membrane Science*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Journal of Membrane Science* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

**Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent
anions in desalination brines**

**Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M.,
Ortiz, I., Irabien, J.A.**

***Journal of Membrane Science*, 473 (2015) 16-27.**



El texto completo del artículo puede encontrarse en el siguiente enlace de la página web de la revista *Journal of Membrane Science*:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

The full text of the article can be found in the following link to the web page of *Journal of Membrane Science* journal:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814006693>

Anexo I:

DIFUSIÓN DE RESULTADOS

Propiedad intelectual e industrial

Patente:

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA. 2012. Proceso de conversión de salmueras en ácidos y bases y productos obtenidos. Inventor: Inmaculada Ortiz Uribe, Ana María Urtiaga Mendía, Raquel Ibáñez Mendizábal y **Antía Pérez González**. Solicitud: 18-07-2012. B01D 61/44, C02F 1/469, C01B 7/03, C01D 1/38. ESPAÑA, patente de invención concedida sin examen previo. Número de concesión: ES2388252B1. Fecha de concesión: 21-06-2013.

Otros artículos científicos

Artículo publicado en revista científica internacional incluida en Journal of Citation Reports



Gadipelly, C., **Pérez-González, A.**, Yadav, G.D., Ortiz, I., Ibáñez, R., Rathod, V.K., Marathe, K.V. Pharmaceutical Industry Waste Water: Review Of The Technologies For Water Treatment And Reuse. Industrial & Engineering Chemistry Research, 53 **(2014)** 11571-11592. (JCR, Impact factor(2013): 2.235).

Artículo publicado en revista científica internacional no incluida en Journal of Citation Reports



Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. Integration of nanofiltration for the sustainable management of reverse osmosis brines. Chemical Engineering Transactions, 39 **(2014)** 85-90.



12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering.

Barcelona, España

15-18 noviembre de 2011

A. Pérez-González, A.M. Urtiaga, R. Ibáñez, I. Ortiz

ADVANCED TREATMENTS OF REVERSE OSMOSIS CONCENTRATES

Tipo de participación: Póster.

Libro de abstracts (digital): ISBN 978-84-615-4777-7



Jornadas Doctorales G-9.

Universidad de Oviedo, España

13-14 Diciembre 2012

A. Pérez-González, A.M. Urtiaga, I. Ortiz, R. Ibáñez.

TRATAMIENTO INTEGRADO Y VALORIZACIÓN DE CONCENTRADOS SALOBRES DE ÓSMOSIS INVERSA

Tipo de participación: Póster.



9th European Congress of Chemical Engineering ECCE9

La Haya, Holanda.

21-25 Abril 2013

A. Pérez-González, R. Ibáñez, P. Gómez, A.M. Urtiaga, I. Ortiz

MANAGEMENT OF REVERSE OSMOSIS BRINES AS SOURCE OF ACID AND BASE COMPOUNDS USING BMED TECHNOLOGY

Tipo de participación: Ponencia.



9th World Congress of Chemical Engineering WCCE9

Coex, Seoul, República de Corea

18-23 Agosto 2013

A. Pérez-González, R. Ibañez, P. Gómez, A.M. Urtiaga, I. Ortiz

PRODUCT RECOVERY FROM BRACKISH WATER DESALINATION BRINES.

Tipo de participación: Ponencia.



XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química (Santander).

Santander, España

15-18 Septiembre 2013

A. Pérez-González, A. Fernández, R. Ibañez, P. Gómez, A.M. Urtiaga, I. Ortiz

EVALUATION OF PRETREATMENT OPTIONS FOR PRODUCT RECOVERY FROM BRACKISH WATER DESALINATION BRINES THROUGH BMED

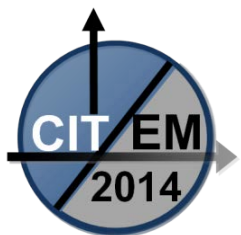
Tipo de participación: Ponencia.

A. Pérez-González, C. Gadipelly, R. Ibañez, V. Rathod, K. Marathe, G. D. Yadav, I. Ortiz.

REVIEW OF THE TECHNOLOGIES FOR RECOVERY OF APIS/DRUGS, WATER TREATMENT AND REUSE IN PHARMACEUTICAL INDUSTRY

Tipo de participación: Póster.

Libro de resúmenes (digital): ISBN 978-84-695-8511-5



IX Ibero-American Congress On Membrane Science And Technology

Santander, España

25-28 Mayo 2014

A. Pérez-González, R. Ibañez, P. Gómez, A.M. Urtiaga, I. Ortiz
MEMBRANE BASED PROCESS FOR HCl AND NaOH PRODUCTION
FROM REVERSE OSMOSIS BRINES

Tipo de participación: Póster y presentación flash.

Libro de resúmenes (digital): ISBN 978-84-697-0397-7



II International Congress of Chemical Engineering of ANQUE

Madrid, España

1-4 Julio 2014

A. Pérez-González, R. Ibañez, P. Gómez, A.M. Urtiaga, I. Ortiz
SUSTAINABLE DESALINATION: HOW TO MANAGE BRINES?

Tipo de participación: Keynote.



10th International Congress on Membrane and Membrane Processes ICOM 2014

Suzhou, China

20-25 Julio 2014

R. Ibañez, **A. Pérez-González**, P. Gómez, A.M. Urtiaga, I. Ortiz
NANOFILTRATION FOR SULFATE RETENTION IN THE PURIFICATION OF
REVERSE OSMOSIS BRINES

Tipo de participación: Ponencia

PRES 2014

**17th Conference on Process Integration,
Modelling and Optimisation for Energy
Saving and Pollution Reduction PRES 2014.**

Prague, Czech Republic

23-27 Agosto 2014

A. Pérez-González, R. Ibañez, P. Gómez, A.M. Urtiaga, I. Ortiz
INTEGRATION OF MEMBRANE TECHNOLOGIES FOR THE
SUSTAINABLE MANAGEMENT OF REVERSE OSMOSIS BRINES.

Tipo de participación: Póster.

Libro de resúmenes (digital): ISBN 978-80-02-02555-9



**21st International Congress Of Chemical
And Process Engineering CHISA 2014**

Prague, Czech Republic.

Fecha: 23-27 Agosto 2014

A. Pérez-González, R. Ibañez, P. Gómez, A.M. Urtiaga, I. Ortiz
NANOFILTRATION FOR SULFATE/CHLORIDE SEPARATION:
APPLICATION TO REVERSE OSMOSIS BRINES.

Tipo de participación: Ponencia.

Libro de resúmenes (digital): ISBN 978-80-02-02555-9