

## **ELECTRODESNITRIFICACIÓN APLICADA AL TRATAMIENTO DE AGUAS DE RECHAZO DE PROCESOS DE ÓSMOSIS INVERSA**

**Autores/Authors:** F. Javier García Castillo (Jefe Departamento Tratamiento de Aguas, FACSA, [jgarcia@facs.com](mailto:jgarcia@facs.com)), Manuel Ortiz Gómez (Técnico Departamento Tratamiento de Aguas, FACSA, [manuelortiz@facs.com](mailto:manuelortiz@facs.com)), José Alfonso Canicio Chimeno (Presidente y asesor científico, Hydrokemos, S.L., [josep.canicio@iqs.url.edu](mailto:josep.canicio@iqs.url.edu)), Ruth Canicio Bardolet (Directora I+D, Hydrokemos, S.L., [ruth.canicio@hydrokemos.com](mailto:ruth.canicio@hydrokemos.com)), Andriy Kharuk Carabela (Director de operaciones, Hydrokemos, S.L., [andriy.kharuk@hydrokemos.com](mailto:andriy.kharuk@hydrokemos.com))

### **Resumen:**

Durante los últimos años, la sobreexplotación de los acuíferos costeros ha provocado la intrusión marina en los pozos de las zonas cercanas a la costa. Además, en muchas aguas subterráneas se ha observado un incremento de los niveles de nitratos, principalmente debido a la actividad humana en diversas áreas. Puesto que la desalación de pozos salobres es mucho menos costosa que la desalación del agua de mar, la ósmosis inversa permite desalar las aguas de acuíferos salobres a un coste asumible, suministrando el recurso agua dulce preciso para el desarrollo de las regiones costeras, pero sobre todo produciendo agua apta para el consumo humano.

El proyecto estudia la viabilidad técnica de reducir la concentración de nitratos de las aguas de rechazo procedentes de tratamientos por ósmosis inversa convirtiéndolos en nitrógeno gas mediante reacciones electroquímicas, a partir de la tecnología desarrollada por Hydrokemos, S.L.. Es necesario precisar que las actuales tecnologías de tratamiento de nitratos más convencionales no eliminan estas sales, sino que las concentran, no solucionándose de forma completa la problemática que plantean los nitratos en el medio ambiente.

La tecnología no adiciona reactivos químicos durante el proceso, reduce electroquímicamente el nitrato a nitrógeno y amonio y aprovecha el cloruro del agua para generar hipoclorito que oxide el amonio a nitrógeno gas. Estas características atribuyen al sistema ventajas frente a otras técnicas en términos de costes de inversión y de explotación.

### **Abstract:**

During the last years, the overexploitation of the coastal aquifers has induced the marine intrusion in the wells of the zones near the coast. Moreover, a high amount of groundwater has seen an increase in nitrate levels, mainly due to human activity in various areas. Since the desalination of wells is much less expensive than the desalination of seawater, reverse osmosis allows the desalination of water from aquifers at an affordable price, providing the fresh water resource that is necessary for the development of coastal regions, but above all producing water suitable for human consumption.

The project studies the technical feasibility of reducing the concentration of nitrates in the reject waters of treatments by reverse osmosis converting them into nitrogen gas by electrochemical reactions, based on the technology developed by Hydrokemos, SL. It is necessary to specify that the current more conventional technologies for the treatment of nitrates do not eliminate these salts, but concentrate them, not completely solving the problems posed by nitrates in the environment.

The technology does not add chemical reagents during the process, electrochemically reduces nitrate to nitrogen and ammonium and takes advantage of the chloride in the water to generate hypochlorite that oxidizes the ammonium to nitrogen gas. These characteristics give the system advantages over other techniques in terms of capital and operating costs.

# 1 INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, la sobreexplotación de los acuíferos costeros, debido al gran desarrollo económico experimentado en estas zonas, ha provocado la intrusión marina en los pozos de las zonas cercanas a la costa. La intrusión marina podemos definirla como la entrada progresiva de agua salada del mar en los acuíferos de agua dulce, a medida que el nivel de estos disminuye por la citada sobreexplotación. Los pozos se convierten entonces en salobres con salinidades entre 3.000-7.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (la salinidad se mide mediante la conductividad eléctrica de las aguas). La salinidad máxima apta para consumo humano es de de 2.500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (además de no poder presentar ésta ni carácter incrustante ni carácter agresivo) según se recoge en el Real Decreto 140/2003 de 7 de febrero de 2003 en su Anexo I apartado C. Parámetros indicadores, y para riego es 2.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Puesto que la desalación de pozos salobres es mucho menos onerosa que la desalación del agua de mar, de salinidad 55.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , la técnica de la ósmosis inversa permite desalar las aguas de acuíferos salobres a un coste asumible por la agricultura y desde luego por el turismo, suministrando el recurso agua dulce preciso para las dos actividades económicas de mayor peso en las regiones costeras de clima mediterráneo, pero sobre todo produciendo agua apta para el consumo humano.

Por otro lado, los niveles naturales de nitratos en las aguas superficiales y subterráneas son generalmente de unos pocos miligramos por litro. No obstante, también en los últimos años, en muchas aguas subterráneas se ha observado un incremento de los niveles de nitratos, principalmente debido a la actividad humana en diversas áreas:

- Actividades agrícolas y ganaderas: los nitratos están presentes en los fertilizantes empleados en la agricultura (abonos nitrogenados) y en los herbicidas y plaguicidas, así como en el estiércol y purines derivados de las actividades ganaderas.
- Actividades industriales y urbanas: desechos orgánicos de diversos orígenes, que se derivan en vertidos efluentes, aguas residuales, etc.



**Figura 1.** Zonas vulnerables a nitratos en el territorio español.

(Fuente: Ministerio de Medio ambiente y Medio rural y urbano; [www.magrama.gob.es](http://www.magrama.gob.es))

En el caso de la Comunidad Valenciana, según la *ORDEN 7/2010, de 10 de febrero, de la Conselleria de Agricultura, Pesca y Alimentación, por la que se aprueba el Código de Buenas Prácticas Agrarias*, ver **Tabla 2**, el cultivo intensivo de regadío, para los cítricos, el más extendido, utiliza como abono hasta 250 Kg/ha y año de nitrógeno en forma de abono nitrogenado: el resultado es la percolación, desde los campos de cultivo a los acuíferos salinizados, de cantidades importantes de nitratos, que los contaminan de forma adicional a la intrusión marina.

**Tabla 2.** Dosis de nitrógeno recomendadas (kg/ha).

Cultivo	Sistema	Riego por inundación	Riego localizado
Alcachofa		250-300	200-240
Cebolla		200-250	160-200
Lechuga		150-220	120-175
Melón-sandía		200-250	160-200
Tomate	Aire libre	200-250	160-200
	Invernadero	400-450	320-360
Patata		250-300	200-240
Viñedo		30-50	30-50
Cítricos *		200-250	180-220
Frutales *	Extensivo **	120-160	100-130
	Semi-intensivo **	160-200	130-160
	Intensivo **	200-240	160-190

\* Las dosis que se recomiendan se refieren a plantaciones adultas en plena producción.

\*\* Extensivo: < 300 árboles/ha; Semi-intensivo: 300-500 árboles/ha; Intensivo: >500 árboles/ha.

(Fuente: D.O.G.V. Num 6212 / 23.02.2010; <http://www.dogv.gva.es/inici>)

Durante la desalación del agua por ósmosis inversa, se genera agua desalada (para riego o consumo humano) y a la vez un concentrado de las sales que se han eliminado del agua: las aguas de rechazo. Estas aguas residuales producidas cuyo destino es la descarga al mar por medio del emisario correspondiente y que debían simplemente devolver inocuamente las sales que introdujo la intrusión marina en el acuífero, contienen, por efecto del uso intensivo de abonos, cantidades muy significativas de nitratos cuyo vertido al mar, lagunas costeras, estuarios o bahías provoca el fenómeno de eutrofización. A nivel mundial existen varios ejemplos de eutrofización de costas con aparición de plagas de macro y/o micro algas, el más cercano es el ocurrido en el Mar Menor (Murcia), donde los vertidos de aguas de rechazo de no menos de mil desaladoras agrícolas han sobresaturado en nitrógeno las aguas, generando insólitos *blooms* de algas, y produciendo anoxia para la fauna y flora; y un tremendo impacto económico sobre el turismo de la zona.

## 2 OBJETIVOS

El objetivo principal del proyecto es desarrollar un sistema eficaz para **eliminar los nitratos presentes en aguas subterráneas, en procesos de potabilización**, transformándolos en nitrógeno mediante una reacción electroquímica. Es necesario precisar que las actuales tecnologías de tratamiento de nitratos más convencionales (ósmosis inversa, electrodiálisis, intercambio iónico, etc.) no eliminan estas sales, sino que las concentran, no solucionándose de forma completa la problemática que plantean los nitratos en el medio ambiente. En el caso de tratamientos biológicos, éstos son sensibles a la temperatura y también tienen el inconveniente de requieren del consumo de fuentes de carbono adicionales, por lo que se descarta así la viabilidad de aplicación en muchas localizaciones. Además, generan un fango microbiológico residual debido a los organismos desnitrificantes del proceso, que debe tratarse.

Tras el objetivo principal del proyecto surge otro adicional que es estudiar la **viabilidad técnica de reducir la concentración de nitratos de las aguas de rechazo procedentes de ósmosis inversa** (en procesos de

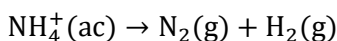
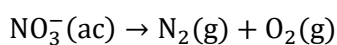
potabilización de aguas para consumo humano o desalación de aguas para uso agrícola) convirtiéndolos en nitrógeno gas mediante reacciones electroquímicas.

Los resultados experimentales se comparan con las mejores técnicas disponibles (MTDs) del mercado cuyo principio de operación se basa en la separación – concentración de los nitratos que posteriormente deben ser gestionados antes de su vertido.

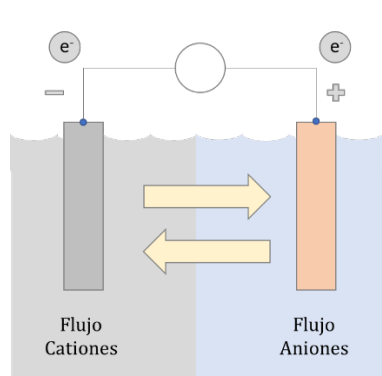
### 3 METODOLOGÍA

La tecnología desarrollada por Hydrokemós, S.L. tiene como principio de funcionamiento un proceso electroquímico que consigue convertir los nitratos en nitrógeno gas y aire gracias al aporte de energía eléctrica al sistema. Los gases generados durante el proceso pueden descargarse directamente a la atmosfera puesto que son inocuos para el medioambiente y la salud humana. Por este motivo, se considera que la electrodesnitrificación es una tecnología absolutamente limpia.

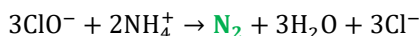
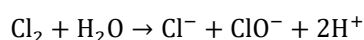
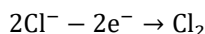
El proceso no genera ningún tipo de subproducto o rechazo susceptible de ser tratado a posteriori una vez se trata el agua contaminada. Las principales reacciones oxidación/reducción involucradas en el proceso son:



Además de las reacciones principales, en la celda electroquímica se producen procesos secundarios, tanto en el cátodo como en el ánodo, que están ligados a los distintos compuestos presentes en las aguas a tratar.



#### Ánodo - Reacciones de oxidación



#### Cátodo - Reacciones de reducción

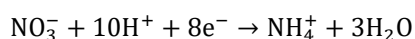
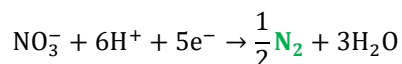


Figura 3. Esquema de funcionamiento de una celda electroquímica y las reacciones químicas involucradas.

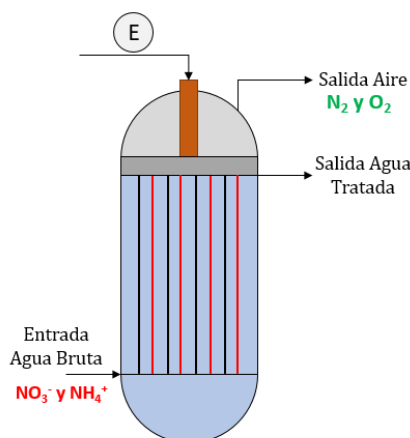


Figura 4. Esquema estructural de una celda electroquímica en los módulos HYK.

La tecnología no adiciona reactivos químicos durante el proceso de tratamiento (sólo pequeñas cantidades de ácido o base para el control del pH en el reactor) y aprovecha el cloruro presente en el agua bruta para generar el hipoclorito necesario para oxidar el amonio a nitrógeno gas (ver reacciones de oxidación en **Figura 3**). Estas características atribuyen al sistema desarrollado por Hydrokemós, S.L. unas ventajas frente a las mejores técnicas disponibles (MTDs) muy significativas en términos de costes de inversión (CAPEX) y costes de explotación (OPEX).

### 3.1 Descripción de la instalación

La planta diseñada está dimensionada para una concentración de entrada de 1.000 mg/l de nitratos. La planta se divide en tres zonas bien definidas:

Zona de Reactivos. Para el funcionamiento de la planta es necesario en algunos casos la inyección de reactivos que permiten incrementar la productividad del módulo de electrodesnitrificación, como puede ser el ácido sulfúrico para el control de pH del dispositivo y mantenimiento de los electrodos. El almacenamiento de todos los reactivos se hace cumpliendo con la normativa de almacenamiento de productos y normas de prevención de riesgos laborales.

Zona de Reacción. La zona de reacción está compuesta por 2 módulos de electrodesnitrificación de 12,5 m<sup>2</sup> de superficie anódica cada uno de ellos. Dichos módulos están interconectados entre sí para trabajar ambos bajo las mismas condiciones de operación. Hay una recirculación de agua en ambos módulos con la finalidad de incrementar la turbulencia dentro del dispositivo electrodesnitrificador para incrementar la productividad del módulo.

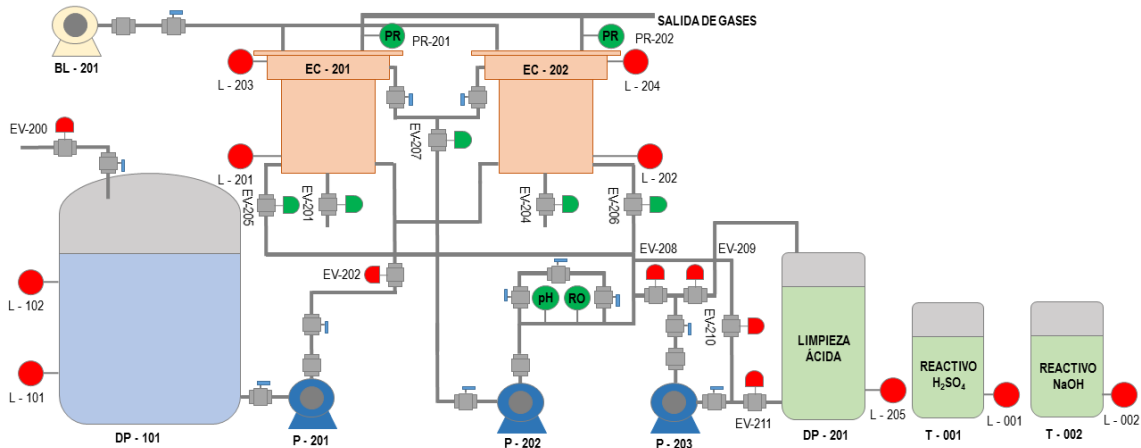
Es necesaria la inyección de aire en la parte superior de los módulos para evitar la generación de atmósferas explosivas debidas a la generación de hidrógeno que se produce como consecuencia de la operación del dispositivo.

Ambos módulos están conectados a un rectificador de potencia AC/DC que es el elemento encargado de suministrar la energía eléctrica necesaria para que los electrodos instalados en el módulo puedan llevar a cabo la reducción del nitrato a nitrógeno gas.

Esta zona posee una primera zona de monitorización de la calidad del agua contando con sensores de pH, conductividad y ORP.

Zona de Descarga. La zona de descarga de agua cuenta con una segunda zona de monitorización de parámetros para asegurar que la calidad del agua que abandona la planta de electrodesnitrificación cumple con los requisitos marcados por el cliente y la normativa de vertido.

La **Figura 5** siguiente muestra un diagrama de proceso de la planta de electrodesnitrificación instalada a la salida de la planta de ósmosis inversa de Burriana.



**Figura 5.** Esquema de operación de una planta de tratamiento HYK.

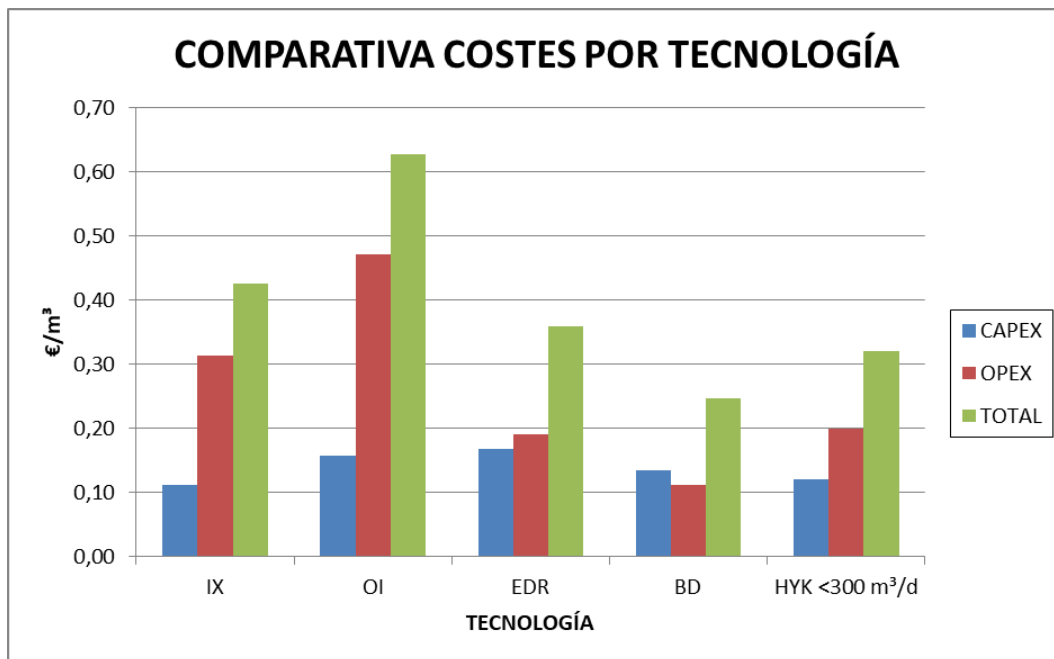
## 4 RESULTADOS

**HYDROKEMÓS**, siguiendo su activo programa de desarrollo de la invención, ha aplicado su técnica de electrodesnitrificación de aguas dulces (potabilización y tratamiento y remediación para vertido de aguas residuales con excesivo nitrógeno) a las aguas saladas y salobres, en concreto, a las aguas de rechazo de desaladoras por ósmosis inversa, para convertir sus nitratos en nitrógeno gas y puedan así ser vertidas impunemente a cauce, a mar, estuario, bahía o laguna costera, cumpliendo las normativas vigentes.

Para ello ha construido, con cargo a su proyecto demostrativo WATIFY, en el marco del programa Horizon 2020 de la Comisión Europea, un prototipo demostrativo para ensayar en campo la desnitrificación de aguas de rechazo de una desaladora.

El prototipo, en virtud de un acuerdo con la empresa de aguas **FACSA** (perteneciente al Grupo Gimeno), opera con las aguas de rechazo de la desaladora de Burriana (Castellón) de potabilización de agua, reduciendo el contenido de nitratos del rechazo de la desaladora desde valores de 900-1.000 mg/L de nitratos a valores inferiores a los 100 mg/L, con un coste de explotación del orden de 4,5 €/Kg de nitrato eliminado (para un consumo de 50 kWh/m<sup>3</sup> y considerando un coste de 0,08 € para el kWh).

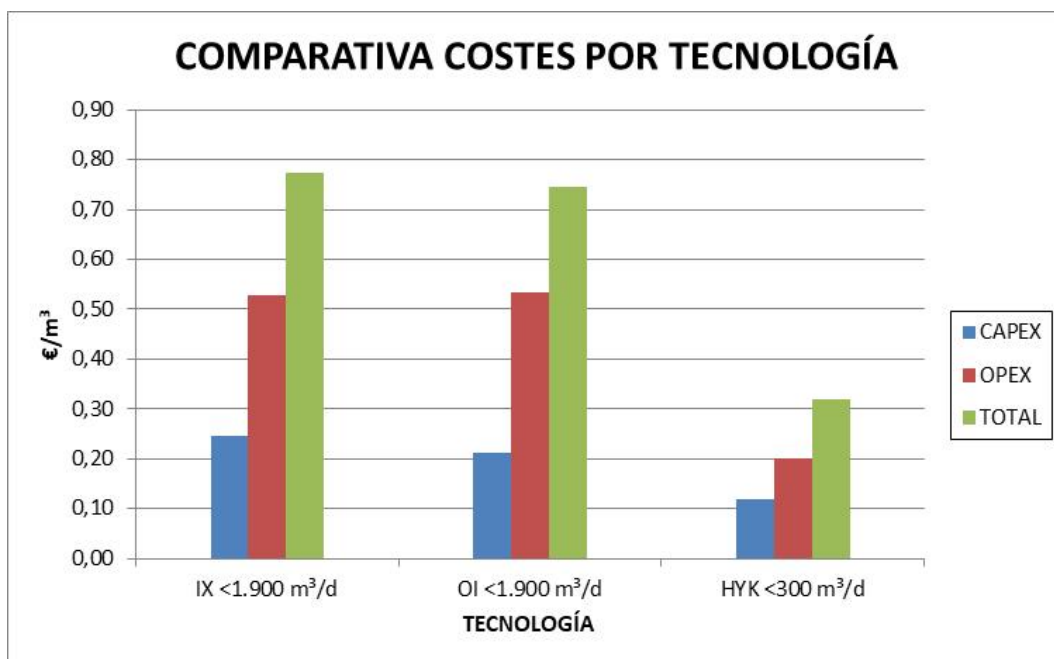
Si comparamos estos resultados con los datos extraídos del informe *Drinking Water Treatment for Nitrate. Technical Report 6*, July 2012. Jensen, V.B., Darby, J.L., Seidel, C. & Gorman, C. University of California, Davis, vemos que la tecnología de electrodesnitrificación está claramente por debajo de las tradicionales con generación de corrientes de rechazo a tratar, y cuyo coste no se contempla en esta comparativa.



**Figura 6.** Gráfico comparativo de costes por tecnología. IX – intercambio iónico, OI – ósmosis inversa, EDR – electrodiálisis reversible, BD – biodesnitrificación, HYK - electrodensitrificación.

De esta comparativa también se extrae la conclusión de que la tecnología de biodesnitrificación es una tecnología emergente, pero como se ha comentado anteriormente, posee limitaciones de temperatura y también genera un residuo, fango biológico, a tratar, por lo que debería también considerarse dicho coste en el global.

Si tenemos en cuenta que no existen datos suficientes de la aplicación de EDR para desnitrificación, y atendiendo a tamaños de planta más pequeños (<0,5 mgd = 1.893 m³/d) para equiparlos con la tecnología aquí presentada (datos extraídos del mismo informe antes citado), la diferencia de costes con respecto a las tecnologías más convencionales es aún mayor, lo que afianza la electrodensitrificación como una tecnología viable para el tratamiento de eliminación de nitratos en aguas, con un coste asumible y sin impacto medioambiental negativo.



**Figura 7.** Gráfico comparativo de costes por tecnología para plantas de tamaño pequeño.





**Figura 8.** Detalles de la planta piloto instalada en la potabilizadora de Burriana.

## 5 AGRADECIMIENTOS

Los autores quisieran agradecer a la Comunidad Europea que a través del programa **H2020 SME instrument** han cofinanciado el desarrollo industrial de la tecnología de Hydrokemós, S.L. basada en la técnica de electrodesnitrificación dentro del proyecto Watify- 711501.



Cofinanciado por el Programa  
"Horizonte 2020" de la Unión Europea

Los autores agradecen también a FACSA y al Magnífico Ayuntamiento de Burriana el apoyo mostrado al participar siendo la 4ª sede del proyecto demostrativo del tratamiento de aguas mediante electrodesnitrificación (en el marco del proyecto Watify) así como a todo el personal involucrado durante el desarrollo de la prueba experimental.

Finalmente se agradece también a **ENISA** y al Ministerio de Industria, Energía y Turismo su confianza en el proyecto de electrodesnitrificación y su apoyo financiero en la línea de Emprendedores.

