

A-02-2021

Comunicación científico-técnica

Caracterización técnico-económica de la reducción de boro en agua marina desalinizada mediante resinas de intercambio iónico

Imbernon, A.¹, Martínez-Álvarez, V.¹, Gallego-Elvira, B.¹, Martín-Gorrioz, B.¹, Molina-del Toro, R.², Jodar-Conesa, F.J.³, Maestre-Valero, J.F.¹

¹ Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT); alberto.imbernon@edu.upct.es

¹ Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT); victoriano.Martinez@upct.es

¹ Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT); belen.gallego@upct.es

¹ Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT); b.martin@upct.es

² EcoHidro Agua y Medio Ambiente (ECOHIDRO); ruben.molina@ecohidro.es

³ Agrícola Conesa Marín; franconesa@live.com

¹ Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT); josef.maestre@upct.es

Resumen: La Cuenca del Segura (Sureste de España) se caracteriza por una marcada escasez hídrica, lo que ha suscitado el frecuente uso de recursos hídricos no convencionales, como el agua marina desalinizada (AMD), para el riego y abastecimiento. El AMD, a pesar de su baja conductividad eléctrica comprendida entre 0,36 y 0,90 dS/m, se caracteriza por una elevada concentración de boro, cloruro y sodio. El boro, aun siendo un elemento esencial para los cultivos, se puede presentar en el AMD en una concentración tóxica y puede suponer un riesgo para las cosechas. Existen diversos métodos para la reducción y eliminación de boro en AMD, entre los que se encuentran las resinas de intercambio iónico (RII). La principal característica de una resina es su selectividad específica por un elemento, la cual está determinada por su composición química y estructura molecular. Gracias a esta selectividad, y de manera contraria a otros métodos como las membranas de ósmosis inversa, método más extendido en el mundo en la actualidad, la resina no produce un agua prácticamente desmineralizada. En este estudio se evaluó el efecto de un equipo de RII, con selectividad por el boro, en la reducción de dicho elemento en AMD, así como su coste y su eficiencia energética. Los resultados obtenidos indicaron que la resina empleada, Amberlite PWA10, eliminó el boro del AMD de forma eficaz, y mostró una elevada eficiencia desde el punto de vista energético. Sin embargo, el elevado coste de inversión del equipo y los costes operativos de mantenimiento pueden resultar su principal inconveniente.

Palabras clave: Recursos hídricos no convencionales; Selectividad química; Toxicidad por boro; Riego sostenible.

A-02-2021

Scientific-technical communication

Technical and economic characterization of boron reduction in desalinated seawater using ion exchange resins

Imberón, A.¹, Martínez-Álvarez, V.¹, Gallego-Elvira, B.¹, Martín-Gorriz, B.¹, Molina-del Toro, R.², Jodar-Conesa, F.J.³, Maestre-Valero, J.F.¹

¹ Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT); alberto.imbernon@edu.upct.es

¹ Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT); victoriano.Martinez@upct.es

¹ Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT); belen.gallego@upct.es

¹ Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT); b.martin@upct.es

² EcoHidro Agua y Medio Ambiente (ECOHIDRO); ruben.molina@ecohidro.es

³ Agrícola Conesa Marín; franconesa@live.com

¹ Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT); josef.maestre@upct.es

Abstract: The Segura River Basin (Southeast of Spain) is characterized by a marked water shortage, which has led to the frequent use of non-conventional water resources, such as desalinated seawater (DSW), for irrigation and human supply. DSW, despite its low electrical conductivity between 0.36 and 0.90 dS/m, is characterized by a high boron, chloride and sodium concentration. Boron, although represents an essential element for crops, can be present in DSW in a toxic concentration and can pose a risk to some crops. Ion exchange resins (IERS) is one of the extant methods for the reduction and removal of boron in DSW. The main characteristic of a resin is its specific selectivity for an element, which is determined by its chemical composition and molecular structure. Thanks to this selectivity, and contrary to other methods such as reverse osmosis membranes, considered the most widespread method in the world today, the resin does not produce practically demineralized water. In this study, the effect of an IER equipment, with selectivity for boron, in reducing this element in DSW was evaluated, as well as its cost and energy efficiency. The results obtained indicated that the resin used, Amberlite PWA10, removed the boron from DSW efficiently, and showed high efficiency from the energy point of view. However, the high investment cost of the equipment and the operational maintenance costs could be its main drawback.

Keywords: Non-conventional water resources; Chemical selectivity; Boron toxicity; Sustainable irrigation.

1. Introducción

La Cuenca del Segura se caracteriza por una marcada escasez de recursos hídricos, la cual promueve el desarrollo de técnicas para la obtención de agua, destinada al consumo humano y al riego. Entre ellas destacan (i) la reutilización de agua tras su depuración y regeneración, y especialmente, (ii) el empleo de agua marina desalinizada (AMD). No obstante, esta última posee singularidades que pueden limitar su uso directo para el riego agrícola [1], destacando su escaso contenido nutricional y, especialmente, la presencia de una elevada concentración de iones boro, cloruro y sodio. Habitualmente, la concentración de boro en el AMD supera los umbrales de toxicidad para cultivos leñosos, ya que la franja que separa una concentración adecuada y una tóxica es muy estrecha [2]. La bibliografía sitúa el umbral de fitotoxicidad por boro en cítricos en 0,5 mg/L, aunque este valor depende de factores como el pH y el contenido de materia orgánica presente en el suelo, entre otros [3-5]. Entre la gran variedad de métodos que existen en la actualidad para la eliminación de boro en AMD, destaca el sistema de resinas de intercambio iónico (RII) [6,7], en el que, en la capacidad para la reducción de boro por parte de la resina, influyen factores como el propio tipo de resina empleada y diversas características del agua de alimentación, como su caudal, concentración de boro, pH o temperatura. Cuando una resina que posee un grupo funcional N-metilglucamina se selecciona para la eliminación de boro en AMD, el ion borato (BO_3^{3-}) presente en el agua tratada forma un complejo con dos grupos hidroxilos de la resina, mayormente favorecido en medios neutros o ligeramente alcalinos. Si la resina se encuentra en un medio muy ácido, su capacidad para formar un complejo con el boro se reduce, al presentarse en el agua como H_3BO_3 , mientras que en un medio de elevada alcalinidad dicha eficiencia en la eliminación de boro se puede ver favorecida, siempre que no supere umbrales máximos característicos para cada tipo de resina [6-8]. Respecto a la temperatura, Darwish et al. [7] estudiaron la reducción de boro mediante el paso de agua destilada, con concentraciones elevadas de ácido bórico disuelto en ella, mediante una columna de resina Amberlite IRA743. Concluyeron que por debajo de 40 °C, la temperatura no comprometió el funcionamiento de la resina. Por otro lado, un aspecto a considerar es el limitado tiempo de funcionamiento de las resinas hasta su regeneración, pues, tras éste, pierden la capacidad de retención de boro debido a su saturación iónica y deben someterse a un proceso de regeneración [8,9]. El tiempo hasta este punto varía según el tipo de resina empleada, su capacidad total de adsorción de boro, el caudal de agua de alimentación o la concentración de dicho ion presente en el agua de alimentación. Chillón Arias et al. [8] estudiaron el comportamiento de tres resinas en la reducción de boro en AMD y determinaron que el proceso de regeneración fue necesario para lograr una eliminación total de boro, tras alcanzar un tiempo de funcionamiento comprendido entre 50 y 56 h. Por otro lado, Darwish et al. [7], y Yilmaz et al. [10], comprobaron además que este proceso de regeneración fue satisfactorio mediante dos etapas, empleando ácido clorhídrico (HCl) y sosa cáustica (NaOH). La etapa con HCl arrastra el boro retenido por la resina, mientras que la etapa con NaOH neutraliza su estructura y la devuelve a su estado iónico inicial. Nadav [9] demostró, además, que esta segunda etapa en la regeneración mejora la uniformidad del potencial químico de la resina, respecto a una regeneración de una sola etapa, y evitando una pérdida de la vida útil de la resina más acelerada.

En términos económicos, el coste final elevado de un equipo de RII puede ser muy variable, en función de, principalmente, el tamaño de la instalación y el tipo de resina seleccionada [9,11,12].

Su coste energético es reducido en comparación a otros métodos, como la ósmosis inversa (OI), que requiere de elevadas presiones para lograr bajas concentraciones de boro. Sin embargo, el principal factor que conduce a la elección del método de OI en detrimento de la RII, parece ser la elevada asociación de los costes de instalación, de reactivos y de mantenimiento de este último equipo, el cual, a pesar de ser más eficaz técnica y energéticamente, posee una inversión mayor.

En este contexto, el objetivo de este estudio fue la caracterización, técnica y económicamente, de la reducción de la concentración de boro en AMD a nivel de parcela, empleando para ello un equipo de resinas de intercambio iónico.

2. Materiales y métodos

2.1. Proceso de reducción de boro mediante columna de RII.

El ensayo experimental, llevado a cabo en Torre Pacheco (Murcia), se basó en el empleo de un equipo prototipo de RII (Modelo: HidroPURE DR20). La resina empleada fue Amberlite PWA10, resina de intercambio aniónico débil, cuyo grupo funcional, N-metilglucamina, se caracteriza por una elevada especificidad por el ion boro. El sistema trabajó a una presión de 2,5-3 bar, y, según el fabricante, la resina funcionaba eficientemente en un rango de pH de 5-8 y a una temperatura inferior a 40 °C. Por otro lado, el caudal máximo de producción para el prototipo es de 1,2 m³/h y el tiempo de funcionamiento previo a saturación iónica, menor a 60 h.

De esta forma, con el fin de realizar una evaluación técnico-económica de dicho sistema de RII, se planificaron dos pruebas en las que la temperatura promedio fue de 16 °C para la prueba 1, y 28 °C para la prueba 2. La duración de ambas pruebas fue de 156 h, y en ellas no se realizó ningún ajuste de presión de bombeo hacia la columna de resina, o del valor de pH, salvo en el inicio de cada prueba, las cuales comenzaron en un pH de 5,5 (Prueba 1) y 11 (Prueba 2).

El AMD empleada en el ensayo fue suministrada desde la Instalación Desalinizadora de Agua de Mar (IDAM) de Escombreras, y fue almacenada en un depósito regulador para asegurar el suministro continuo al sistema. El agua de alimentación se caracterizó por un rango de pH entre 8,1 y 8,5, y una concentración de boro promedio de 1,05 mg/L.

Previo a su paso por la columna de resina, el agua de alimentación sufrió un pretratamiento (Figura 1), compuesto por cartuchos de microfiltración y carbón activo, y por un lecho de zeolita, para eliminar posibles partículas de determinado tamaño (> 1 µm):

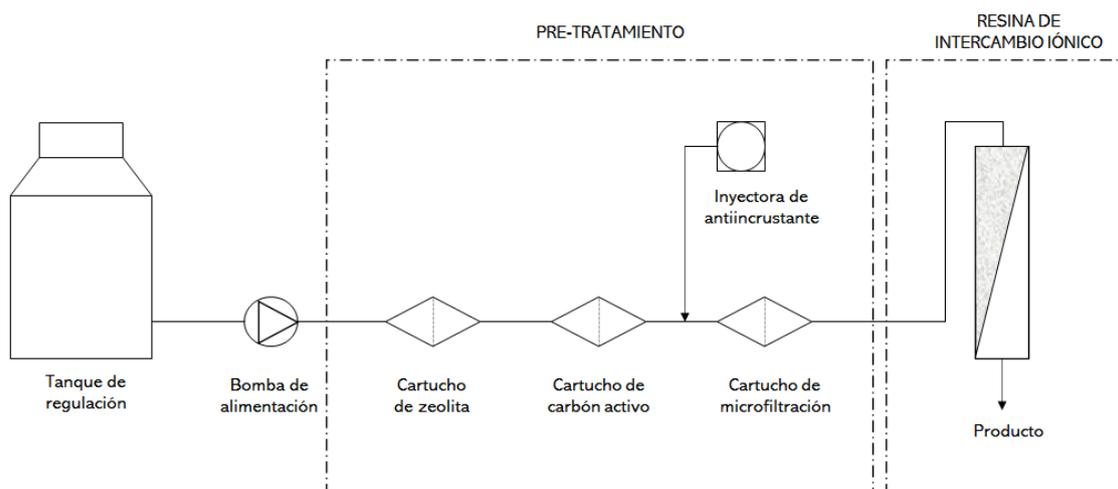


Figura 1. Diagrama de flujo de corrientes del sistema de resinas de intercambio iónico descrito. Proyecto Retos – Colaboración SEARRISOST – RTC – 2017-6192-2.

Tras este pretratamiento, el agua se impulsó al lecho de resina (44 L) contenido en la columna. El caudal de agua de alimentación se situó en 1 m³/h, dando lugar a un flujo (volúmenes de agua por volumen de lecho de resina) de 22,7 BV/h, y a un agua producto con una concentración reducida de boro.

Una vez llevada a cabo la prueba 1, tras 156 h, la resina se sometió a un proceso de regeneración, con el fin de desplazar el boro adsorbido por la misma y devolverla a su estado iónico inicial. Para dicha regeneración se dispuso de dos depósitos de 50 L, con el fin de adicionar los compuestos empleados en el proceso (HCl y NaOH), compuesto por dos etapas, una primera en la que se inyectó HCl para desplazar el boro, y una segunda en la que se adicionó NaOH para neutralizar la resina. El agua producto originado durante la regeneración, se almacenó en un nuevo tanque de regulación.

2.2. Monitorización de datos.

Para evaluar la eficiencia técnica y económica del equipo, la caracterización de su funcionamiento se llevó a cabo mediante la toma de muestras de agua producto, cada 3 h, durante el proceso completo de reducción de boro. Tras la toma de muestras, se determinaron las siguientes variables: caudal de agua producto, presión de bombeo hacia la resina, temperatura del AMD, pH de AMD producto (pH metro CRISON GLP21), conductividad eléctrica de AMD producto (conductímetro CRISON GLP31), intensidad de cada fase que alimentaba el sistema, mediante una pinza amperimétrica y tensión de la red eléctrica.

Las muestras de agua (AMD y AMD producto) se analizaron en laboratorio: mediante un cromatógrafo iónico (METROHM 861 Advanced Compact IC) para obtener la concentración de iones y cationes (Cl⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) y un espectrómetro ICP-Masas (Agilent Technologies 7900) para obtener la concentración de microelementos (B, Mn, Fe, Cu, Zn).

Finalmente, en la evaluación económica, se tuvieron en cuenta (i) el coste de operación, compuesto por los costes de amortización, energéticos, de reactivos y de mantenimiento, y, por otro lado, (ii) el coste de cultivo, compuesto por el coste del agua de alimentación, y el de acondicionamiento del agua tratada para el fertirriego del cultivo, todo en €/m³. Con el fin de estimar los costes a mayor escala, éstos se calcularon para el prototipo empleado en el ensayo a pie de parcela (caudal producto de 1 m³), y para un equipo teórico de mayor producción (20 m³).

No obstante, las comparaciones realizadas son orientativas, debido, fundamentalmente a diferencias en el coste de los equipos, según su tamaño y configuración, su mantenimiento, y otros factores, como el precio de la luz, que se ve sometido a continuas fluctuaciones.

3. Resultados y discusión

3.1. Evaluación técnica

El agua fue bombeada a una presión en torno a 3 bar durante el proceso, sin sufrir variaciones a lo largo del mismo ni denotar disminuciones de caudal, que se mantuvo en 1 m³/h. El valor de pH en el agua producto, que comenzó en 5,5 en la prueba 1, y en 11 en la prueba 2, debido al ciclo completo de regeneración tras la prueba 1, evolucionó desde el comienzo del funcionamiento del equipo hasta su estabilización (Figura 2), alcanzando el mismo valor que el pH del agua de alimentación (pH 8,3) tras aproximadamente 23 h. La CE del agua producto permaneció inalterada respecto al AMD de entrada, no viéndose afectada por la presencia de resina, comportamiento observado en otras resinas, como Amberlite IRA743 o Dow XU-43504 [7,8]

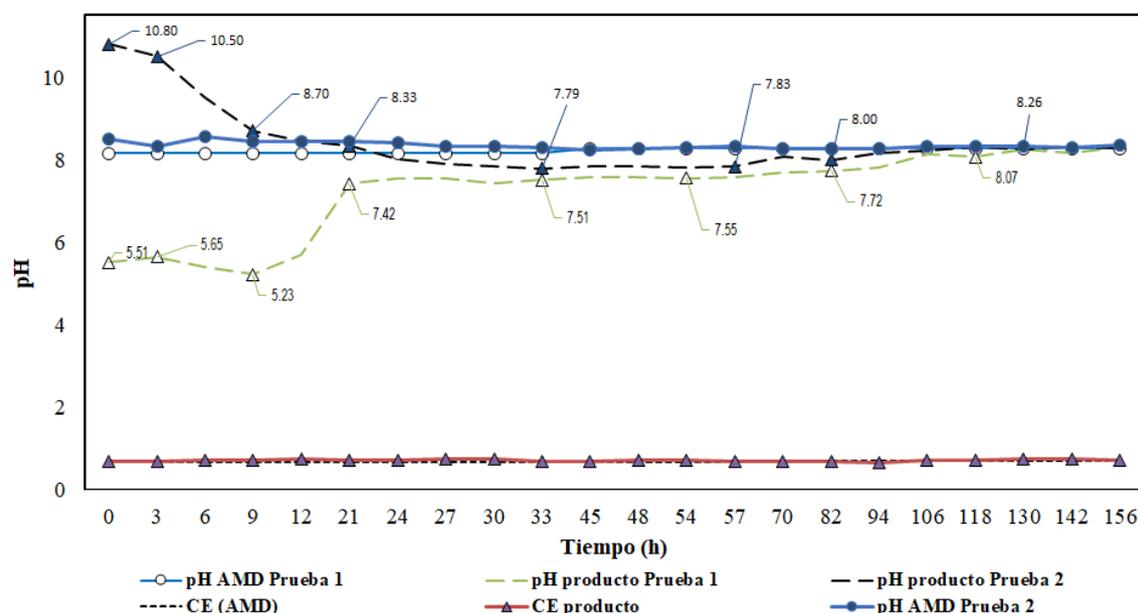


Figura 2. Evolución de pH y CE en AMD y agua producto.

Mediante el análisis de los principales aniones y cationes presentes en el AMD producto, se evaluó la selectividad de la resina por el ion boro, observando que la concentración de los mismos no sufrió ninguna variación respecto al AMD de alimentación, comportamiento común para otras

resinas con elevada selectividad específica [8,12]. Por otro lado, la concentración de boro en la prueba 1 (Figura 3) se situó en 0 mg/L durante las primeras 56 h de funcionamiento del equipo, una evolución muy similar a otras resinas ya estudiadas, como Amberlite IRA743 o Purolite S-108 [7-9], que mantuvieron esta concentración de boro, durante 56 y 52 h, respectivamente. En la prueba 2 este tiempo disminuyó hasta 47 h, presumiblemente debido a alcalinización del agua producida por el NaOH, hasta valores de pH de 11, que dieron lugar a un peor comportamiento por parte de la resina en la adsorción de boro.

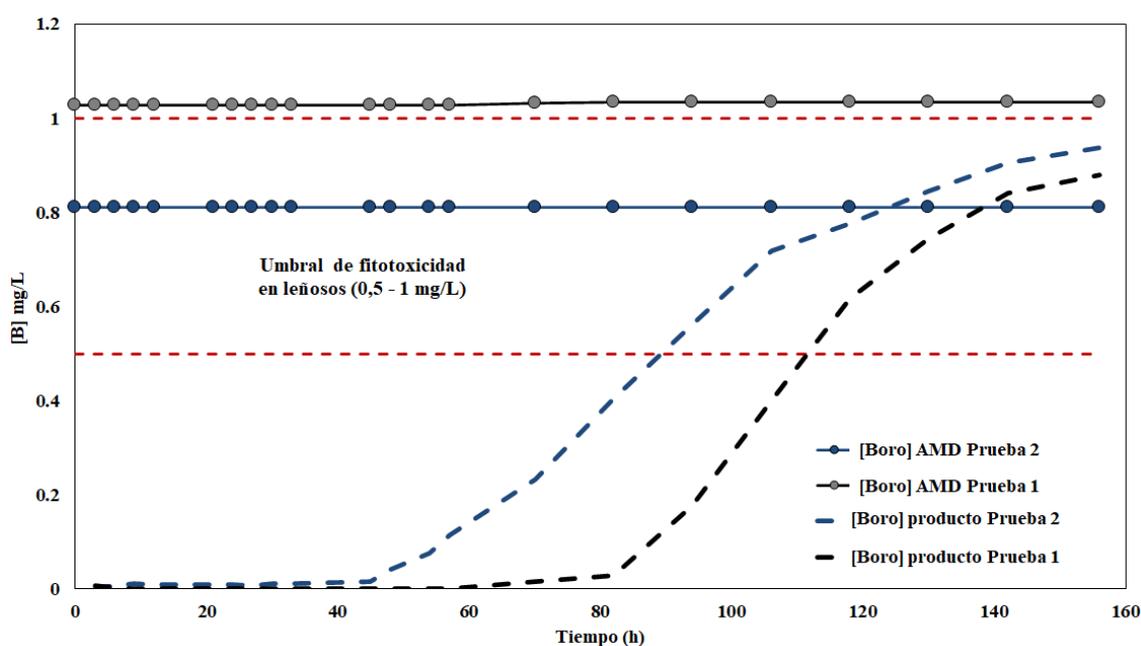


Figura 3. Evolución de [B] en el agua producto.

Posteriormente, la concentración aumentó progresivamente hasta el umbral de fitotoxicidad en cítricos (0,5 mg/L) tras, aproximadamente, 110 h en la prueba 1 y 88 h en la prueba 2. Este valor continuó aumentando en ambas pruebas hasta 0,9 mg/L al final del proceso, tras un total 156 h. Su comportamiento distó del de otras resinas, (AmberliteIRA743 y Dow XU-43594), que lograron una concentración menor a 0,5 mg/L durante 75 y 66 h [8], en torno a 35 h menos que Amberlite PWA10, mostrando una mejor tasa de adsorción de boro y comprobando la gran selectividad específica por el ion, así como su eficiencia durante el proceso. No obstante, dicho comportamiento depende de un gran conjunto de parámetros, por lo que no es recomendable realizar una comparativa entre estas resinas y los resultados obtenidos en las pruebas con AmberLite PWA10, debido a las diferencias existentes dichos parámetros, como la concentración de boro en el agua de alimentación, el volumen de resina de la columna o tamaño promedio de partícula de resina. Darwish et al. [7] estudiaron la adsorción de boro mediante diferentes diámetros de Amberlite IRA743 y demostraron que la mayor tasa de adsorción de boro se produjo con las partículas de menor tamaño empleadas (1-45 μm), respecto a las de mayor tamaño (700 μm).

En cuanto a la evaluación económica, el resumen de costes se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Resumen de costes de operación y cultivo para equipos HidroPURE DR20 con RII.

| Costes desglosados (€/m ³) | | Prototipo | Diseño 1 |
|--|--|--------------|--------------|
| Costes de operación | Costes de amortización | 0,846 | 0,065 |
| | Costes energéticos | 0,090 | 0,001 |
| | Costes de mantenimiento | 0,400 | 0,025 |
| | Costes de reactivos | 0,146 | 0,335 |
| Coste total de operación | | 1,482 | 0,426 |
| Coste de cultivo | Coste del agua desalinizada | 0,620 | 0,620 |
| | Coste de acondicionamiento para fertirrigación | 0,085 | 0,085 |
| Coste total de cultivo | | 0,705 | 0,705 |
| Coste global (€/m³) | | 2,187 | 1,131 |

El coste de amortización del equipo abarcó más del 57% en el caso del prototipo, y el coste de mantenimiento resultó elevado debido a la tasa de reposición anual de la resina (5%). Estos costes son mayores respecto a un sistema de ósmosis inversa [8,13]. Destaca también elevado el coste de cultivo, debido fundamentalmente al precio actual del AMD (0,62 €/m³), y al coste para acondicionar el agua para el riego del cultivo, fruto de la desmineralización producida en el proceso de OI en la IDAM. No obstante, el coste total de operación se vio compensado por el bajo coste energético, aunque con un valor un 16,5% superior a un equipo de ósmosis inversa de similares características [13]. Por otro lado, el efecto escala disminuyó notablemente el coste global, reduciéndolo un 50% respecto al prototipo en parcela.

También destaca el elevado número de ciclos de regeneración, el cual puede verse disminuido mediante el empleo de un embalse regulador. Un ciclo habitual de regeneración debe realizarse antes de que el agua producto posea una concentración de boro igual o superior al umbral de fitotoxicidad del cultivo irrigado. Sin embargo, la producción de agua filtrada por la resina, cuya concentración de boro aumenta a medida que se produce su saturación iónica, y su posterior almacenamiento en un embalse regulador, da lugar a un efecto de dilución que disminuye la concentración total de dicho ion en el agua almacenada. Esto permite retrasar el ciclo de regeneración, como se observa en la Figura 4, donde tras 156 h, el agua producto acumulada en dicho embalse tendría una concentración de boro inferior a 0,5 mg/L, lo cual conlleva una notable disminución en el coste de reactivos, al realizar un menor número de ciclos de regeneración, lo que, a su vez, da lugar a un coste de operación menor.

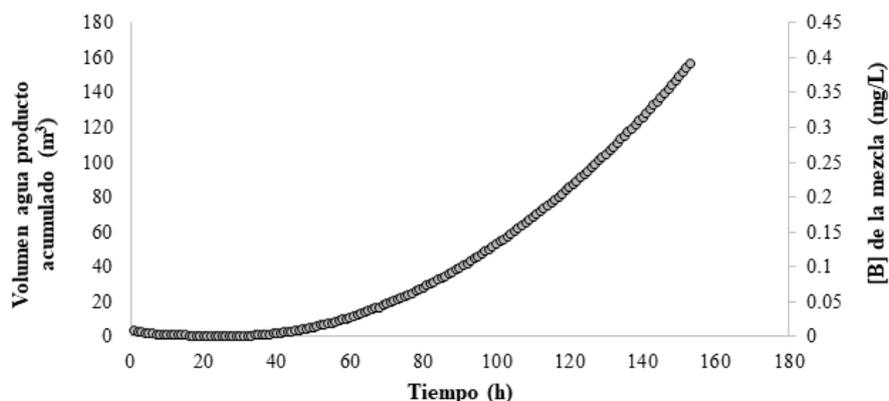


Figura 4. Evolución de la concentración de boro en un embalse regulador teórico para el almacenamiento del agua producto de RII.

4. Conclusiones

En este estudio se evaluó técnica y económicamente el empleo de un equipo de resinas de intercambio iónico para la reducción de la concentración de boro en AMD, a nivel de parcela.

En primer lugar, se demostró que la resina Amberlite PWA10 fue capaz de adsorber el ion boro del AMD satisfactoriamente. Manifestó una selectividad específica elevada y mantuvo la concentración de dicho ion en 0 mg/L, en promedio, durante 52 h de funcionamiento, y, por debajo del umbral de fitotoxicidad de cítricos (0,5 mg/L) durante aproximadamente 99 h. La conductividad eléctrica del agua producto permaneció en un valor prácticamente idéntico al presentado en el AMD durante el funcionamiento del equipo, así como el resto de iones presentes en el agua de alimentación.

Desde un punto de vista económico, el equipo de RII resultó eficiente desde el punto de vista energético, gracias a la baja presión de trabajo y a la capacidad de la resina para operar con un adecuado rendimiento a temperatura fresca y moderada, dando lugar a unos costes energéticos bajos.

No obstante, las RII presentaron un coste de operación elevado, debido principalmente a los componentes de amortización y mantenimiento. La necesidad de realizar un mayor número de ciclos de regeneración de la resina variará en función de la sensibilidad al boro del cultivo, así como por el volumen de agua producto requerido. No obstante, esta cifra se puede ver disminuida gracias al efecto de dilución que un elevado volumen de agua puede ejercer sobre la concentración de boro presente en la misma, en caso de ser almacenado en un embalse regulador.

Como conclusión general, se determinó que la viabilidad y rentabilidad del sistema reductor de boro mediante RII está supeditada a, principalmente, el tipo de agua empleada y su concentración de boro, el nivel de reducción deseado para dicho ion, la rentabilidad del cultivo, y finalmente, la posibilidad de realizar mezclas de aguas, las cuales permitan una disminución de los costes de agua, proceso de producción y acondicionamiento para el riego.

5. Bibliografía

1. Martínez-Álvarez, V., & Martín-Gorriz, B., (2014). Antecedentes y problemática de la aplicación de agua marina desalinizada al riego agrícola. Universidad Politécnica de Cartagena.
2. Seda Kayaci, S. Birgül Tantekin-Ersolmaz, M. Göktuğ Ahunbay, William B. Krantz, (2020). Technical and economic feasibility of the concurrent desalination and boron removal (CDBR) process, *Desalination*, Volume 486.
3. Jones, J. (1998). *Plant Nutrition Manual*. Chapter 1. Functions of plants. Pag (6-8).
4. Alarcón, A. (2001). El boro como nutriente esencial. Universidad Politécnica de Cartagena. *Edafología y Química Agrícola*.
5. García-Sánchez, F., Simón-Grao, S., Martínez-Nicolás, J., Alfosea-Simón, M., Liu, C., Chatzissavvidis, C., Pérez-Pérez, J., Cámara-Zapata, J. (2020). Multiple stresses occurring with boron toxicity and deficiency in plants. *Journal of Hazardous Materials*. Volume 397.
6. P. Glueckstern, M. Priel, (2007). Boron removal in brackish water desalination systems, *Desalination*, Volume 205, Issues 1–3, Pages 178-184.
7. Bin Darwish, N., Kochkodan, V., Hilal, N., (2015). Boron removal from water with fractionized Amberlite IRA743 resin, *Desalination*, Volume 370, Pages 1-6.
8. Chillón Arias, M.F., Bru, L.V., Pico, D.P., Galvañ, P.V., (2011). Comparison of ion Exchange resins used in reduction of boron in desalinated water for human consumption. *Desalination* 278, 244-249.
9. Erdem Yılmaz, A., Boncukcuoglu, R., Tolga Yılmaz, M., Muhtar Kocakerim, M., (2005). Adsorption of boron from boron-containing wastewaters by ion exchange in a continuous reactor. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 117, Issues 2–3, Pages 221-226.
10. Nadav, N., (1999). Boron removal from seawater reverse osmosis permeate utilizing selective ion exchange resin. *Desalination*, Volume 124, Issues 1–3, Pages 131-135.
11. Dardel, F., (2019). Ion Exchange. Maximum temperature and organic load for anion resins. Francois de Dardel.
12. Jacob, C. (2006). *Seawater desalination: Boron removal by ion exchange technology*. University of Montpellier II, France. Rohm and Haas Co.
13. Jódar-Conesa, F. J., (2021). Evaluación técnica-económica del uso de ósmosis inversa para la reducción de boro en agua marina desalinizada y su posterior uso en riego de cultivos sensibles. Trabajo Fin de Estudios, Universidad Politécnica de Cartagena.