

345504



PATENTE DE INVENCION  
=====

B. 1934.3.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para eliminar iones  
bivalentes del agua de mar"

---

*Solicitante:* COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa,  
residente en: 29, rue de la Fédération, PARIS 15<sup>e</sup>,  
Francia.

=====

5.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de pretratamiento de agua del mar que permite desembarazar el agua tratada de los cationes y/o de los aniones bivalentes, así como un dispositivo de aplicación de dicho procedimiento ó de cualquier proce-



dimiento análogo.

345504

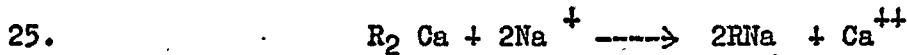
Sabido es que las sales de calcio y de magnesio contenidas en el agua ordinaria se depositan sobre las paredes de los intercambiadores de calor y que para evitar

5. incrustamiento rápido de estos aparatos, es necesario someter al agua a un pretratamiento. El mismo problema se plantea, más agudo aún, al efectuarse la destilación de agua de mar con miras a la obtención de agua potable.

10. En los procedimientos clásicos, las sales bivalentes se eliminan del agua de mar, previamente a su destilación, por ejemplo por fijación sobre resinas intercambiadoras de iones, que se regeneran a continuación mediante reactivos adecuados. Esta técnica exige la utilización, en una misma instalación, de varios intercambiadores de

15. iones, puesto que éstos han de ser regenerados tras la saturación, según un ciclo más o menos complejo. Por medida de economía, esta regeneración se realiza generalmente a partir de la salmuera concentrada y el riesgo de precipitación de una sal sobre los poros de la resina es particularmente grande en el momento de la reacción de intercambio. Por ejemplo, en el caso de la regeneración de una

20. resina catiónica por la salmuera de desecho de una unidad de destilación del agua marina, la reacción de intercambio es del género:



Estos iones  $Ca^{++}$ , tan pronto desplazados de los puntos activos de la resina, van a encontrarse en contacto con la salmuera de regeneración ya saturada en sulfato de calcio, de donde se deriva un riesgo de precipitación al nivel de

30. los poros de la resina.



- 3 -  
345504

La presente invención tiene esencialmente por objeto eliminar los inconvenientes debidos a la utilización de los demás métodos. Hace uso de la osmoiónisis.

Un procedimiento de osmoiónisis ha sido ya preconizado para desalar las aguas saladas utilizando una solución más rica en cloruro de sodio, por ejemplo agua de mar. Consiste en este caso en formar una pila de concentración entre el agua salobre y el agua más rica en cloruro sódico y en utilizar la corriente obtenida para la electrodiálisis del agua salobre. No obstante, este procedimiento no permite, sin grandes complicaciones obtener de hecho agua potable. En efecto, las fuerzas electromotrices disponibles son siempre débiles (del orden de algunas decenas de milivoltios), mientras que la resistividad del agua salobre tratada aumenta a medida que se desembaraza la misma del cloruro de sodio.

El procedimiento según la invención, por el contrario, no se propone desembarazar al agua de mar del cloruro de sodio, sino eliminar solamente los cationes bivalentes (calcio y magnesio) y eventualmente los aniones bivalentes ( $SO_4^{=}$  entre otros). Esta operación no modifica sensiblemente la resistividad del agua de mar que queda suficientemente débil en razón de la presencia del cloruro sódico, para permitir que el proceso prosiga a una velocidad apreciable hasta la completa eliminación de los iones bivalentes.

El procedimiento según la invención, que permite particularmente desembarazar al agua de mar de los cationes y/o aniones bivalentes, comprende el poner en contacto el agua de mar que se desea tratar con una primera



- y una segunda membrana selectivamente permeables respectivamente a los cationes y a los aniones, separando dichas membranas el agua de mar a tratar de una primera y de una segunda solución electrolítica respectivamente y el poner en contacto una salmuera más rica que las citadas soluciones en una sal alcalina tal como el cloruro sódico con una tercera y una cuarta membranas selectivamente permeables respectivamente a los aniones y a los cationes y que separan dicha salmuera respectivamente de la primera y la segunda soluciones citadas, siendo la primera y/o la segunda membranas citadas selectivamente permeables a los iones bivalentes.
- 5.
- 10.

- Según una forma de realización preferida del procedimiento, dicha primera y/o dicha segunda solución están igualmente constituidas por agua de mar a tratar.
- 15.

- El procedimiento según la invención es muy particularmente útil para el pretratamiento de agua de mar antes de su destilación, con miras a la producción de agua potable. La salmuera utilizada estará entonces ventajosamente constituida por la salmuera concentrada producida por destilación del agua tratada previamente.
- 20.

- Describiremos a continuación una forma de realización particular del procedimiento de pretratamiento de agua de mar objeto de la invención. Esta descripción se refiere a la figura única adjunta, que muestra un dispositivo de realización del procedimiento. No está concebida con carácter limitativo alguno respecto a la invención.
- 25.

- El dispositivo utilizado en el ejemplo descrito, tal como se ha representado en la figura adjunta,
- 30.



está esencialmente constituido por un recipiente 1 dividido en 5 compartimientos referenciados 2 a 6 por unas membranas semipermeables 7 a 10. Estos diferentes compartimientos pueden tener cualquier forma. Se hallan dispuestos en serie y forman un circuito eléctrico cerrado, comunicando los compartimientos extremos entre sí por intermedio de un conducto de enlace 12. Cada compartimiento comprende además unos orificios de llenado y de vaciado apropiados, que no se han representado en la figura.

El compartimiento central 4 se llena del agua de mar, que debe sufrir el pretratamiento según la invención. Los compartimientos adyacentes 3 y 5 se llenan igualmente de agua de mar en el caso descrito; no obstante, podrían también estar ocupados por cualquier otra solución electrolítica.

Los dos compartimientos extremos 2 y 6 (unidos en uno sólo por el conducto 12) se llenan de una salmuera de cloruro sódico. Esta puede estar constituida particularmente por la salmuera de desecho de una instalación de destilación de agua de mar alimentada con el agua pretratada.

Las diferentes membranas semipermeables 7 a 10 presentan alternativamente una permeabilidad selectiva con respecto a los aniones y los cationes.

Las membranas 7 y 10, que separan los compartimientos 3 y 5 de agua de mar de los compartimientos 2 y 6 de salmuera, son respectivamente permeables a los aniones y a los cationes, cualesquiera que sean. Por el contrario, las membranas 8 y 9, que separan el comparti-



- miento central 4 de agua de mar a tratar de los compartimientos 3 y 5, son más particularmente permeables a los iones bivalentes. La membrana 9 puede estar particularmente constituida por resina poliestireno-amonio cuaternario, selectivamente permeable a los iones  $\text{SO}_4^{--}$ . La membrana 8 puede estar constituida por poliestireno sulfónico, selectivamente permeable a los iones  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$ .
- 5.
- Los compartimientos 2-6 llenos de salmuera y 3 y 5 llenos de agua marina funcionan como una pila de concentración: se crea una corriente eléctrica como consecuencia del paso de los aniones  $\text{Cl}^-$  y de los cationes  $\text{Na}^+$  de los compartimientos 2-6 hacia los compartimientos 3 y 5 respectivamente. Estos movimientos de iones, resultantes de las diferencias de concentración iónica a uno y otro lado de las membranas, quedan ilustrados en la figura adjunta.
- 10.
- 15.
- La corriente así producida provoca la electrodiálisis del agua de mar contenida en el compartimiento central 4. Dada la elección de las membranas permeables, esta electrodiálisis está prácticamente limitada a la migración de los cationes y de los aniones bivalentes a través de las membranas 8 y 9 respectivamente. Como consecuencia del movimiento de los iones, fluye así una corriente eléctrica positiva desde el compartimiento 6 hacia el compartimiento 2 a través de las membranas semipermeables y por el conducto 12, de izquierda a derecha de la figura.
- 20.
- 25.
- 30.
- La combinación de ambos fenómenos apuntados constituye lo que se llama un proceso de osmoiónisis.

345504<sup>7</sup>-



El resultado global reside en un empobrecimiento progresivo de la salmuera en cloruro sódico y en una disminución progresiva de la concentración del agua marina en iones bivalentes  $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ .

5. En el mismo tiempo, el agua del compartimiento 3 se enriquece en cloruro de calcio y la del compartimiento 5 en sulfato sódico.

10. El proceso puede proseguirse mientras el gradiente de transferencia responsable de la difusión del cloruro sódico de la salmuera hacia los compartimientos 3 y 5 sea suficiente para extraer los iones del compartimiento central 4.

15. En otros términos, para que el proceso de osmoiónisis se efectúe a una velocidad razonable desde el punto de vista de la rentabilidad de la operación, es preciso que la fuerza electromotriz debida a la diferencia de concentración iónica entre la salmuera de los compartimientos 2-6 y el agua de los compartimientos 3 y 5 (que disminuye progresivamente) sea ampliamente superior a la fuerza contraelectromotriz que aparece como consecuencia de la diferencia de concentración iónica entre el agua de los compartimientos 3 y 5 y la del compartimiento 4 (progresivamente creciente) y que tiende a oponerse a la migración de los iones de este último compartimiento. Se recomienda, pues, renovar frecuentemente el agua de mar en los compartimientos 3 y 5, así como la salmuera en los compartimientos 2 y 6.

20. Por el contrario, el proceso de osmoióni-



345504

sis queda poco influido por la disminución de la concentración del agua marina tratada en sulfatos de calcio y de magnesio, ya que la variación relativa de conductividad iónica sigue siendo despreciable.

5. Cuando se estima suficiente el endulzamiento del agua de mar, se rechazan la salmuera de los compartimientos 2 y 6, así como las soluciones de agua de mar enriquecida en iones bivalentes de los compartimientos 3 y 5. El agua de mar, desembarazada de los iones bivalentes puede enviarse a una unidad de destilación para la producción de agua potable.

10. No obstante, el procedimiento puede aplicarse igualmente en continuo equipando el dispositivo utilizado con medios individuales de circulación continua de agua de mar o de salmuera por los diferentes compartimientos del dispositivo. Esta posibilidad de funcionamiento en continuo constituye una ventaja determinante con respecto al procedimiento clásico de endulzamiento utilizando resinas intercambiadoras de iones. Otra ventaja esencial reside en el costo del procedimiento que es igualmente muy reducido, puesto que la potencia necesaria para el pretratamiento del agua de mar se crea utilizando un subproducto sin valor de su destilación (salmuera). Finalmente, la eliminación de los iones duros se hace de manera que este procedimiento no presenta riesgo de precipitación de sales poco solubles, dificultad que aparece regularmente en el endulzamiento del agua de mar por resina seguido de una regeneración
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



345504

por la salmuera de desecho.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuento no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia con el número PV. 78 206 de 29 de septiembre de 1966, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR IONES BIVALENTES DEL AGUA DE MAR"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1.- Procedimiento para eliminar iones bivalentes del agua de mar, que incluye el poner en contacto el agua de mar, que se desea tratar, con una
  10. primera y una segunda membrana selectivamente permeables a los cationes y a los aniones respectivamente, y que separan al agua de mar a tratar de una primera y de una segunda soluciones electrolíticas respectivamente, caracterizado porque comprende el poner en
  15. contacto una salmuera más rica que las citadas soluciones en una sal alcalina tal como el cloruro de sodio, con una tercera y una cuarta membranas selectivamente permeables a los aniones y a los cationes respectivamente, y que separan dicha salmuera respectivamente de la primera y de la segunda soluciones citadas,
  - 20.
  - 25.
  - 30.

345504<sup>10</sup> -

17



enlazando un circuito eléctricamente cerrado que comprende el agua de mar, las mencionadas soluciones y la mencionada salmuera, siendo una, por lo menos, de dichas primera y segunda membranas selectivamente permeables a los iones bivalentes.

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una, por lo menos, de dichas primera y segunda soluciones está igualmente constituida por agua de mar.

10.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la citada salmuera está constituida por la salmuera concentrada producida por destilación del agua tratada previamente.

15.

4.- Procedimiento para eliminar iones bivalentes del agua de mar, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, y en el dibujo adjunto.

Esta Memoria consta de diez hojas, escritas a máquina, por una sola cara.

Madrid, 17 MAR. 1959

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.

GÓMEZ ALEJO Y MOLLE  
a. d. Firmados: F. Hernández Ruiz

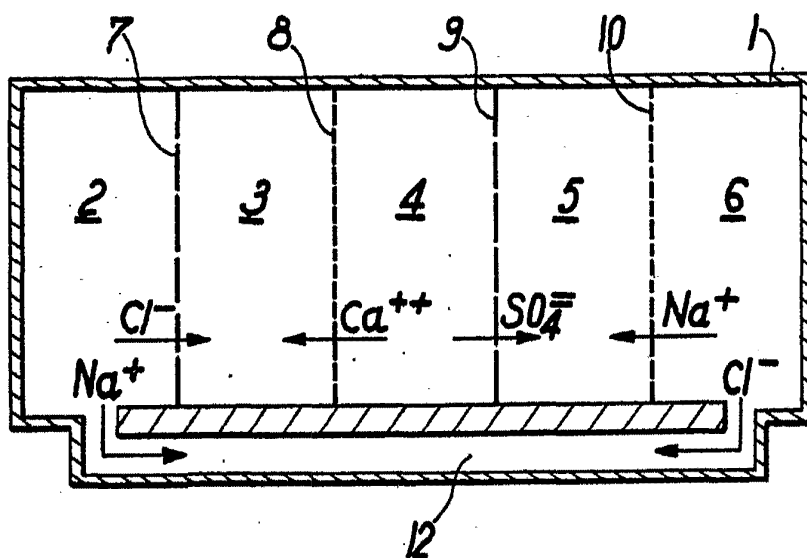
345,504

345504



27 SEP 1961

ESCALA  
VARIABLE



J. GÓMEZ ACEBO Y MOREDA  
p. p. Firmador: F. Fernández de Pina