

22 AGO 1972



406028

406028

Int. Cl.:	C 02 B

PRIMER

CERTIFICADO DE ADICION

Solicitado a favor de CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE, organismo oficial del Estado Italiano, con domicilio social en 20121 MILANO (Italia) Piazzale Rodolfo Morandi, 2

por

" MEJORAS EN LA PATENTE DE INVENCION Nº 360.077, REFERENTE A PERFECCIONAMIENTOS EN EL PROCEDIMIENTO DE ELECTRODIALISIS MEDIANTE EL TRATAMIENTO DEL AGUA DE ALIMENTACION POR RESINAS PERMUTADORAS DE IONES "

~~~~~

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a ciertas mejoras en la Patente de Invención principal nº 360.077, referente a perfeccionamientos en el procedimiento de elec-

406028

22 AGO 1977



- 2 -

trodialísis mediante el tratamiento del agua de alimentación por resinas permutadoras de iones.

5 Se sabe que durante el proceso de desalazón del agua por electrolisis, algunas especies iónicas son eliminadas a través de membranas permo-selectivas bajo la acción de un campo eléctrico.

10 Se sabe, además, que en un proceso de electrodialisis la energía prácticamente necesaria es mayor (de 10 a 20 veces) que la mínima teórica y que la misma es inversamente proporcional al rendimiento de corriente y directamente proporcional al grado de desalazón, a la resistencia de la unidad y a la densidad de la corriente.

15 1) El rendimiento de corriente, entendido como relación entre la intensidad de corriente teórica dada por la ley de Faraday y la intensidad de corriente práctica, es influenciada por los factores siguientes:

- 20 (a) las pérdidas por circuito en las conexiones entre las células;
- (b) las pérdidas a causa del transporte (transporte de co-iones, osmosis naturales, difusión de las sales en sentido inverso);
- (c) las pérdidas a causa del transporte de iones  $H^+$  y  $OH^-$  provenientes de la disociación del agua.

25 En las instalaciones actuales, el rendimiento de corriente es superior al 90%.

2) La polarización de concentración es causada por la diferencia entre el número de transporte de la membrana y los de la solución de las especies iónicas, lo que provoca un aumento de los iones por un lado, y un em-



5

pobrecimiento por el otro lado de la membrana. La gradación de concentración a través de la membrana y la película adyacente y, por consiguiente, la densidad de corriente necesaria, son tanto mayores, cuanto mas elevada es la diferencia antedicha entre los números de transporte.

10

Por otra parte, la polarización de concentración puede dar lugar a un ulterior incremento de la resistencia a causa de la presencia, en la película a proximidad de la membrana, de concentraciones elevadas de ciertos iones, lo que puede provocar la precipitación de sales insolubles y la formación de capas gaseosas delgadas, adheridas a la membrana, presentando estas: sales y capas gaseosas delgadas (por ejemplo,  $\text{CO}_2$  desarrollado por una acumulación de iones  $\text{H}^+$ ) una resistencia considerablemente localizada, que dá lugar a lo que se llama una polarización química.

15

20

Estos fenómenos, no deseables, son aumentados por sobrecalentamientos locales debidos al efecto Jule, debido a las formaciones de precipitaciones y pueden ser disminuidos, hasta cierto límite, aumentando la turbulencia de la solución en contacto con las membranas, o por la introducción de un ácido, de manera que haga reducir la alcalinidad de ésta.

25

3) La capacidad de la instalación va unida directamente a la densidad de corriente, en tanto que su valor práctico es mantenido a un valor igual a alrededor de 80% del valor límite de la densidad de corriente, para no aumentar excesivamente los fenómenos de polarización antes dichos.

30

La densidad de corriente aumenta simultáneamente al aumento de las diferencias de potencial, aplicadas a los electrodos, hasta un cierto valor; por consiguiente, está

406028

22 AGO. 1972



- 4 -

densidad permanece prácticamente constante, mientras que el voltaje aplicado va a aumentarse considerablemente. Este valor de la densidad de corriente representa el valor límite de la densidad de corriente ya mencionada.

5                   La presente invención consiste en un sistema de tratamiento previo del agua de alimentación de - una instalación de desalazón por electrodiálisis, cuando ésta agua presenta un contenido conveniente de alcalinidad, permitiendo este tratamiento previo modificar la com  
10                   posición de las sustancias disueltas en ella, permitiendo:

- disminuir las resistencias de concentración y de polarización química;

15                   - eliminar la formación de incrustaciones a causa del depósito de sales del agua de alimentación;

- eliminar del agua de alimentación las sustancias de tipo coloidal que, de otra forma, podrían depositarse sobre las membranas;

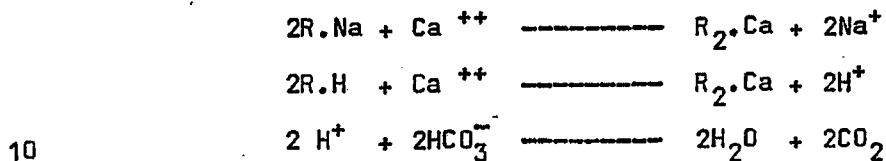
20                   - aumentar la densidad de corriente práctica, con el incremento de la cantidad de producto y la disminución de los consumos específicos de energía y reac  
tivos químicos; y

25                   - emplear ácido sulfúrico en la misma concentración elevada, en lugar de ácido clorhídrico, que per  
mite obtener una ulterior economía.

El tratamiento previo, según la presente invención, consiste en que con la ayuda de un tratamiento de intercambio iónico, que se realiza utilizando resinas que juegan el papel de intercambiadores de iones del tipo



catiónico, se va a sustituir en el agua que será alimenta-  
 da en un proceso de electrodiálisis, los iones de la dureza  
 por los iones  $H^+$  y  $Na^+$ , junta o separadamente, empleando el  
 ión  $H^+$  para la neutralización de los iones  $HCO_3^-$  y efectuan-  
 do eventualmente la eliminación del  $CO_2$  obtenido con ayuda  
 de un tratamiento de desgaseado, según las reacciones siguien-  
 tes:



Según la proporción dureza-ión-alkalinidad, las re-  
 sinas son regeneradas seguidamente en la forma  $R.Na$  a ex-  
 pensas del cloruro de sodio contenido en la solución concen-  
 trada de vaciamiento que salga de la instalación de electro-  
 diálisis y que se hace pasar a través del lecho de las re-  
 sinas que hacen el papel de intercambiadores de iones del  
 tipo catiónico, o bien en la forma  $R.H$  a expensas de un cuan-  
 titativo ácido que es llevado a través del lecho citado, sien-  
 do este cuantitativo inferior al empleado hasta hoy en las  
 instalaciones de electrodiálisis sin tratamiento previo del  
 agua de alimentación.

Cuando se emplean las instalaciones conocidas, en -  
 efecto:

1) Hay que neutralizar tanto el cuantitativo de io-  
 nes  $HCO_3^-$ , que hay que transferir del diluido al concentrado  
 como el cuantitativo de iones  $HCO_3^-$  del agua de derrame del  
 circuito del concentrado;

2) la cantidad de ácido a añadir es superior a la -  
 estequiométrica para tener, por parte del concentrado, una

406028

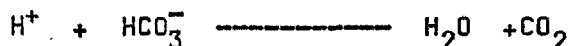
22 AGO. 1972



- 6 -

concentración de iones  $H^+$  suficientemente elevada, de forma que el ácido pueda dispersarse y neutralizar el ión  $OH^-$  cuando pasa a través de la membrana aniónica.

5 En el procedimiento de tratamiento previo según la presente invención, el agua de alimentación, puede ser dividida en dos corrientes A y B; la corriente A es enviada sobre la resina regenerada en forma ácida, donde es completamente decationizada; la corriente B es enviada sobre la resina regenerada en forma de sodio, donde es solamente  
10 endulzada; las proporciones entre las corrientes A y B son tales que cuando ellas se mezclan, se obtiene la eliminación completa de iones  $HCO_3^-$  según la reacción ya mencionada:



15 La corriente A, al pasar a través de las resinas regeneradas por el ácido, se lleva el ión  $H^+$ .

Alternativamente, la dureza temporal es eliminada en una resina que hace el papel de intercambiador del tipo débilmente catiónico, regenerada en forma ácida, Cuando  
20 hay una dureza superior a la alcalinidad, esta puede ser eliminada por una resina que juega el papel de intercambiador de iones del tipo fuertemente catiónico, regenerada en forma de sodio.

El agua de reintegración para el circuito de la sal  
25 muera no es tratada.

Por el paso del agua de alimentación sobre la resina catiónica se obtiene una desmineralización parcial de esta agua de alimentación, mediante la eliminación de los iones  $HCO_3^-$  y de los iones  $Ca^{++}$  y  $Mg^{++}$  que están unidos a  
30 ellos y, por tanto, la carga de la instalación de electro-



dialisis se hace mas ligera.

Por la eliminación de la dureza temporal y la sustitución sucesiva de una parte de la dureza, eventualmente excesiva, sobre la alcalinidad por iones  $\text{Na}^+$ , se obtiene una reducción notable de la resistencia de la unidad por las razones siguientes:

- a) Los iones  $\text{Na}^+$  tienen una movilidad mas grande que la de los iones  $\text{Ca}^{++}$  en la solución y un número de transporte mas elevado en las membranas;
- b) La eliminación de los iones  $\text{HCO}_3^-$  disminuye la polarización de concentración sobre la membrana aniónica;
- c) gracias al efecto combinado de la eliminación de los iones  $\text{HCO}_3^-$  y de la dureza, en todo o en parte, se obtiene la eliminación de la formación de incrustaciones en la corriente del concentrado.

El pequeño número de transporte global de los iones  $\text{HCO}_3^-$  (es decir, la fracción de corriente total transportada por una especie iónica), en relación con el número de los otros aniones, está indicado por los siguientes resultados experimentales, expuestos sobre el cuadro siguiente, en el cual la primera línea indica el factor de desalazón (que hay que entender como razón entre las sales eliminadas y las que están presentes), y la segunda línea indica el valor, correspondiente de la proporción en tanto por ciento, en el producto, entre los iones  $\text{HCO}_3^-$  y los aniones totales:

|      |       |       |       |       |
|------|-------|-------|-------|-------|
| 0.0  | 0.287 | 0.584 | 0.719 | 0.877 |
| 18.0 | 22.1  | 26.5  | 33.0  | 37.7  |

A título de ejemplo no limitativo, damos el resultado

22 AGO. 1972



- 8 - 406028

de una experiencia efectuada sobre una instalación de elec-  
 trodialisis de la potencialidad de 10.000 gpd, habiendo  
 alimentado la instalación la primera vez por agua salobre  
 tal como viene del subsuelo, y una segunda vez por agua  
 5 tratada según el procedimiento perfeccionado de la presen-  
 te invención.

| Caracterís-<br>ticas del<br>agua de ali-<br>mentación. | total<br>anio-<br>nes en<br>trantes | total<br>aniores<br>salien-<br>tes | tiro<br>m <sup>3</sup> /h | Consumo es-<br>pecífico<br>de energía<br>en KWh/m <sup>3</sup> | Consumo de<br>ácido <sub>3</sub><br>g/m <sup>3</sup> |
|--------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Agua tal cual                                          | 53.0                                | 7.50                               | 1.55                      | 2.11                                                           | 470                                                  |
| Agua tratada                                           | 44.5                                | 7.50                               | 2.15                      | 1.53                                                           | 345                                                  |

15 Por otra parte, el tratamiento previo según la presen-  
 te invención permite utilizar densidades de corriente mas  
 elevadas y, por consiguiente, se tiene una producción de  
 agua mas grande y un consumo menor de energia, debido a  
 ello, a la disminucion de la resistencia citada y como con-  
 20 secuencia de la disminucion de la tension aplicada.

NOTA REIVINDICATORIA

En este Certificado de Adición se reivindica:

25 1.- Mejoras en la Patente de Invención nº 360.077, re-  
 ferente a perfeccionamientos en el procedimiento de elec-  
 trodialisis mediante el tratamiento del agua de alimenta-  
 ción por resinas permutadoras de iones, para la desalazón  
 del agua, caracterizado por la combinación de un tratamien-  
 to previo del agua y de un procedimiento de electrodiálisis  
 para desmineralizar el agua del tratamiento previo, que com-  
 30 prende un tratamiento de intercambio de iones, en que se



emplean resinas que actúan como intercambiadores de iones del tipo catiónico para sustituir, en el agua a enviar a la instalación de electrodialisis, los cationes de la dureza por los iones  $H^+$  y los iones  $Na^+$ , junta o separadamente según las características del agua, utilizando, particularmente, los iones  $H^+$  para neutralizar los iones  $HCO_3^-$ , comprendiendo también el tratamiento previo antedicho una regeneración de las resinas de intercambio iónico agotadas.

2.- Mejoras en el procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizados porque en el tratamiento de intercambio iónico se emplean resinas de intercambio iónico del tipo catiónico, con el fin de sustituir los iones minerales del agua por otros cationes que tengan un número de transporte superior.

3.- Mejoras en el procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizadas porque las resinas catiónicas citadas son regeneradas en la forma R.Na, haciendo pasar la salmuera evacuada de la instalación de desmineralización a través del lecho de las resinas agotadas.

4.- Mejoras en el procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizadas porque la salmuera utilizada es la descargada de la instalación de electrodialisis.

5.- Mejoras en el procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizadas porque las resinas de intercambio catiónico son regeneradas en la forma R.H, haciendo pasar un ácido, tal como el ácido sulfúrico, a través del lecho de las resinas de intercambio agotadas.

6.- Mejoras en la Patente de Invención nº 360.077, referente a perfeccionamientos en el procedimiento de electrodialisis mediante el tratamiento del agua de alimentación por resinas permutadoras de iones, con un tratamiento

406028

22



- 10 -

5           previo del agua a desmineralizar en una instalación de  
electrodialisis, caracterizada por comportar la combina-  
ción de un dispositivo para el tratamiento previo del -  
agua con la instalación de electrodialisis, comprendien-  
do este dispositivo de tratamiento previo del agua, por  
lo menos un recipiente donde se coloca un lecho formado  
por resinas de intercambio de iones, un tubo para llevar  
el agua a tratar previamente al recipiente, un tubo para  
llevar el agua previamente tratada en el recipiente citado  
10           hasta la instalación de electrodiálisis y, por lo menos,  
un tubo para conducir a dicho recipiente el líquido pre-  
visto para la regeneración de las resinas de intercambio  
agotadas.

15           7.- Mejoras en la Patente de Invención nº 360.077, re-  
ferente a perfeccionamientos en el procedimiento de elec-  
trodiálisis mediante el tratamiento del agua de alimenta-  
ción por resinas permutadoras de iones que comprenden una  
instalación según la reivindicación 6, caracterizada por-  
que uno de los tubos, previstos para conducir el líquido  
20           para regenerar las resinas, une el recipiente antedicho  
con el orificio de descarga de la salmuera de la insta-  
lación de electrodialisis asociada. Y

25           8.- " MEJORAS EN LA PATENTE DE INVENCION Nº 360.077,  
REFERENTE A PERFECCIONAMIENTOS EN EL PROCEDIMIENTO DE -  
ELECTRODIALISIS MEDIANTE EL TRATAMIENTO DEL AGUA DE ALI-  
MENTACION POR RESINAS PERMUTADORAS DE IONES ", de confor-  
midad en un todo en lo esencial y fines industriales a

406028

22



- 11 -

lo descrito en la precedente memoria descriptiva.

Esta memoria descriptiva consta de ONCE hojas escritas ó mecanografiadas por una sola cara a doble espacio.

Madrid, 22 AGO. 1972

Por autorización de la interesada.

A large, stylized handwritten signature in black ink, appearing to be "Luis López".

A simple handwritten mark or signature in the lower left quadrant of the page.