

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial

F
5 DIC. 1978



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(19) ES	(11) NUMERO 470279	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 29 MAYO 1978	

PATENTE DE INVENCION

(60) PRIORIDADES:		
(61) NUMERO 802.142	(62) FECHA 31 Mayo 1977	(63) PAIS U.S.A.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA - - -
(64) TITULO DE LA INVENCION "Procedimiento de tratamiento de intercambio iónico en líquidos acuosos"		
(71) SOLICITANTE (ES) ROHM AND HAAS COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A.		
(72) INVENTOR (ES) Emmanuel John Zaganianis y Sabah Salman Dabby		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE M. Curell Suñol		

U.S. Serial 802.142 - CASE 75-128-SPA
EX-GB

BAD ORIGINAL

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

5. solicitada en España a favor de ROHM AND HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A., por "Procedimiento de tratamiento de intercambio iónico en líquidos acuosos", con prioridad de la solicitud norteamericana 802.142 de fecha 31 Mayo 1977. -

MEMORIA DESCRIPTIVA

10. Esta invención se refiere a la eliminación de sales disueltas a partir de disoluciones acuosas que las contienen. - - - - -

15. Las resinas de intercambio iónico térmicamente regenerable son resinas conocidas y pueden contener tanto funcionalidad de intercambio iónico ácido como base, en el cual caso el procedimiento de eliminar cationes y aniones de un fluido puede invertirse por contactación de la resina cargada con fluido calentado, de modo que los iones eliminados del fluido más frío son devueltos al fluido más caliente. Este es un procedimiento bien conocido que tiene la ventaja im

portante de que pueden substituirse reaccionantes regenerantes caros por fluido tratado caliente o cualquier otro fluido acuoso caliente con un contenido relativamente bajo de sales disueltas. - - - - -

- 5. Las resinas de intercambio iónico térmicamente regenerables han sido utilizadas con éxito para eliminar cationes divalentes o dureza del agua o para eliminar cationes monovalentes del agua. Este procedimiento conocido es óptimamente eficaz cuando los cationes divalentes y monovalentes no se hallan presentes en cantidades substancialmente iguales de modo que la concentración de los cationes divalentes o monovalentes sea de por lo menos 75 por ciento de la concentración catiónica total. Cuando estas resinas se utilizan para tratar agua que contiene cantidades aproximadamente iguales de cationes divalentes y de cationes monovalentes, se reduce notablemente el rendimiento de producto de agua tratada, teniendo lugar una invasión ("breakthrough") de cationes monovalentes en el efluente mucho más pronto que cuando se trata agua que contiene en su mayor parte cationes monovalentes y mucho antes de que se agote la capacidad para con los cationes divalentes. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

25. Los intentos para solucionar este problema han implicado usualmente el uso de dos lechos independientes de resinas de intercambio iónico, el primero para eliminar los cationes divalentes y el segundo para eliminar los cationes mo

- novalentes. Se requerían dos lechos independientes, que contenían en general resinas diferentes, debido a que las necesidades, en cuanto a pH, de cada resina dada para la eliminación de cationes monovalentes eran diferentes de sus necesidades de pH para la eliminación de cationes divalentes. Como resultado de ello, la resina de cada lecho se elegía de modo que eliminara cationes divalentes o monovalentes al pH del agua entrante. Alternativamente, podían utilizarse lechos independientes de la misma resina, dosificándose ácido o base en el agua entre los lechos para ajustar el pH. Ambas soluciones tenían desventajas por lo que se refiere a complejidad y economía del equipo. En la publicación "Advances in Thermally Regenerated Ion Exchange", B. A. Bolto et al, presentada en el "Congreso sobre teoría y práctica del intercambio iónico" (1976) y en la publicación de H. A. J. Battmerd et al, "Proceedings of the Fourth International Symposium on Fresh Water From the Sea", páginas 12-23 (1973) se indicó que la solución de utilizar un lecho único de resina y hacerlo trabajar con un gradiente de pH a través del lecho era inoperante. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Es bien conocida la eliminación de aniones sulfato a partir de agua, utilizando resinas de intercambio aniónico fuertemente básicas. La capacidad de las resinas térmicamente regenerables para la eliminación de cationes se reduce de forma importante cuando se hallan presentes simultáneamente aniones sulfato y cationes calcio, debido a que la resina

25.

- elimina tanto los iones calcio como sulfato y son devueltos conjuntamente al fluido regenerante. Aunque el sulfato cálcico es ligeramente soluble a las temperaturas inferiores del ciclo de cargado, a las temperaturas superiores de regeneración es menos soluble y tiende a precipitar y a obstruir el lecho. Por esta razón, las resinas de intercambio aniónico se utilizan frecuentemente para pretratar líquidos acuosos antes de un tratamiento contra la dureza. Usualmente estos lechos de pretratamiento se regeneran por separado. - - - -
- 5.
10. Si bien los aniones se eliminan por funcionalidad base de las resinas regenerables térmicamente y la capacidad de intercambio aniónico útil de estas resinas, en los procesos descritos posteriormente, pasa desde la funcionalidad predominantemente hidroxilo, en la resina totalmente regenerada, a la funcionalidad predominantemente cloruro, hallándose se menores cantidades de los otros aniones en el fluido entrante, en la resina agotada (cargada) el procedimiento de la invención se refiere principalmente y se expondrá en gran manera en función del intercambio catiónico implicado. - - - -
- 15.
20. Los inventores han hallado que un lecho de una sola resina de intercambio iónico regenerable térmicamente puede trabajar de tal forma que se establezcan dos zonas dentro del lecho. La primera zona actúa predominantemente para eliminar los cationes divalentes de un fluido tratado al tiempo que elimina sólo cantidades pequeñas de cationes monovalen-
- 25.

tes y la segunda zona actúa predominantemente para eliminar los cationes monovalentes del fluido. - - - - -

- Según esta invención, se provee un procedimiento para tratar líquido acuoso que contiene menos de 20 milimoles por litro de sales disueltas que contienen cationes monovalentes y divalentes en una relación molar de 1:3 a 3:1 para reducir esta concentración, que comprende hacer pasar el líquido en contacto con resina de intercambio iónico térmicamente regenerable en dos zonas distintas de funcionalidad, caracterizado porque la primera zona contactada por el líquido comprende la resina en forma catiónica monovalente (como se ha definido anteriormente) y la segunda zona comprende la forma de ión hidrógeno de la misma resina. - - - - -
- 5.
- 10.

- Este procedimiento es óptimo para eliminar tanto cationes divalentes como monovalentes de aguas que contienen estos cationes en relaciones molares de entre 1:3 y 3:1 y que contienen menos de 20 milimoles de sales disueltas totales por litro de agua. Las aguas que tienen relaciones de cationes divalentes a cationes monovalentes y cantidades totales de sales disueltas fuera de estos límites puede tratarse usualmente con éxito utilizando lechos convencionales de resinas con una sola zona. Con cantidades superiores de sales disueltas totales, el uso de resinas convencionales de intercambio catiónico es normalmente más eficaz que el procedimiento de esta invención. Una ventaja muy significativa del pro-
- 15.
- 20.
- 25.

cedimiento de la invención es que aumenta la fracción de la capacidad de intercambio catiónico tanto divalente como monovalente que se agota antes de que tenga lugar invasión de cationes monovalentes en el efluente; esto origina un mayor requerimiento térmico, en términos de unidades de calor del regenerante por unidad de cationes eliminada, durante el trabajo de la resina. - - - - -

En esta invención ambas zonas del lecho de resina pueden ser regeneradas por calentamiento de un fluido acuoso que tiene una baja cantidad de sales disueltas (por ejemplo agua, agua desionizada, fluido producto tratado) y por paso del mismo a través de ambas zonas del lecho, a contracorriente, es decir en una dirección opuesta a la que fluye el fluido acuoso durante la eliminación de cationes del mismo. Durante esta regeneración térmica a contracorriente los cationes monovalentes fijados en la resina de la segunda zona son intercambiados por cationes hidrógeno en el fluido regenerante caliente y los cationes divalentes fijados en la resina de la primera zona son intercambiados por cationes monovalentes desplazados de la segunda zona y cationes hidrógeno del regenerante caliente. - - - - -

Los inventores han hallado también que puede utilizarse ventajosamente una resina de intercambio aniónico fuertemente básica para pretratar el líquido acuoso entrante a tratar. Esta resina sirve tanto para ajustar el pH de las

aguas alcalinas naturales a un valor adecuado para el tratamiento por parte de la resina térmicamente regenerable como para eliminar aniones sulfato del agua a tratar. Además esta resina de pretratamiento puede regenerarse por medio del regenerante agotado enriquecido en Cl^- procedente de la resina térmicamente regenerable. Como resultado de este descubrimiento, todo el sistema de tratamiento de fluidos, comprendiendo el lecho de resina de pretratamiento y el lecho de resina regenerable térmicamente, pueda regenerarse por paso de un fluido acuoso calentado con bajo contenido de sólidos disueltos, tal como agua o una porción del fluido tratado, a contracorriente a través de estos lechos de resina. - - - -

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

En la terminología utilizada en esta memoria y en las reivindicaciones la expresión "catión monovalente" excluye un catión H^+ que se identifica por separado y específicamente como " H^+ " o un catión "hidrógeno". La expresión "capacidad útil de intercambio catiónico" designa la porción de los grupos funcionales presentes en la resina de intercambio iónico a que los cationes son realmente cambiados durante los ciclos de carga y de regeneración. La capacidad útil es siempre menor que la capacidad teórica basada en el número total de grupos funcionales de la resina y puede ser muy inferior al 50 por ciento de la capacidad teórica. La forma iónica de la capacidad útil puede ser diferente de la de los restantes grupos funcionales. - - - - -

En la operación con doble zona de la resina de in

- tercambio iónico térmicamente regenerable según el procedimiento de esta invención, la capacidad útil de intercambio catiónico de la primera zona -zona con la que entra primero en contacto el fluido que se trata- es en gran parte en la forma catión Na^+ y la capacidad útil de la segunda zona es en gran parte en la forma catión H^+ . Los cationes divalentes del fluido se intercambian por los iones sodio en los puntos de la resina de la primera zona y estos iones sodio, más los cationes monovalentes que se hallan ya en el fluido, se intercambian por los iones hidrógeno en la segunda zona. Esto contrasta con el comportamiento que se observa cuando se emplea una sola zona: los cationes divalentes, para los cuales la resina tiene una mayor afinidad que para los iones sodio, ocupan los puntos funcionales ácidos responsables de la capacidad utilizable de intercambio catiónico. La porción del lecho de resina ocupada por estos cationes es demasiado grande para la regeneración por medio de un volumen razonable de regenerante, de modo que por lo menos algunos de ellos subsisten después de la regeneración. Cada regeneración subsiguiente deja cantidades crecientemente mayores de cationes divalentes que ocupan los puntos útiles de intercambio catiónico, con el resultado de que cada carga subsiguiente tiene una invasión cada vez más temprana del catión monovalente. -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- En el procedimiento de la invención el tamaño relativo de las zonas se establece por medio de los volúmenes que pasan en los ciclos de cargado y de regeneración; este
- 25.

- tamaño debe elegirse experimentalmente de modo tal que las zonas resultantes en el lecho de resina puedan absorber la concentración de cationes y también debe elegirse experimentalmente la relación de cationes divalentes a monovalentes, en el agua específica a tratar. En la primera de una determinación en dos partes de los tamaños de las zonas y del ciclo de carga-regenerado, se determina la capacidad de ablandamiento de la resina para el agua a tratar haciéndola pasar a través de un lecho de volumen conocido de la resina térmicamente regenerable y vigilando la fuga de cationes divalentes en el efluente. Se determina así el número de volúmenes de lecho de agua que esta resina puede ablandar en la cantidad deseada; la presencia de cationes monovalentes tiene poco efecto sobre el ablandado, dado que la resina tiene una mayor afinidad para con los cationes divalentes que para con los monovalentes. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- La segunda parte de la determinación reside en determinar el número de volúmenes de lecho de agua de los que la resina regenerada puede eliminar los cationes monovalentes en la cantidad deseada, en que sólo se hallan presentes cantidades relativamente bajas -inferiores a 25 por ciento de los cationes totales- de cationes divalentes. Esto puede hacerse utilizando el agua ablandada de la determinación previa o un agua sintética que contenga aproximadamente la misma cantidad de cationes monovalentes y divalentes que el efluente procedente del lecho de ablandamiento. La resina se
- 20.
- 25.

regenera con agua caliente antes de esta determinación, de modo que la capacidad útil de cationes de la resina es en la forma H^+ . La determinación experimental del ciclo de cargado y de regeneración se ilustra posteriormente en el Ejemplo 1.

5. Una vez se han elegido los volúmenes de los ciclos de cargado y de regeneración, puede utilizarse el procedimiento de la invención para tratar aguas que contengan aproximadamente las mismas cantidades de cationes divalentes y no valentes que aquellas para las que se eligieron los volúmenes de ciclo. El funcionamiento del procedimiento en doble zona implica usualmente las siguientes etapas: - - - - -
10. a) hacer pasar el volumen elegido de agua a tratar, a una temperatura relativamente baja, hacia el interior de un lecho de resina de intercambio iónico que contiene una sola resina de intercambio iónico térmicamente regenerable en dos zonas teóricas, una primera zona o de reblandecimiento y una segunda zona de desmineralización o de eliminación de los cationes monovalentes, en que los cationes divalentes se eliminan del agua y se fijan en la resina de la primera zona y los cationes monovalentes se eliminan del agua y se fijan en la resina de la segunda zona, b) recoger la mayor parte del efluente del lecho de resina para su ulterior uso como producto del presente procedimiento, c) recoger opcionalmente una porción final y menor del efluente del lecho de resina para utilizarlo como regenerante, d) calentar el regenerante,
- 15.
- 20.
- 25.

- fluido tratado u otro fluido acuoso con baja cantidad de sólidos disueltos, a una temperatura relativamente alta, y e) hacer pasar el regenerante caliente a través del lecho de resina en una dirección opuesta a la del agua durante el tratamiento, intercambiándose los cationes monovalentes de la resina en la segunda zona por cationes H^+ procedentes del regenerante caliente e intercambiándose cationes divalentes de la resina de la primera zona por cationes monovalentes, incluyendo cationes H^+ , lo que deja a la resina lista para su reutilización. - - - - -
- 5.
- 10.

- La resina, tal como se obtiene normalmente a partir de las fuentes comerciales, es en la forma Na^+ , Cl^- y puede colocarse en esta forma en la columna de intercambio iónico. La resina se convierte en la forma de zona doble en que la capacidad útil de intercambio catiónico de la primera zona es en gran parte en la forma Na^+ y la capacidad útil de la segunda zona es en gran parte en la forma H^+ , haciendo trabajar la resina según el procedimiento de esta invención, utilizando los volúmenes de cargado y de regeneración elegidos como se ha descrito aquí. El primer ciclo completo de cargado y de regeneración de una resina acabada de regenerar establece la resina en substancialmente la forma de doble zona y los ciclos subsiguientes establecen rápidamente las dos zonas en los tamaños relativos particulares que mantendrán durante toda la vida de la resina, en tanto se mantengan los ciclos de cargado y de regeneración elegidos y no varíe la
- 15.
- 20.
- 25.

- concentración aproximada de cationes divalentes y monovalentes en el fluido de alimentación. Debe observarse que el lecho de resina térmicamente regenerable puede hacerse trabajar según el modo de zona doble con independencia de la disposición física de la resina en una o más columnas. Las dos zonas pueden hacerse trabajar en un solo lecho dentro de una sola columna o en más de una columna. Además, si la resina se halla en más de una columna, no es necesario que las zonas ocupen todas las columnas; por ejemplo, si la resina ocupa dos columnas de igual tamaño la zona de reblandecimiento puede ocupar dos tercios de la primera columna y la zona de eliminación de los cationes monovalentes puede ocupar el resto de dicha columna y la totalidad de la segunda. - - - -
- 5.
- 10.

- Si bien el procedimiento de esta invención puede hacerse trabajar con aguas que contengan cantidades totales muy bajas de sales disueltas, lográndose reducciones importantes de estas cantidades con aguas que contienen aproximadamente 10 partes en peso de sales disueltas, calculado como cloruro cálcico, por millón de partes en peso de agua, en la práctica preferida el procedimiento se aplica a aguas que contienen por lo menos unas 100 partes en peso de sales disueltas como CaCO_3 por millón de partes en peso de agua o aproximadamente un milimol de sales disueltas por litro de agua. - - - - -
- 15.
- 20.

25. Los fluidos entrantes y regenerante pueden utili-

- zarse a temperaturas ampliamente variables en el procedimiento de esta invención. La regeneración térmica tendrá lugar cuando existe una diferencia de temperatura inferior a unos pocos grados entre los fluidos entrante y regenerante y el lecho puede cargarse con aguas entrantes no más calientes de lo necesario para impedir la congelación y regenerarse, cuando se utilizan columnas premurizables, a temperaturas de unos 150-200°C. Sin embargo, en la práctica, se obtiene poca regeneración adicional al calentar por encima de unos 100°C y el enfriamiento de las aguas entrantes por debajo de su temperatura ambiente es económicamente poco práctica. En el trabajo preferido del procedimiento de esta invención la diferencia mínima de temperaturas entre los fluidos entrante y de regeneración es de unos 40°C, la temperatura máxima del agua entrante es de unos 35°C y la gama de la temperatura del regenerante es de 70°C y 98°C. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- En algunos casos, especialmente cuando la relación de cationes divalentes a cationes monovalentes se acerca a 3:1, la segunda zona puede fijar insuficientes cationes monovalentes durante el ciclo de cargado, de modo que la primera zona no se regenera totalmente con cationes monovalentes durante la regeneración a contracorriente. Si se produce esta situación puede inyectarse una fuente adicional de cationes monovalentes, en particular sodio, por ejemplo disolución de cloruro sódico o de otro haluro monovalente, en el lecho de resina en la intercara aproximada de las zonas primera y se-
- 20.
- 25.

gunda, para proporcionar los necesarios cationes monovalentes adicionales para completar la regeneración de la primera zona. Esto es un caso especial del funcionamiento o trabajo con doble zona. - - - - -

- 5. La ventaja del procedimiento de esta invención sobre los procedimientos conocidos resulta evidente del examen de los datos de los Ejemplos 2 y 3, indicados a continuación, que demuestran que el funcionamiento multicyclo en el modo de doble zona logra un rendimiento significativamente mayor,
- 10. en términos de entrada de calor para la regeneración por miliequivalente de catión eliminado, que otros modos de funcionamiento, incluyendo los modos de regeneración a cocorriente y los modos de regeneración a contracorriente, que utilizan ciclos de cargado y de regeneración distintos del óptimo. -
- 15. Como se ha expuesto anteriormente, una resina de pretratamiento puede ser útil para eliminar los aniones sulfato que pueden obstruir o encostrar la resina híbrida. Cuando se utiliza tal resina de intercambio aniónico de pretratamiento para tratar agua entrante, esta resina debe también
- 20. regenerarse. El regenerante usual es una disolución de sal cloruro. La regeneración es más eficaz a temperaturas por encima de la ambiente, pero no es una regeneración térmica y la gama de temperaturas más frecuentemente recomendada es de 20°C a 50°C. - - - - -
- 25. Los aniones cloruro se hallan presentes en la mayor

- parte de aguas y los aniones cloruro son intercambiados desde la resina de pretratamiento, en forma cloruro, al agua durante la eliminación del anión sulfato. Estos aniones cloruro son eliminados del agua por medio de la resina térmicamente regenerable y son devueltos, concentrados, al regenerante durante la regeneración térmica a contracorriente. El regenerante térmico agotado, después de enfriamiento, si es necesario, a la gama adecuada de temperaturas, es una disolución templada de sal cloruro y por ello es perfectamente adecuado para la regeneración de la resina de intercambio aniónico de pretratamiento. Así, pueden eliminarse las siguientes etapas al procedimiento de regeneración térmica con doble zona indicado anteriormente: hacer pasar inicialmente al volumen elegido de agua a tratar a través de un lecho de una resina de intercambio aniónico fuertemente básica en la forma cloruro, para eliminar aniones sulfato; y, finalmente, enfriar (si es necesario) el efluente regenerante agotado procedente de la regeneración a contracorriente de la resina de intercambio aniónico térmicamente regenerable de doble zona y hacer pasar este fluido a través del lecho de la resina de intercambio aniónico fuertemente básica, para regenerarla a la forma cloruro. Si bien la regeneración a contracorriente de la resina de pretratamiento no es necesaria, el uso de circulación de regenerante a contracorriente origina una regeneración más completa, con una fuga correspondientemente menor de sulfato en los ciclos subsiguientes. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

Otra ventaja que se origina del uso de ciertas re-

5. sinas de intercambio aniónico fuertemente básicas, por ejemplo resinas del Tipo II, para el pretratamiento de agua entrante al lecho de resina térmicamente regenerable es que se ajusta, bajándolo, el pH de las aguas alcalinas hacia el pH óptimo de 5,5 de las resinas térmicamente regenerables útiles en esta invención. Ciertas aguas naturales tienen alcalinidad, por ejemplo iones HCO_3 , lo que produce un pH de hasta 8,5. El procedimiento se beneficia en gran parte del ajuste, bajándolo, de tal pH y la elección de una resina del Tipo II en forma cloruro como pretratamiento lo determinará por substitución de los iones HCO_3 por iones cloruro. - - - - -
- 10.

15. Las resinas de intercambio iónico que son útiles en el procedimiento de esta invención son las resinas térmicamente regenerables que presentan una mayor afinidad para con los cationes divalentes que para con los cationes monovalentes. Estas resinas se denominan resinas "anfotéricas" que contienen tanto funcionalidad ácida como básica dentro del mismo lecho o partícula de resina. Estas resinas "anfotéricas" incluyen aquéllas en las que tanto las funcionalidades ácida como básica se hallan injertadas en la misma molécula polimérica, aquéllas en las que pequeñas zonas o regiones de la resina que contienen una de las funcionalidades están enlazadas por una matriz inerte a pequeñas zonas o regiones que contienen la funcionalidad opuesta, aquéllas en las que las pequeñas zonas o regiones de resina de funcionalidad opuesta están enlazadas conjuntamente sin el uso de aglome-
- 20.
- 25.

- rante inerte y las resinas en las que una resina gelular con una sola funcionalidad está situada dentro de los poros de una resina macrorreticular que tiene la funcionalidad opuesta, es decir las denominadas "resinas híbridas". Pueden también emplearse lechos mixtos de resinas térmicamente regenerables que presenten una mayor afinidad para con los cationes divalentes que para con los monovalentes; estos lechos son una mezcla de partículas o gránulos de resinas que tienen funcionalidad ácida con partículas o gránulos de resinas que tienen una funcionalidad básica. - - - - -
- 5.
- 10.

- Las resinas híbridas de intercambio iónico que son útiles en el procedimiento de esta invención son resinas débilmente básicas-débilmente ácidas preparadas por rellenado de un copolímero "anfitrón" macrorreticular con un copolímero "hásped" reticulado y gelular y por funcionalización de la estructura polimérica heterogénea resultante. Esto origina el posicionado de un tipo de resina de intercambio iónico dentro de los poros de otro tipo de resina de intercambio iónico que forma el esqueleto. Los polímeros individuales y su funcionalización son bien conocidos y la preparación de las mismas resinas híbridas se expone en la patente US 3.991.017, que por ello se cita en esta memoria a título de referencia.
- 15.
- 20.

- Las resinas de intercambio aniónico que son útiles como resinas de pretratamiento, regenerables a contracorriente, en el procedimiento de esta invención son resinas de in-
- 25.

tercambio aniónico fuertemente básicas, funcionalizadas amonio cuaternario y gelulares que son bien conocidas en la técnica. La preparación de los polímeros gelulares en los que se basan estas resinas se indica en la patente US 2.629.710, que por ello se cita en esta memoria a título de referencia. - - - -

5.

Se dan algunas realizaciones de la invención, sólo a título de ilustración, en los siguientes Ejemplos que incluyen también algunos procesos de la técnica anterior, dados sólo a título comparativo. - - - - -

10. En los siguientes Ejemplos y procesos las concentraciones expresadas como partes por millón indican miligramos del soluto por litro de disolución. Los miliequivalentes se expresan como carbonato cálcico con independencia del soluto real; por ejemplo mg de NaCl/58,45 = meq NaCl, indica

15. equivalente respecto a meq de CaCO₃. - - - - -

EJEMPLO 1

Este ejemplo muestra la selección del ciclo ideal de cargado y de regeneración para agua que contiene una concentración dada de cationes divalentes y monovalentes. En este caso el agua se prevé de modo que contenga hasta 295 partes en peso de cloruro sódico y 242 partes en peso de cloruro cálcico por millón de partes en peso de agua; el pH de la disolución es 5,5. El agua se hace pasar a través de un lecho de 75 mililitros de Resina A a un caudal de 8 volúmenes

20.

de lecho por hora y a una temperatura de 25°C. El contenido de calcio y de sodio del efluente se determinan como medida de la fuga de la resina. La Tabla I da la fuga tanto del cloruro sódico como del cloruro cálcico en partes por millón en peso, en el momento de cada 2,5 incrementos de volúmenes de lecho de efluentes: - - - - -

Tabla I

<u>Volúmenes de lecho</u>	<u>CaCl ppm 2</u>	<u>NaCl ppm</u>
2,5	46	121
5,0	40	195
7,5	37	290
10,0	33	325
12,5	30	352
15,0	28	368
17,5	27	383
20,0	29	395
22,5	37	399
25,0	52	392
27,5	81	377
30,0	130	355
32,5	178	342
35,0	211	335
37,5	233	330
40,0	243	328

Un examen de los anteriores datos demuestra, además de la rápida invasión del catión monovalente en el funcionamiento normal de una sola zona, que la resina es capaz de ablandar aproximadamente 24 volúmenes de lecho de agua que contiene esta cantidad de cationes divalentes. - - - - -

Basándose en el uso de Resina A en el funcionamiento normal de una sola zona, es conocido que la resina puede

reducir eficazmente la concentración de cationes monovalentes a esta cantidad en aproximadamente 16 volúmenes de lecho de agua. - - - - -

- Para determinar el ciclo de cargado y de regeneración para el uso de doble zona de esta resina con este agua,
5. se determina el volumen de la primera zona V_1 o zona de reblandecimiento o ablandado (eliminación de cationes divalentes) y el de la segunda zona V_2 de eliminación de cationes monovalentes. La resina ablandará 24 volúmenes de lecho (es
10. decir $24 V_1$) de agua entrante y eliminará cationes monovalentes de 16 volúmenes de lecho (es decir $16 V_2$) del efluente de la primera zona. Dado que la segunda zona acepta todo el efluente de la primera zona, los volúmenes totales tratados por cada zona son iguales, o lo que es lo mismo $16 V_2 = 24$
15. V_1 . De ello resulta que $V_1 = 0,667 V_2$ y que el volumen de todo el lecho (denominado BV) es $V_2 + V_1$ ó $1,667 V_2$. El volumen tratado por cada zona, cuando se expresa en términos de todo el volumen de lecho, BV , es $16/1,667 BV$ ó $9,6 BV$. Por
20. ello el ciclo de cargado o de tratamiento es idealmente de 9,6 volúmenes de lecho de agua entrante y el ciclo de regeneración utiliza 25 por ciento de este volumen ó 2,4 volúmenes de lecho, dejando como producto 7,2 volúmenes de lecho. - -

Los ciclos ideales para otras aguas que contienen concentraciones diferentes de cationes divalentes y monovalentes pueden calcularse de manera similar, por determina-

25.

ción experimental del número de volúmenes de lecho de un agua dada que puede ser ablandada por la resina y del número de volúmenes de lecho de este agua, a partir de la cual se han sacado los iones divalentes, que puede ser tratado por la resina para eliminar los cationes monovalentes. - - - - -

5.

La Resina A que se utiliza en este y en otros ejemplos, es una resina híbrida de intercambio iónico, es decir una resina que contiene tanto funcionalidad catiónica como aniónica y que se prepara a partir de un polímero macrorreticular y reticulado de poliestireno con un polímero gelular reticulado acrílico dispuesto en los poros del polímero macrorreticular. La resina es una resina de intercambio iónico débilmente ácida-débilmente básica con una capacidad de intercambio catiónico (funcionalidad débilmente ácida) de unos 5 a 6 miliequivalentes por gramo de resina, una capacidad total de intercambio aniónico (funcionalidad débilmente básica más fuertemente básica) de unos 2 a 3 miliequivalentes por gramo y una capacidad de intercambio aniónico (funcionalidad débilmente básica) de unos 1,7 a 2,4 miliequivalentes por gramo. La resina, tal como se obtiene del comercio y cargada inicialmente en el aparato utilizado en los Ejemplos, es en la forma Na^+ , Cl^- . Sin embargo, en cada caso la resina se trata como se ha descrito anteriormente para disponerla en el estado de zona doble antes del trabajo según el Ejemplo. - -

10.

15.

20.

25.

EJEMPLO 2 y Proceso A

Se utilizan dos columnas similares de intercambio

- iónico y cada una contiene 75 mililitros de Resina A. La columna 1 (Ejemplo 2) se hace trabajar con un ciclo a contracorriente, es decir que se hace pasar regenerante a través de la columna en una dirección opuesta a la del agua que se trata, mientras que la columna 2 (Proceso comparativo A) se hace trabajar con un ciclo a cocorriente, haciéndose pasar tanto el agua que se trata como el regenerante a través de la columna en la misma dirección. La temperatura del agua que se trata se vigila en la entrada de las columnas (salida en el funcionamiento a contracorriente) para asegurarse de que la temperatura de tratamiento durante el ciclo de cargado es de 25°C y de que la temperatura durante el ciclo de regeneración es de 95°C. El agua que se trata para la eliminación de los iones divalentes y monovalentes se hace pasar a través de las columnas a 8 volúmenes de lecho (600 mililitros) por hora y se reserva un 25 por ciento del volumen total tratado para la regeneración, dejando el 75 por ciento del volumen total tratado como producto. El volumen total tratado es de 9,6 volúmenes de lecho (720 mililitros) y el volumen de producto es de 7,2 volúmenes de lecho (540 mililitros), de los que los últimos 2,4 volúmenes de lecho (180 mililitros) de agua tratada se calientan a 95°C y se hacen pasar a través de la columna a 8 volúmenes de lecho (600 mililitros) por hora para la regeneración. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
25. El agua utilizada se trata de modo que contenga hasta 360 miligramos de cloruro sódico por litro de agua

- o 308 ppm de NaCl, calculado como ppm de CaCO₃, y 275 miligramos de cloruro cálcico por litro de agua o 248 ppm de CaCl₂, calculado como ppm de CaCO₃. Se mide la conductividad del agua tratada y se determina el contenido de calcio por
5. titulación con ácido etilendiaminadiacético tetraacético. De estos datos se calculan los contenidos de cloruros sódico y cálcico en el agua tratada, que se expresan como reducción total de sólidos disueltos, reducción de cloruro sódico y reducción de cloruro cálcico. Se calcula también el rendimiento
10. térmico del procedimiento, expresado como miliequivalentes de carbonato cálcico eliminados del agua entrante por Unidad Térmica Británica ("BTU"; 1 BTU equivale, aproximadamente, a 1.054 J) de calor requerida para calentar el regenerante. Los resultados del Ejemplo 2 se ilustra en la Tabla II y los
15. del Proceso A en la Tabla III. - - - - -

TABLA II

<u>Ci- clo</u>	<u>meq de CaCl₂ eli- minados por ml de resina</u>	<u>meq de NaCl eli- minados por ml de resina</u>	<u>Reducción total de sólidos di- sueitos. %</u>	<u>Rendimien- to térmico meq/BTU</u>
1	0,029	0,020	61,3	0,074
2	0,032	0,018	62,5	0,075
3	0,033	0,018	63,8	0,077
4	0,034	0,017	63,8	0,077
5	0,035	0,017	65,0	0,078
6	0,035	0,017	65,0	0,078

TABLA III

<u>Ciclo</u>	<u>meq de CaCl₂ eliminados por ml de resina</u>	<u>meq de NaCl eliminados por ml de resina</u>	<u>Reducción total de sólidos disueltos, %</u>	<u>Rendimiento térmico meq/BTU</u>
1	0,031	0,022	66,3	0,080
2	0,028	0,017	56,3	0,068
3	0,020	0,015	43,8	0,053
4	0,021	0,016	46,3	0,056
5	0,021	0,012	41,3	0,050
6	0,019	0,014	41,3	0,050

EJEMPLO 3 y Proceso B

5. Este Ejemplo y este Proceso repiten al Ejemplo 2 y el Proceso A respectivamente excepto que el volumen total de agua tratada es de 16 volúmenes de lecho (1.200 mililitros), de los cuales 12 volúmenes de lecho (900 mililitros) son producto y 4 volúmenes de lecho (300 mililitros) se utilizan para la regeneración. Esto corresponde al ciclo usual empleado con la Resina A en los procesos conocidos. Los resultados del Ejemplo 3 se dan en la Tabla IV y los del Proceso B (Comparativo) en la Tabla V. - - - - -

10.

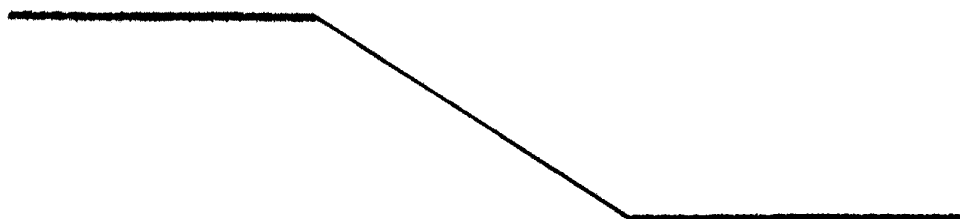


TABLA IV

<u>Ci-</u> <u>clo</u>	<u>meq de CaCl₂ eli</u> <u>minados por ml</u> <u>de resina</u>	<u>meq de NaCl eli</u> <u>minados por ml</u> <u>de resina</u>	<u>Reducción total</u> <u>de sólidos di-</u> <u>sueltos, %</u>	<u>Rendimien-</u> <u>to térmico</u> <u>meq/BTU</u>
1	0,049	0,026	56,3	0,068
2	0,054	0,021	56,3	0,068
3	0,055	0,019	55,5	0,067
4	0,055	0,018	54,8	0,066
5	0,056	0,017	54,8	0,066
6	0,055	0,015	52,5	0,063

TABLA V

<u>Ci-</u> <u>clo</u>	<u>meq de CaCl₂ eli</u> <u>minados por ml</u> <u>de resina</u>	<u>meq de NaCl eli</u> <u>minados por ml</u> <u>de resina</u>	<u>Reducción total</u> <u>de sólidos di-</u> <u>sueltos, %</u>	<u>Rendimien-</u> <u>to térmico</u> <u>meq/BTU</u>
1	0,052	0,012	48,0	0,058
2	0,040	0,013	39,8	0,048
3	0,035	0,017	39,0	0,047
4	0,034	0,014	36,0	0,043
5	0,033	0,016	36,8	0,044
6	0,035	0,016	38,3	0,046

EJEMPLO 4

En este Ejemplo se utilizan en serie dos columnas similares de intercambio iónico; cada una contiene 400 mililitros de resina de intercambio iónico en un lecho de aproximadamente 2,7 centímetros de diámetro y de 70 a 81 centíme-

5. tres de profundidad. La primera columna contiene Resina B, una resina de intercambio aniónico fuertemente básica en la forma cloruro que se prepara a partir de un polímero de estireno-divinilbenzeno gelular por adición al mismo de funcionalidad dimetilolanolamina. Esta resina tiene una capacidad típica de intercambio aniónico de unos 1,35 miliequivalentes por mililitro de resina húmeda. La segunda columna contiene Resina A. - - - - -

10. Los dos lechos de resina de intercambio iónico se cargan con 10 volúmenes de lecho del fluido que se trata, a una temperatura de 25°C y a un caudal de 16 volúmenes de lecho por hora. Los primeros seis volúmenes de lecho de efluente tratado se sacan como producto mientras que los últimos cuatro volúmenes de lecho se mantienen para regenerar las resinas; este ciclo de cargado y de regeneración se elige para utilizar el proceso de zona doble de esta invención. Para regenerar las resinas, la porción final de 4 volúmenes de lecho de fluido tratado se calienta a una temperatura de 95°C y este regenerante caliente se hace pasar a través de los lechos de resina a un caudal de 4 volúmenes de lecho por hora en una dirección opuesta a la del fluido que se trata. - - -

15.

20.

El fluido que se trata es un agua con un pH inicial de unos 8,5 y con las siguientes concentraciones de sólidos disueltos: - - - - -

<u>Iones disueltos</u>	<u>Concentración como ppm de CaCO₃</u>
Ca ⁺⁺	275
Mg ⁺⁺	100
Na ⁺⁺	430
HCO ₃ ⁻	225
SO ₄ ⁻	100
Cl ⁻	450
SiO ₂	30
Sólidos totales disueltos	805

El pH de este agua se mide entre las columnas primera y segunda y se determina el pH y el contenido total de sólidos disueltos del efluente de la segunda columna, después de haber realizado el número determinado de ciclos de carga-
 5. do y de regeneración; estos datos se hallan en la Tabla VI.-

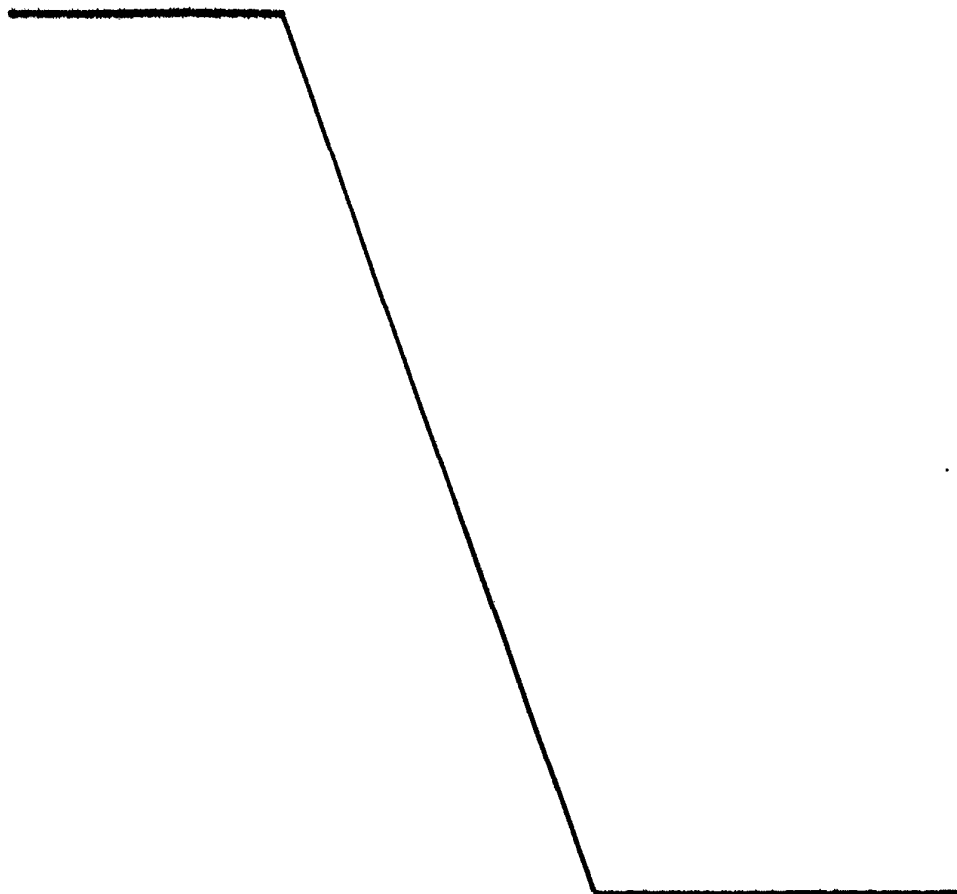
TABLA VI

<u>Ciclos de cargado/re generación</u>	<u>pH después de la primera columna</u>	<u>pH después de la segunda columna</u>	<u>Reducción total de sólidos disueltos, %</u>
80	6,2 - 7,3	6,3	50
85	6,2 - 7,4	6,3	50
90	6,2 - 7,4	6,3	50

Por comparación con los Ejemplos anteriores, los datos correspondientes después de 5 ciclos incluyen un pH, después de la segunda columna, de 5,8 y una reducción total

de sólidos disueltos del 85 por ciento. La única diferencia entre los primeros 75 ciclos y los ciclos 76 a 90 era la presencia de una columna de resina de intercambio iónico fuertemente ácida que precedía a la primera columna. La reducción total de sólidos disueltos con esta columna adicional en el sistema era del 50 por ciento desde el ciclo 50 al ciclo 75.

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento de tratamiento de intercambio iónico en líquidos acuosos, que contienen menos de 20 milimoles por litro de sales disueltas que contienen cationes monovalentes y divalentes en una relación molar de 1:3 a 3:1, para reducir esta concentración, caracterizado porque, comprendiendo hacer pasar el líquido en contacto con resina de intercambio iónico térmicamente regenerable en dos zonas distintas de funcionalidad, la primera zona contactada por el líquido comprende la resina en forma catiónica monovalente y la segunda zona comprende la forma ión hidrógeno de la misma resina. - - - - -

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina agotada es regenerada por paso de una corriente regenerante acuosa a una temperatura más alta que la temperatura del líquido tratado que se hace pasar consecutivamente a través de las dos zonas de la resina en una dirección a contracorriente con respecto a la dirección de circulación del líquido durante la etapa de tratamiento. - -

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la corriente acuosa regenerante es una porción del fluido tratado, calentada a una temperatura adecuada para la regeneración de la resina. - - - - -

4.- Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3,

caracterizado porque la temperatura del líquido regenerante es por lo menos 40°C más alta que la del líquido en las etapas de tratamiento. - - - - -

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, caracterizado porque la corriente regenerante acuosa es aproximadamente 25 por ciento del volumen total del fluido tratado. - - - - -

10. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de sales disueltas en el líquido acuoso a tratar es de por lo menos un milimol por litro. - - - - -

15. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el líquido a tratar contiene aniones sulfato y se hace pasar, antes de hacer se pasar a la resina regenerable térmicamente, a través de un lecho de resina de intercambio aniónico de amonio cuaternario fuertemente básica en la forma cloruro. - - - - -

20. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el líquido a tratar contiene alcalinidad y se hace pasar, antes de hacer se pasar a la resina regenerable térmicamente, a través de un lecho de resina de intercambio aniónico en forma de gel de amonio cuaternario fuertemente básica en la forma cloruro.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caract

terizado porque la resina de intercambio aniónico es una resina del tipo II. - - - - -

5. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina térmicamente regenerable es una resina híbrida. - - - - -

10. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque durante la regeneración de la resina agotada térmicamente regenerable la segunda zona contiene insuficientes cationes monovalentes para regenerar satisfactoriamente la primera zona y se hace pasar entonces una fuente de cationes monovalentes a la resina térmicamente regenerable en o cerca de la intercara entre la primera y la segunda zonas para colmar la deficiencia. - - -

15. 12.- "PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE INTERCAMBIO IONICO EN LIQUIDOS ACUOSOS", - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y una hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID 29 MAYO 1978

P. A. M. CURELL SUÑOL

maf.