

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 958 509**

21 Número de solicitud: 202200055

51 Int. Cl.:

C01D 3/16 (2006.01)

B01D 61/08 (2006.01)

C02F 1/44 (2013.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

15.07.2022

43 Fecha de publicación de la solicitud:

09.02.2024

71 Solicitantes:

UNIVERSIDADE DE VIGO (100.0%)
Campus Universitario de Vigo s/n
36310 Vigo (Pontevedra) ES

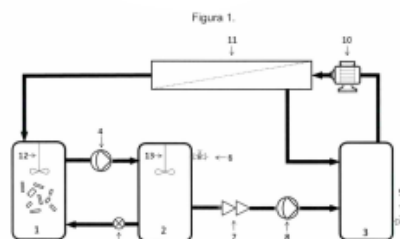
72 Inventor/es:

MÉNDEZ MARTÍNEZ, Gonzalo;
LOSA ADAMS, Elisabeth;
GIL LOZANO, Carolina y
GAGO DUPORT, Luis Carlos

54 Título: **Reactor para la determinación de las constantes de disolución y precipitación de minerales mediante un círculo único de flujo controlado por ósmosis inversa**

57 Resumen:

Reactor para la determinación de las constantes de velocidad de disolución y precipitación de fases minerales mediante un circuito único de flujo controlado por "ósmosis inversa". El circuito, cargado con agua desionizada, está constituido por tres tanques destinados respectivamente a la disolución de minerales, el control del grado de saturación y la nueva cristalización de fases minerales a partir de las previamente disueltas. Permite su funcionamiento en distintas modalidades y la medición de las variables cinéticas implicadas en el proceso. La disolución continuada de los minerales en el primer tanque es realimentada empleando el agua desionizada procedente de la ósmosis inversa. Dispone de un subcircuito de reflujo hacia el tercer tanque de la solución salina, rechazada por la membrana de ósmosis inversa. De este modo, se induce la formación de una solución progresivamente más salina en dicho tanque, provocando la cristalización de fases minerales previamente disueltas en el primer tanque.



DESCRIPCIÓN

Reactor para la determinación de las constantes de disolución y precipitación de minerales mediante un circuito único de flujo controlado por osmosis inversa

5

Sector de la técnica

La presente invención se enmarca dentro de los aparatos para la determinación de parámetros asociados a la geoquímica ambiental. De modo particular, aquellos cuya finalidad es la determinación de las constantes de disolución y/o precipitación de minerales y rocas. Parámetros que son necesarios para la elaboración de modelos geoquímicos predictivos de la variación de condiciones ambientales y de la evolución de los sistemas naturales a largo plazo. Dentro de la Clasificación Internacional de Patentes por Sectores y Subsectores Técnicos, esta invención correspondería al sector 24 (Tecnología Ambiental). En la correspondencia con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP), el aparato y procedimiento cuya invención se reivindica estaría incluido en el campo III.24 de la química (Tecnología Medioambiental) relacionado con diversas subcategorías del grupo B01 que, en la descripción de la WIPO, incluye de forma genérica "una máquina o dispositivo, descrito en términos de sus capacidades funcionales o características estructurales, que se utiliza para llevar a cabo un proceso o actividad que no es de fabricación". Dentro de este apartado, la invención propuesta es incluible dentro de las subcategorías B01D (separación), B01F (mezclas y disoluciones) y también parcialmente en el campo C30 (crecimiento cristalino).

20

Antecedentes de la invención

25

La constante de disolución de minerales y rocas es uno de los parámetros más demandados en el ámbito de la geoquímica actual, al tratarse de una pieza clave en la modelización informática de los sistemas geológicos.

30

35

40

45

50

Mediante la modelización geoquímica se busca analizar la interacción del agua con los componentes minerales - simulando la meteorización química de las rocas - y calculando la composición de las soluciones salinas resultantes. La modelización numérica permite predecir la evolución en el tiempo de estos sistemas complejos, reproduciendo la evolución química durante la disolución de los minerales que forman las rocas y la composición de las fases secundarias que van a precipitar de forma secuencial. Su funcionamiento y, por tanto, su capacidad predictiva, están directamente asociados al nivel de desarrollo de las bases de datos empleadas durante el proceso de cálculo. En ellas se relacionan constantes termodinámicas, perfectamente parametrizadas a través de sus dependencias de la presión, la temperatura o la concentración y también constantes de velocidad. Aunque el avance en la determinación de datos termodinámicos ha sido espectacular, la principal limitación predictiva de estos modelos está relacionada con el escaso número de constantes de velocidad de disolución/precipitación incluidas en las bases de datos. Ello es debido a las limitaciones inherentes a la determinación experimental de estos parámetros ya que se trata de un procedimiento arduo y laborioso, para el que se emplean habitualmente reactores de "flujo continuo". Los experimentos requieren largos periodos de tiempo debido a la baja solubilidad de los materiales geológicos. Estos reactores permiten medir la velocidad de liberación de cationes, siendo necesario que el sistema se encuentre alejado del equilibrio para que la constante tenga generalidad y pueda ser incluida en las bases de datos. Esto se consigue manteniendo durante largo tiempo un flujo constante (Φ) a través de un reactor que genéricamente se corresponde con un sistema donde un recipiente con volumen V que contiene los minerales y la disolución es mantenido en agitación continua de forma que los cambios en concentración entre la entrada (C_0) y la salida (C_i) son monitorizados continuamente para obtener la velocidad de reacción, según:

$$\frac{dN_i}{dt} = 0 = -\varnothing (C_t - C_0) + v_i \cdot A_{\min} R_{\min} \quad [\text{Ecuación 1}]$$

Donde N_i es el número de moles de la especie química i en la disolución, t es el tiempo, $\varnothing$ es el flujo de entrada de agua al reactor (L/s), v_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la fórmula del mineral, $A_{\min}$ (m^2) es la superficie reactiva del mineral y $R_{\min}$ es la velocidad de disolución ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$).

El reactor de “flujo continuo” se utiliza principalmente en procesos físicos y químicos que involucran una fase sólida y una fase gaseosa o líquida. En este tipo de reactor, el flujo de entrada del solvente del fluido se ajusta de modo que su velocidad de salida sea tal que impida la generación de sobresaturación para las posibles fases secundarias que podrían precipitar a partir de la composición de la disolución. Con ello se pretende que la disolución ocurra en condiciones alejadas del equilibrio, de forma que los cationes liberados y recogidos en el flujo de salida, estén exclusivamente asociados al proceso de disolución, sin la interferencia en la concentración resultante que se produciría por la precipitación simultánea de fases secundarias.

Esta técnica es muy útil para determinar la constante de disolución de fases minerales. Pero no lo es para el estudio de la cristalización, ya que ambos procesos - disolución y cristalización - no son simétricos en términos termodinámicos. Para poder modelizar la cristalización mediante códigos informáticos es necesario determinar el valor de un cierto umbral de sobresaturación o “sobresaturación crítica”. Se trata de un valor de concentración del soluto, a partir de la cual el sistema deja de permanecer en un estado metaestable y la precipitación de cristales ocurre de forma espontánea.

Explicación de la invención

La invención que reclamamos consiste en un reactor formado por tres tanques interconectados (1, 2 y 3) a través de un sistema de osmosis inversa que actúa, tanto como filtro, como de sistema de recirculación. Esta disposición hace posible que el reactor, aun siendo de flujo continuo, funcione con un volumen constante de solución inicial, lo que resulta en un circuito cerrado con características específicas que lo hacen diferente de los reactores de flujo continuo convencionales de sistema abierto y de los cristalizadores tipo “batch”. El empleo que se hace en el dispositivo del sistema de osmosis inversa también es diferente al de los desalinizadores convencionales.

Si establecemos una comparación entre el nuevo dispositivo que se propone y los cuatro tipos de cristalizadores discontinuos existentes, según la clasificación asociada a la forma en que se produce la sobresaturación (Larson and Garside, 1973), tendríamos que: (A) Los cristalizadores de enfriamiento generalmente operan mediante intercambio de calor directo o indirecto entre una solución caliente que contiene el soluto a cristalizar y un fluido más frío, que puede ser un gas o un líquido. Se utilizan de manera preferente en la cristalización de sustancias que presentan curvas de solubilidad pronunciada. (B) Los cristalizadores evaporativos dependen de la evaporación del solvente para generar sobresaturación por calentamiento y generalmente operan al vacío. Los sistemas que presentan curvas de solubilidad independiente de la temperatura, tales como cloruro de sodio, se cristalizan mediante este tipo de técnica. (C) Los cristalizadores basados en reacciones son aquellos en los que la sobresaturación se genera induciendo una reacción química, cuyo producto de reacción es escasamente soluble. Un caso particular son los cristalizadores de “salting-out”, ampliamente utilizados en la industria farmacéutica. Funcionan mediante la adición de un “antisolvente” o “precipitante” que reduce la solubilidad del soluto en el disolvente. En la industria farmacéutica, por ejemplo, el agua se utiliza a menudo como precipitante para inducir la cristalización de sustancias orgánicas a partir de disolventes orgánicos miscibles en agua. (D) El sistema de cristalización de membrana

(Pramanik et al., 2016) emplea un proceso de destilación para eliminar en forma de vapor parte del agua de una solución salina y mediante una membrana concentra la disolución circulante. El líquido concentrado se hace pasar entonces a través de un cristizador, induciendo la precipitación de sales. Este dispositivo es útil para la cristalización de sales mediante el reciclado continuo de la solución sobresaturada a través de la membrana. Sin embargo, esta disposición no permite el funcionamiento como un reactor de flujo continuo

Nuestro dispositivo presenta características diferentes a los tipos anteriormente descritos. En nuestro caso, la disolución de fases minerales es obtenida de forma progresiva - en condiciones alejadas del equilibrio - mediante el reciclado del agua pura procedente de la osmosis. Al mismo tiempo, el aumento continuado de sobresaturación es provocado por la recirculación de la salmuera, en la otra salida de la membrana osmótica. Esta disposición permite combinar, en un circuito único, los procesos de disolución-cristalización y evaluar de forma simultánea sus contantes de velocidad.

Descripción

El dispositivo está constituido por un circuito -purgado y cargado inicialmente con agua desionizada (grado miliQ)- que incluye un primer tanque o reservorio (1) donde se encuentra el mineral a disolver en agitación continua y velocidad constante, obtenidas mediante el agitador (12). La circulación de la solución a través del segundo tanque (2) se produce impulsada por una bomba (4), estando habilitado un retorno opcional al tanque (1) a través de la válvula de dos vías (5) con posición normalmente cerrada. El segundo tanque (2) dispone asimismo de agitador (13) y de puerta de muestreo (6). El flujo de circulación hacia el tercer tanque (3) se produce a través de una válvula de no retorno (7) y de una bomba (8). El tercer tanque (3) dispone de una puerta de muestreo (9) y una salida del flujo hacia una bomba de presión (10) que impulsa la disolución hacia un sistema de osmosis inversa (11). El agua desionizada - procedente del sistema de osmosis - alimenta el primer tanque (1), donde se encuentra el mineral, cerrando la circulación normal en circuito. Sin embargo, este se completa con circuito de reflujo de la solución rechazada por la membrana de osmosis inversa en (11) hacia el tercer tanque (3). Este subcircuito induce la formación de una solución progresivamente más salina hasta provocar la cristalización de las fases minerales previamente disueltas en (1).

Operación

El esquema básico se ilustra en la figura 1. Previamente al inicio del funcionamiento, se deposita una cantidad conocida de la fase mineral en estudio en el primer tanque (1) con una superficie reactiva conocida y se rellena todo el circuito con agua desionizada (grado miliQ) y se purga. Puesto en marcha, la entrada de agua proveniente del sistema de osmosis inversa aporta un flujo lento de agua desionizada, que se introduce en un sistema bien agitado (1). El sistema tiene un volumen de líquido total, V, que contiene un área superficial conocida del mineral que reacciona. El caudal de salida del tanque se mantiene a un valor constante (cm³/seg), cuando la reacción entre la solución y el mineral conduce a una velocidad de disolución constante para este componente, K (moles/cm²/seg).

La ecuación que expresa la velocidad de disolución de un mineral, a partir de la Teoría de Transición de Estados (TST) (Lasaga, 1984) viene dada por:

$$\frac{dm}{dt} = -SA \sum_i [k_i^{298.15K} e^{\frac{-E}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15K})} \prod_j a_{i,j} (1 - \Omega^{p_j})^{q_j}] \quad [\text{Ecuación 2}]$$

Donde dm/dt es la velocidad de disolución del mineral ($\text{mol} \cdot \text{kg de agua}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); SA es la superficie reactiva ($\text{m}^2 \cdot \text{kg de agua}^{-1}$); K_i , son las constantes de velocidad específica para la disolución ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Los exponentes p_i , q_i están asociados al orden de reacción, son constantes empíricas relacionadas con la dependencia de las velocidades de disolución de la sobresaturación. Ω es la sobresaturación del mineral ($\Omega = PAI/K_{ps}$) donde el valor de 1 representa la condición de equilibrio (solución saturada) y E_a es la energía de activación y su dependencia de la temperatura. Los términos a_{ij} representan los coeficientes de actividad de aquellas especies en solución que modifican la velocidad de disolución.

El reactor de flujo continuo permite determinar experimentalmente el valor de la constante específica de disolución, K_i en la ecuación [2]. Para que este el valor no dependa de la sobresaturación, es necesario que en la ecuación [2] el término $(1-\Omega)$ - denominado afinidad - sea $(1-\Omega)=1$, es decir, que la sobresaturación Ω sea cero. Este escenario corresponde idealmente a un sistema infinitamente diluido. Para aproximarse a esta condición es necesario que el agua de entrada tenga una salinidad cercana a cero, una condición que se cumple en el agua procedente de la membrana de osmosis inversa. En estas condiciones la velocidad de liberación de iones del mineral se puede determinar muestreando el agua en el segundo tanque (2) con la válvula de dos vías (5) cerrada y verificando que la concentración alcanza un estado estacionario en el tiempo. La normalización de la concentración de iones a la superficie de mineral y a la estequiometría de su fórmula, permiten determinar el valor de K_i . Cuando Ω se hace 1, lo que marca la condición de equilibrio del mineral con la solución, el término de afinidad se hace 0 (cero) y la ecuación 2 también. Sin embargo, para valores intermedios de Ω la dependencia de la velocidad de disolución de la sobresaturación no es necesariamente lineal y debe ser determinada experimentalmente, para caracterizar los parámetros p_i , q_i que están asociados al orden de reacción.

En el dispositivo, este tipo de medidas se realizan empleando el sistema de recirculación entre los dos primeros tanques (1 y 2) (válvula de dos vías - 5 - abierta) lo que permite medir la velocidad de disolución del mineral cuando la solución circulante tiene una cierta concentración de iones y ver cómo se modifica la constante determinada en condiciones de dilución ideal. Al aproximarse al equilibrio en cada ciclo, el sistema funciona en esta configuración, en modo "batch".

Simultáneamente, la concentración aumenta en el tercer tanque (3), no solo por los iones aportados por 1 y 2 sino - además - por la pérdida de agua en 3 al reciclarse los iones en el sistema de osmosis. El resultado es la progresiva sobresaturación hasta producirse la precipitación. El tanque 3 funciona como un cristizador, bien del mineral que se disuelve o bien de las fases secundarias que se pueden formar. Por ejemplo, cuando el producto de partida en 1 es una roca formada por diferentes minerales primarios cuya disolución proporciona un cierto contenido en iones. Estos al sobresaturarse en 3, pueden combinarse dando lugar a la formación de nuevos minerales secundarios. A diferencia de la disolución, el proceso de cristalización es mucho más complejo y no obedece directamente a un valor de sobresaturación ya que está relacionado con el fenómeno de la nucleación, donde se requiere cierto grado de sobresaturación para que se produzca la precipitación (Schoonen y Barnes, 1991; Steefel y Van Cappellen, 1990). Este tipo de análisis puede ser realizado en 3 simultáneamente a la determinación de las constantes de disolución.

Caso de aplicación 1: Funcionamiento como reactor de flujo continuo en el proceso de disolución de silicatos en condiciones alejadas del equilibrio.

En un reactor de flujo continuo el valor constante de la concentración, fijado en el experimento, es determinado a través de la velocidad de flujo del sistema (ecuación 1). El volumen de solución

a través del sistema por unidad de área; y el término ΔC que viene dado por $\Delta C = (C_{\text{salida}} - C_{\text{entrada}})$ representa la diferencia de concentraciones en el estado estacionario, entre la entrada y la salida del tanque conteniendo el mineral y donde se produce la disolución. En condiciones alejadas del equilibrio, el valor determinado experimentalmente representa la constante específica de disolución K_i - para unas condiciones determinadas de pH y temperatura - tal y como está definida en la expresión ya que el término de sobresaturación $(1-\Omega)$ al aproximarse a 1 no influye en el valor medido.

En nuestro aparato, para la obtención de este tipo de parámetros, se hace circular entre el tanque 2 y el tanque 1 a una velocidad constante -determinada por la bomba 4- el agua procedente de la osmosis inversa, cuya conductividad es del orden de $10 \mu\text{S/cm}$. La conductividad es registrada de forma continua a la salida del tanque 2, hasta que se obtiene un valor de salida constante, como resultado del proceso de disolución, que garantiza la existencia de un estado estacionario. La extracción periódica de alícuotas de la solución y su análisis mediante MS-ICP permite obtener la velocidad de liberación de iones de cada mineral en condiciones de estado estacionario. La principal ventaja del uso de un reactor de osmosis inversa acoplado al sistema de flujo continuo es, en este modo de funcionamiento del aparato, la de permitir el continuo reciclado del mismo volumen de agua. Lo que hace innecesario emplear un flujo permanente de entrada de agua en un sistema abierto, tal y como se hace en los reactores "flow-through" convencionales.

Este hecho es especialmente importante para la determinación de constantes de disolución en fases minerales muy insolubles (p. ej., silicatos), donde la duración de los experimentos es de semanas o meses. Pero, además, permite mantener en el curso del experimento, la entrada de agua en idénticas condiciones de conductividad inicial, por lo que la determinación experimental del término ΔC de la ecuación 1 se realiza con una mayor precisión que en los reactores de sistema abierto convencionales. Los valores obtenidos de las constantes representan la máxima velocidad de disolución del mineral y pueden ser aplicados para la modelización geoquímica de procesos cinéticos mediante programas informáticos basados en el empleo la ecuación 2.

Caso de aplicación 2: Funcionamiento como reactor de flujo continuo en el proceso de disolución de silicatos en condiciones cercanas al equilibrio.

En este modo de operación, se establece un proceso de recirculación entre los tanques 1 y 2 empleando la bomba (4) y válvula de dos vías (5) abierta que interconectan los dos tanques. Así se genera un número de ciclos de circulación entre la solución y el mineral, de forma que la concentración de iones en solución, procedentes del mineral aumenta en el tiempo. El sistema se aproxima, en un cierto grado, a la concentración de equilibrio marcada por la condición ($\Omega=1$) en la ecuación 2 por lo que la velocidad de disolución se hace progresivamente más lenta. Esta variación se puede relacionar con el termino de afinidad $(1-\Omega)$ que modifica la velocidad de disolución cuando el sistema se aproxima al equilibrio. La determinación de la variación de la velocidad de disolución a distintas distancias de la concentración de equilibrio permite determinar los exponentes (p, q) que marcan - de forma específica para cada mineral - la influencia del término de afinidad sobre la velocidad real de disolución.

Se trata de una ventaja importante derivada de la configuración de este dispositivo. La determinación de la constante K_i en condiciones alejadas del equilibrio, sin incorporar el efecto del término de afinidad, tal y como se realiza en un reactor de flujo continuo convencional, representa una medida ideal de la velocidad de disolución, pero es de difícil aplicación en la modelización de sistemas geológicos reales.

Caso de aplicación 3: Determinación de la secuencia de cristalización de sales y su relación con la sobresaturación.

En el tercer tanque (3) ocurre la mezcla entre un determinado volumen de disolución, procedente de la disolución del mineral o roca en estudio en el primer tanque o reservorio (1) con una salmuera progresivamente más concentrada, proveniente de la parte rechazada por la membrana de osmosis inversa. La mezcla se lleva a cabo mediante el paso de la disolución empleando ciclos sucesivos. La finalidad del proceso de mezcla en 3 es la de obtener un aumento continuo de la concentración a volumen constante. En este proceso, parte de la disolución entrante es transformada en agua pura, que va a ser empleada en la disolución continuada del mineral o roca en 1. Por el contrario, el volumen restante (la salmuera rechazada) aumenta progresivamente la salinidad en 3 en cada ciclo de osmosis. La combinación de dos procesos: (A) la entrada de disolución con una conductividad inicial dependiente de la solubilidad específica del mineral y (B) el aumento de salinidad inducida por la presión aplicada a las membranas, va a dar lugar a un mecanismo de creación de sobresaturación, por disminución del volumen de agua en relación a la cantidad de sales, sin que sea necesario considerar en la formulación la dependencia termodinámica de la solubilidad con la temperatura, como ocurriría un proceso típico de pérdida de soluto por evaporación. El aumento de la concentración, referida a la conductividad (mS/cm) por día, puede expresarse para el caso del tanque 3 mediante:

$$C_t = C_{\min} \cdot \text{Caudal} / V \quad [\text{Ecuación 3}]$$

donde C_t es la conductividad en el tiempo (mS/cm/día); $C_{\min}$ es la conductividad de la solución proveniente del contacto con el mineral en 1; el *Caudal* viene dado por litros/min; V el volumen total de agua en el sistema (litros). La mezcla entre el agua procedente de la disolución del mineral o roca en estudio y el agua salina producida en cada ciclo de osmosis inversa, puede llevarse a cabo empleando cualquiera de las dos configuraciones descritas anteriormente para la disolución de las fases minerales en estudio. Es decir, aportando al tercer tanque (3) en cada ciclo de osmosis la concentración iónica correspondiente a la solubilidad en condiciones alejadas del equilibrio o bien introduciendo en el mismo (3) una solución con un cierto grado de concentración obtenidas a través de la interacción cíclica entre 1 y 2. Esto permite analizar dos aspectos:

(A) la sobresaturación crítica a la cual va a ocurrir la precipitación del mineral. Un aspecto clave para determinar el tiempo de inducción para la nucleación (Nývlt, 1983; Peters, 2011).

(B) En el caso de que el material sometido a disolución en 1 sea una roca, la extracción periódica de muestras hace posible establecer la secuencia de fases minerales secundarias precipitadas, así como su dependencia de la sobresaturación.

Referencias bibliográficas

Larson, M.A. and Garside, J. (1973). Crystallizer design techniques using the population balance, Chem. Engr. (Lond) June, 318-328.

Lasaga, A.C. (1984). Chemical kinetics of water-rock interactions, J. Geophys. Res., 89(B6), 4009-4025, doi:10.1029/JB089iB06p04009.

Nývlt, J. (1983). Induction period of nucleation and metastable zone width. Collect. Czech. Chem. Commun. 48, 1977-1983.

Oelkers, E.H.; Schott, J.; Devidal, J.-L. (1994). The effect of aluminum, pH, and Chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 9, 2011-2024.

- 5 Peters, B. (2011). Supersaturation rates and schedules: Nucleation kinetics from isothermal metastable zone widths. *Journal of Crystal Growth*, 317, 1, 79-83.

Pramanik, B.K.; Thangavadivel, K.; Shu, L. and Jegatheesan, V. (2016). A critical review of membrane crystallization for the purification of water and recovery of minerals. *Rev Environ Sci Biotechnol* 15:411-439.

Schoonen, M.A.A.; Barnes, H.L. (1991). Reactions forming pyrite and marcasite from solution: I. Nucleation of FeS₂ below 100°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 6, 1495-1504.

- 15 Steefel, C.I. Van; Cappellen, P. (1990). A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: The role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 10, 2657-2677.

Breve descripción de los dibujos

20 Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un dibujo en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

25 Figura 1.- Esquema de funcionamiento del reactor de flujo continuo para la obtención de la constante de disolución de minerales.

Realización preferente de la invención

30 El dispositivo se configura como un circuito cuyos tubos interconectan los diferentes elementos según se describe en el dibujo. Incluye necesariamente un primer tanque o reservorio (1) donde se introduce el mineral a disolver. Este tanque debe disponer de un agitador (12) para facilitar la disolución, en condiciones de agitación continua y velocidad constante. Un segundo tanque (2) que ha de estar conectado con (1). El tanque (2) dispondrá también de agitador (13) y además, de una puerta de muestreo (6). La circulación en sentido directo de (1) a (2) tiene lugar mediante un tubo y una bomba de membrana (4) situados en la parte superior de ambos tanques. Un tubo en la parte inferior permitirá el reflujo opcional desde el segundo tanque hacia el primero dependiendo de la posición (abierta o cerrada) de una válvula solenoide de dos vías (5). El segundo tanque (2) estará conectado con el tercer tanque (3) mediante un tubo en el que se ha intercalado una válvula de no retorno (7) y una bomba de membrana (8). El tercer tanque (3) debe disponer de una puerta de muestreo (9) y de una salida de circulación conectada con una bomba de presión (10) que impulsará la solución desde (3) hacia un sistema de osmosis inversa (11). Del sistema de osmosis inversa saldrán dos tubos. Por el primero circula el agua desionizada procedente de la osmosis inversa y realimenta el tanque (1) cerrando el circuito. Por el segundo, la solución rechazada por la membrana de osmosis inversa (11) vuelve hacia el tercer tanque (3) y genera un subcircuito, que aumenta continuamente la sobresaturación de las fases disueltas hasta inducir la cristalización en (3). Todo el dispositivo debe ser purgado y cargado inicialmente con agua desionizada.

REIVINDICACIONES

Partiendo de la anterior descripción, consideramos como novedad y, por tanto, reclamamos como invención, lo contenido en las reivindicaciones siguientes:

1. Un reactor de flujo continuo, alimentado por agua procedente de osmosis inversa, que permite la determinación de las constantes de velocidad de disolución de fases minerales en soluciones acuosas y simultáneamente evaluar las constantes de velocidad de cristalización, estableciendo su relación con la sobresaturación

2. Un dispositivo (figura 1), según la reivindicación 1, que integra en un circuito único tres tipos de reactores convencionales: (A) un reactor de flujo continuo (1), (B) un reactor de tipo "batch" (2) y (C) un cristizador (3), cuyo elemento integrador es un sistema de osmosis inversa que interconecta, del modo descrito en la figura 1, los tres reactores, constituyendo un circuito único que permite estudiar simultáneamente el proceso de disolución y cristalización a partir de soluciones

3. Un dispositivo en el que, según la reivindicación 1, el punto de partida es el agua desionizada que se va haciendo progresivamente más salina mediante la disolución continua del mineral. Esta disolución ocurre siempre a la máxima velocidad posible, debido al contacto con el agua desionizada producida por el propio reactor formando un circuito único.

4. Un dispositivo, según la reivindicación 1, que realiza la función de disolución en sistema cerrado, con agua de salinidad cero, que después de disolver el mineral es nuevamente desionizada mediante el sistema de osmosis inversa.

5. Un dispositivo, según la reivindicación 1, cuyo circuito consta de tres tanques intercomunicados entre sí y con un sistema de filtración basado en una membrana de osmosis inversa

6. Un dispositivo, según la reivindicación 1, con un tanque (1) que contiene el mineral cuyas constantes de disolución se van a analizar. El tanque (1) está alimentado por agua de muy baja conductividad, procedente de una membrana de osmosis inversa, lo que permite que la disolución del mineral ocurra de forma continuada en condiciones alejadas del equilibrio y en sistema cerrado.

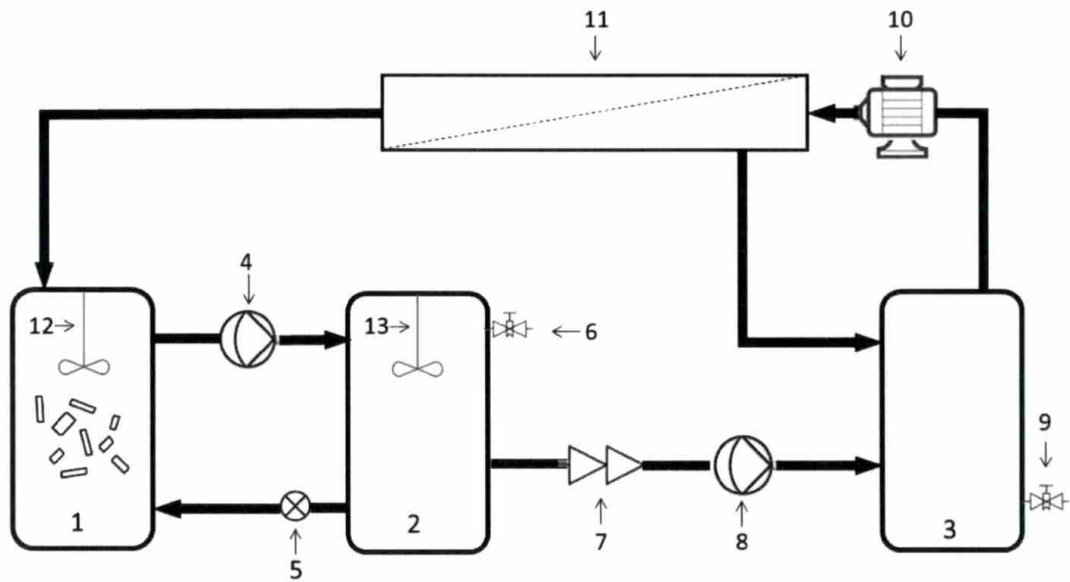
7. Un dispositivo, según la reivindicación 1, donde el sistema es cerrado, el volumen de agua es constante y es el agua procedente del sistema de osmosis la que es empleada en retroalimentar el proceso de disolución en condiciones alejadas del equilibrio que ocurre en el primer tanque (1), lo que le hace diferente de los reactores convencionales, en los que la fuente de alimentación es un flujo entrante de agua que se renueva continuamente en un sistema abierto.

8. Un dispositivo, según la reivindicación 1, donde un primer tanque (1) está comunicado con un segundo tanque (2) a través de una bomba (3) en la parte superior y un tubo con una válvula de dos vías (5) en la parte inferior. Esta disposición da lugar a dos posibles formas de funcionamiento: (A) generando un flujo continuo de la disolución contenida en 1 hacia 2 y después hacia la membrana de Osmosis Inversa a través del tanque 3, donde se cierra el circuito. De este modo el circuito es el de un baño de flujo continuo. Alternativamente, (B) permitiendo establecer la recirculación entre 1 y 2 (cuando la válvula de dos vías - 5 - está en posición abierta)

en cuyo caso el funcionamiento es en modo "batch". Este procedimiento permite seleccionar una distancia a la concentración de equilibrio, diferente a la máxima, y analizar los efectos de la variable definida como "afinidad" (Oelkers et al., 1994) sobre la constante de disolución.

- 5 9. Un dispositivo, según la reivindicación 1, en el que la interacción entre tres elementos: membrana osmótica y el subcircuito formado por los tanques 1 y 2, operando como sistema cerrado, constituye un elemento clave de la invención ya que reúne en un dispositivo único la posibilidad de determinar la constante de equilibrio del material en estudio, en condiciones alejadas del equilibrio y además determinar el efecto de la "afinidad" sobre la constante de equilibrio.
10
10. Un dispositivo, según la reivindicación 1, que permite medir en 1 y 2 la cinética de disolución - a diferentes distancias del equilibrio entre el mineral y la solución - conjuntamente con el estudio en 3 del proceso de cristalización.
15
11. La configuración del tanque 3 en el circuito, según la reivindicación 1, es un aspecto importante de la invención ya que genera en 3 una solución salina progresivamente más concentrada, lo que hace que funcione como un cristizador. Pero, simultáneamente, la conexión de 3 con 1 a través del sistema de osmosis constituye un circuito retroalimentado. El
20 tanque 3 realiza dos funciones en el reactor: (A) posibilita la disolución continuada del mineral en 1 en condiciones alejadas del equilibrio (disolución continua con agua desionizada) y (B) permite obtener una salmuera progresivamente más concentrada, funcionando como un "cristizador" de las fases minerales secundarias generadas durante la disolución en 1 y 2.
- 25 12. Un dispositivo, según la reivindicación 1, que tiene dos bucles o circuitos menores de retroalimentación. El primero de ellos permite determinar la velocidad disolución a diferentes salinidades (vía recirculación entre 1 y 2). El segundo bucle conecta la salmuera de osmosis cíclicamente con 3, induciendo el aumento continuado de la concentración hasta provocar cristalización.

Figura 1.





- ②① N.º solicitud: 202200055
②② Fecha de presentación de la solicitud: 15.07.2022
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2018180581 A1 (KHUSID BORIS et al.) 28/06/2018, párrafos [0013 - 0084];	1,3-7
A		2, 8-10,12
A	WO 2009155539 A2 (1446881 ALBERTA LTD et al.) 23/12/2009, párrafos [0016 - 0148];	1-10, 12
A	CN 209368040U U (CHINA COAL XIAN DESIGN ENG CO LTD et al.) 10/09/2019, Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de EPOQUE	1-10, 12
A	US 2021269321 A1 (PAPOUCHADO LUCIEN M et al.) 02/09/2021, todo el documento	1-10, 12
A	CN 112919717 A (GUONENG LANGXINMING ENVIRONMENTAL PROTECTION TECH CO LTD) 08/06/2021, Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de EPOQUE	1-10,12
Categoría de los documentos citados X: de particular relevancia Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría A: refleja el estado de la técnica O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud		
El presente informe ha sido realizado ☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:		
Fecha de realización del informe 24.01.2023	Examinador C. Galdeano Villegas	Página 1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01D3/16 (2006.01)
B01D61/08 (2006.01)
C02F1/44 (2023.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01D, B01D, C02F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC