

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 993 783**

21 Número de solicitud: 202330547

51 Int. Cl.:

C02F 1/461 (2013.01)
C02F 1/467 (2013.01)
C02F 9/00 (2013.01)
C02F 1/42 (2013.01)
C02F 1/44 (2013.01)
C02F 101/16 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

29.06.2023

43 Fecha de publicación de la solicitud:

09.01.2025

71 Solicitantes:

UNIVERSITAT D'ALACANT / UNIVERSIDAD DE ALICANTE (45.00%)
Carretera Alicante-San Vicente s/n
03690 Sant Vicent del Raspeig (Alicante) ES;
UNIVERSITAT DE VALÈNCIA (45.00%) y
AGUAS DE VALENCIA S.A. (10.00%)

72 Inventor/es:

MONTIEL LEGUEY, Vicente;
EXPÓSITO RODRÍGUEZ, Eduardo;
SÁEZ FERNÁNDEZ, Alfonso;
CAMPÍNS FALCÓ, Pilar;
MOLINS LEGUA, Carmen;
CARRERO FERRER, Iván y
SANCHÍS CARBONELL, Francisco Javier

74 Agente/Representante:

PADIMA TEAM, S.L.P.

54 Título: **Procedimiento para la recuperación de agua y eliminación de iones nitrato en corrientes acuosas salinas y equipo para llevar a cabo dicho procedimiento**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un procedimiento y al correspondiente equipo para la recuperación de agua y eliminación de iones nitrato en corrientes acuosas basado en la desnitrificación mediante reducción electroquímica. El procedimiento permite transformar los iones nitrato en N_2 gas y recuperar la mayor parte del agua tratada como agua de baja mineralización, lo que contribuye a minimizar el impacto ambiental asociado al vertido de aguas residuales generadas. Ventajosamente, la invención permite transformar algunos de los iones presentes en el agua tratada en sales insolubles valorizables, mientras que otros iones se manejan como disoluciones concentradas útiles en etapas que conforman el procedimiento. También posibilita el aprovechamiento de la mezcla gaseosa obtenida en una de las etapas para alimentar una pila de combustible, permitiendo una disminución del coste energético y contribuyendo a minimizar el uso de energías fósiles en el proceso.

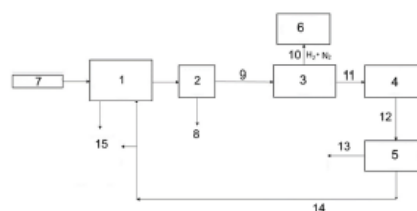


FIG. 1

DESCRIPCIÓN**PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACIÓN DE AGUA Y ELIMINACIÓN DE
IONES NITRATO EN CORRIENTES ACUOSAS SALINAS Y EQUIPO PARA
LLEVAR A CABO DICHO PROCEDIMIENTO**

5

CAMPO DE LA INVENCION

10

La presente invención se enmarca en el campo de la remediación ambiental, más específicamente, en el tratamiento de aguas con una elevada concentración salina y contaminadas con iones nitrato (NO_3^-), permitiendo adicionalmente la valorización de los subproductos generados en las distintas etapas del procedimiento de la invención.

15

La invención que se preconiza se refiere, en una formulación específica, a un procedimiento de varias etapas y al equipo para llevar a cabo dicho procedimiento, preferentemente de aplicación en el tratamiento de las aguas de rechazo de plantas de desalación de Electrodialisis Reversible (EDR), la cuales presentan un alto contenido en aniones nitrato (NO_3^-). Ventajosamente, la invención propuesta consigue la eliminación completa de los aniones nitrato en forma fundamentalmente de nitrógeno gaseoso N_2 , así como el aprovechamiento del agua y la valorización del resto de componentes salinos para conseguir un proceso global cercano al vertido cero.

20

25

La etapa central del procedimiento es la Reducción Electroquímica directa de iones nitrato (REN), contemplándose además una serie de etapas de pre- y post- acondicionamiento del agua de rechazo a tratar, con las que se consigue: minimizar el consumo eléctrico de la etapa de electro-reducción (REN), aumentar la cantidad de agua recuperada, conseguir una transformación casi completa de los NO_3^- en N_2 (con cantidades mínimas de otros productos como NH_4^+ o NO_2^-) y valorizar el H_2 generado como subproducto durante la reducción electroquímica de NO_3^- . Adicionalmente, se posibilita la recuperación de sales insolubles de calcio y magnesio y disoluciones salinas para la regeneración de las distintas resinas que participan en el procedimiento.

30

ANTECEDENTES

La contaminación de las aguas subterráneas se está convirtiendo en un importante problema a nivel global. Una de las principales causas de la contaminación de las aguas subterráneas es la presencia de altos contenidos de nitrato en los acuíferos [R.F. Spalding, M.E. Exner, "Occurrence of Nitrate in Groundwater - A Review, *Journal of Environment Quality*", 22 (1993) 392–402.; I. Karlović, K. Posavec, O. Larva, T. Marković, "Numerical groundwater flow and nitrate transport assessment in alluvial aquifer of Varaždin región", NW Croatia, *J. Hydrol. Reg. Stud.* 41 (2022) 101084]. El origen de esta contaminación se debe en la mayoría de los casos a actividades antrópicas, fundamentalmente el uso de fertilizantes [P.N. Vinod, P.N. Chandramouli, M. Koch, "Estimation of Nitrate Leaching in Groundwater in an Agriculturally Used Area in the State Karnataka, India, Using Existing Model and GIS", *Aquatic Procedia*, 4 (2015) 1047–1053; F. Beeckman, H. Motte, T. Beeckman, "Nitrification in agricultural soils: impact, actors and mitigation", *Curr. Opin. Bio-technol.* 50 (2018) 166–173] y residuos de la ganadería intensiva [P.K. Sahoo, K. Kim, M.A. Powell, "Managing Groundwater Nitrate Contamination from Livestock Farms: Implication for Nitrate Management Guidelines", *Current Pollution Reports*, 2 (2016) 178–187]. El aumento de la concentración de nitratos en aguas superficiales y subterráneas conlleva impactos negativos para el medio ambiente y la salud humana [N.S. Bryan, J. Loscalzo, "Nitrite and Nitrate in Human Health and Disease", Humana Press, Cham, 2017; Internation Agency for Research on Cancer (IARC), World health organization international agency for research on cancer, "Iarc Monogr. Eval. Carcinog. Risks To Humans". 94 (2010) 1–464; R. Picetti, M. Deeney, S. Pastorino, M.R. Miller, A. Shah, D.A. Leon, A.D. Dangour, R. Green, "Nitrate and nitrite contamination in drinking water and cancer risk: A systematic review with meta-analysis", *Environ. Res.* 210 (2022) 112988]. El nitrato puede significar un riesgo para la salud de los humanos ya que puede desencadenar casos de metahemoglobinemia (hemoglobina incapaz de transportar oxígeno), cáncer, así como problemas de tiroides.

Por estas razones, diferentes legislaciones limitan la concentración de nitrato en el agua potable. Por ejemplo, The Nitrate Directive (EC, 1991) es la legislación europea que establece una concentración máxima de 50 mg L⁻¹ para el nitrato [European Union (EU) Nitrates Directive (1991), European Commision]. Otras directivas son: 2015/1787/EU, 2006/118/EC y 2013/39/EC. La Organización Mundial de la Salud (OMS) también recomienda un nivel máximo de contaminante (MCL) de 50 mg L⁻¹ de nitrato en el agua potable [World Health Organization (WHO), Nitrate and Nitrite in Drinking-water. Background document for

development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2003].

Como consecuencia del problema generado por la presencia de nitratos en aguas ha habido un creciente interés por el desarrollo de tecnologías eficientes de desnitrificación. Existen dos enfoques disponibles en el campo de la desnitrificación de aguas residuales: técnicas de separación y técnicas de transformación.

Actualmente, los procesos basados en técnicas de separación son los métodos más extendidos para la eliminación de nitratos en las aguas subterráneas para obtener agua apta para el consumo humano. Estos se basan en el desplazamiento de los nitratos de la corriente contaminada para ser concentrados en una corriente auxiliar de desecho. Las técnicas más utilizadas son las tecnologías de desalación por membranas (ósmosis inversa y electrodialisis) y las resinas de intercambio aniónico. Como se ha mencionado, el principal inconveniente que comparten todas estas tecnologías conocidas es la creación de corrientes de aguas residuales secundarias que contienen nitratos en gran concentración y que deben gestionarse posteriormente.

Las técnicas de transformación se basan en la destrucción del nitrato por su conversión química en otros compuestos. Dentro de este grupo existen dos enfoques diferentes: eliminación biológica y desnitrificación (electro)catalítica. La eliminación biológica utiliza bacterias para llevar a cabo el proceso de desnitrificación. Por otro lado, los procesos (electro)catalíticos como la catálisis heterogénea y la reducción electrocatalítica utilizan un agente reductor (reactivo químico o electrones) en combinación con un (electro)catalizador para reducir los iones nitrato.

Las principales limitaciones de la tecnología de desnitrificación biológica son su incapacidad de tratar flujos de residuos concentrados de nitratos, la formación de lodos y el riesgo de contaminación bacteriana patógena en el agua potable.

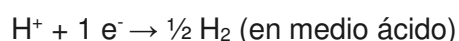
Idealmente, la desnitrificación electroquímica puede eludir las limitaciones de las otras técnicas comentadas (tecnologías de separación y desnitrificación biológica). Esta consiste en llevar a cabo la reducción electroquímica del ion directamente sobre el cátodo de una celda electrolítica. Sin embargo, debido a la compleja química del nitrato, el proceso puede dar lugar a un gran abanico de productos: NO_2^- , NH_3 , NO , NO_2 , N_2O , N_2H_4 , NH_2OH y N_2 , siendo el nitrógeno gas (N_2) el único de interés al ser inocuo. La acumulación de cualquiera de los

demás productos ha de ser evitada ya que su toxicidad es incluso mayor que la del nitrato, lo que agravaría el problema inicial. La semirreacción de reducción de nitrato (NO_3^-) a nitrógeno gas (N_2) es la siguiente:



La selectividad del proceso hacia el nitrógeno gas depende de muchos factores como el diseño de la celda electrolítica, el modo de trabajo o la composición específica del agua a tratar, pero la variable más importante es el material catódico que actuará como electrocatalizador (Duca and Koper, 2012). La solicitud internacional de patente WO2020128121A1 con título ‘Procedimiento para la reducción electroquímica de nitratos en agua mediante combinaciones de Bi y Sn’, que reivindica la prioridad de la solicitud de patente ES2713374A1, describe un procedimiento para la eliminación electroquímica de nitratos en aguas contaminadas, utilizando un cátodo compuesto por una aleación de bismuto y estaño sobre la que el ion nitrato se reduce de forma mayoritaria a nitrógeno gas.

Desde el punto de vista de la eficiencia energética del proceso de reducción electroquímica de nitratos (REN), al tener lugar la reducción de los nitratos en medio acuoso siempre competirá (en mayor o menor extensión dependiendo de las condiciones experimentales), con la reducción del disolvente para generar H_2



25 consumiendo parte de la corriente eléctrica aplicada al reactor electroquímico y constituyendo la principal ineficiencia energética del proceso de reducción de NO_3^- .

Así, en el citado documento de patente WO2020128121A1 se divulga un procedimiento para la reducción electroquímica de nitratos con una elevada selectividad en la reducción de NO_3^- a N_2 . Sin embargo, este procedimiento presenta una serie de limitaciones comunes de los procesos de electro-reducción de NO_3^- para su implantación industrial, que incluyen:

- incapacidad de tratar aguas con una dureza elevada, como las que presentan el tipo de aguas objeto de esta aplicación (220-320 °F)
- eficiencias energéticas y capacidad de tratamiento moderadas a concentraciones

bajas de NO_3^- (inferiores a 500 ppm)

- la gestión de las pequeñas cantidades de NH_3 generadas como subproducto de la reducción de NO_3^- .

5 Así, en la presente invención se ofrece un sistema global de tratamiento de las aguas de rechazo de plantas de Electrodialisis Reversa (EDR), las cuales presentan altos contenidos en iones NO_3^- , que resuelve o minimiza los inconvenientes descritos anteriormente permitiendo disponer de un proceso viable y efectivo. Para ello, el procedimiento de la invención se basa en un proceso REN y cuenta con una serie de etapas de pre- y post-
10 tratamiento encaminadas a dar solución a las limitaciones prácticas de los procesos REN mencionados en el párrafo anterior y valorizar el resto del contenido salino presente en el agua tratada del proceso.

La disposición de un sensor de amoníaco, preferentemente un sensor sólido colorimétrico de
15 amoníaco como el divulgado en la patente ES2619356B1 'Dispositivo pasivo para la detección y/o determinación in situ de amoníaco en gases' y en la patente europea EP3001184 'Sensor colorimétrico pasivo para la detección y/o determinación de amonio, amoníaco o aminas alifáticas en gases, método de fabricación y uso', cuya prioridad corresponde a la solicitud de patente ES2519891, garantiza el control de la liberación de amoníaco.

20 Por último, para minimizar el efecto negativo de la reacción de reducción del disolvente (agua) en la eficiencia energética del proceso, la etapa electroquímica de reducción de iones NO_3^- se ha diseñado para permitir la valorización energética del H_2 generado.

25 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Los estudios realizados hasta el momento sobre la reducción electroquímica como técnica de eliminación de NO_3^- en aguas contaminadas de distinta naturaleza abordan el tratamiento de las aguas desde una perspectiva individualizada de esta tecnología; siendo incapaces de
30 solucionar una serie de problemas de índole práctica inherentes a su aplicación sobre aguas reales a una escala industrial. En este momento no existen precedentes de sistemas de tratamiento basados en la reducción electroquímica integrados en un sistema global con una serie de etapas de pre- y post-acondicionamiento de la corriente de agua a tratar aplicados a aguas reales. El procedimiento y equipo propuesto en la presente invención resultan
35 especialmente ventajosos para el tratamiento de aguas procedentes del rechazo de plantas

de desalación por electrodiálisis reversa (EDR) contaminadas con nitratos, siendo de aplicación no obstante a cualquier corriente con una elevada concentración de nitratos.

La composición de las aguas de rechazo de una planta EDR puede variar en función de las características del agua de entrada y de las condiciones de operación de la planta. Sin embargo, de forma general se caracterizan por un pH aproximadamente neutro (6,8-7,3) y una conductividad en el intervalo de 3,2 a 4,7 mScm⁻¹. Asimismo, presentan elevados valores de dureza, entre 220 a 320 °F (concentraciones de Ca²⁺ y Mg²⁺ superiores a 750 ppm y 250 ppm), concentraciones de nitrato en el rango de 320 a 460 ppm y sulfatos, cloruros y bicarbonatos fundamentalmente sódicos hasta los 2-3 g/l.

La inclusión, orden y particularidades de operación de las etapas de pre- y postratamiento de las aguas de rechazo y concentrado que constituyen la presente invención responden a las características del proceso REN de la siguiente forma.

De acuerdo con la esencia de la invención, el procedimiento reivindicado comprende las siguientes etapas:

- Reducción de la dureza de la corriente acuosa salina a tratar, tal como el rechazo de un proceso EDR, mediante un intercambio iónico en un intercambiador catiónico-Na⁺, obteniéndose un ablandamiento de, al menos, un 98% de la concentración inicial de iones calcio y magnesio presentes en la corriente acuosa salina a tratar.
- A continuación, la corriente de salida de la etapa de ablandamiento se somete a una etapa de ósmosis para la concentración del contenido de iones nitrato de la corriente de salida del intercambiador catiónico mediante ósmosis inversa de doble etapa con una recirculación del flujo de salida concentrado de al menos el 75%, generándose una corriente de permeado con una concentración de sólidos totales disueltos (TDS) inferior a 500 mg/L y una corriente de concentrado con una concentración de iones nitrato, de, al menos, 1000 ppm. Preferentemente, la etapa de ósmosis presenta un pretratamiento de microfiltración de 5µm, con dosificación de antiincrustante y ácido y un bombeo de alta presión. Ventajosamente, esta etapa de concentración por ósmosis permite alimentar la etapa REN posterior con una corriente con un elevado contenido de iones NO₃⁻. De manera ventajosa igualmente, la corriente de permeado generada en la ósmosis puede ser aprovechada para alimentar el proceso EDR o cualquier otro

proceso mediante el que se haya generado la corriente acuosa salina a tratar.

- 5 – Ajuste del pH, entre valores de 8 y 13, de la corriente de concentrado generada en la etapa de ósmosis anterior y alimentación como corriente de catolito en un reactor electroquímico provisto de un cátodo formado por una combinación de bismuto y estaño.
- 10 – Reducción electroquímica en el cátodo de los iones nitrato contenidos en el catolito del reactor electroquímico que son convertidos en N_2 gas en un porcentaje de, al menos, el 60%, y reducción del disolvente acuoso generando H_2 gas, obteniéndose, por un lado, una corriente gaseosa de salida con N_2 , al menos, un 97% de H_2 y otros gases; y por otro lado, una corriente acuosa de salida con un porcentaje máximo de iones amonio del 40% respecto al contenido inicial de iones nitrato y un contenido de iones
- 15 nitrato y nitrito por debajo de 50 y 5 ppm, respectivamente.
- Chequeo de los niveles de amoníaco/ amonio en las corrientes gaseosa y acuosa de salida de la reducción electroquímica.
- 20 – Adición de hipoclorito sódico en la corriente acuosa de salida de la reducción electroquímica para la oxidación de amonio NH_4^+ y nitrito a N_2 y NO_3^- , respectivamente, de forma que el contenido en nitrato del agua de salida de esta etapa es menor de 50 ppm y el contenido de amonio NH_4^+ es menor de 5ppm,
- 25 – Chequeo de los niveles de amoniaco/amonio en la corriente de salida de la etapa de oxidación.
- Desmineralización de la corriente de salida de la etapa de oxidación mediante dos etapas de intercambio iónico, un intercambiador catiónico- H^+ con resinas Na^+ y un
- 30 intercambiador iónico- OH^- con resinas Cl^- .
- Activación de las resinas de intercambio catiónico- Na^+ de la etapa anterior con HCl y obtención de disoluciones concentradas en Ca y Mg y activación de las resinas de intercambio aniónico- Cl^- con NaOH obteniendo disoluciones salinas enriquecidas en
- 35 Na^+ y Cl^- .
- Regeneración de la resina empleada en la etapa de reducción de la dureza de la

corriente acuosa salina mediante el uso de las disoluciones enriquecidas en Na^+ y Cl^- y recuperación de sales insolubles de Ca y Mg.

- Purificación del subproducto gaseoso obtenido en la reducción electroquímica mediante la eliminación de trazas de amoníaco empleando una trampa con disolución captadora de amoníaco.
- Chequeo de los niveles de amoníaco en la corriente de salida de la etapa de purificación.
- Secado y desoxigenación de la corriente obtenida en la etapa anterior para obtener una corriente de hidrógeno.
- Acondicionamiento y almacenamiento de la corriente obtenida en la etapa anterior.
- Recuperación de energía a partir de la corriente de hidrógeno de la etapa anterior mediante una pila de combustible para la generación de energía eléctrica.

Con relación a la etapa esencial del procedimiento descrito, la reducción electroquímica de NO_3^- se produce en el cátodo del reactor electroquímico donde tiene lugar un aporte de electrones del electrodo a la especie a reducir. Dependiendo del número de electrones intercambiados la reacción dará lugar a una variedad de productos de reducción: NO_2^- , NH_3 , NO , NO_2 , N_2O , N_2H_4 , NH_2OH y N_2 . Para todos los cátodos posibles a emplear en este proceso e independientemente del producto de reacción formado, la reducción de NO_3^- siempre conlleva un aumento del pH de la disolución en las proximidades del cátodo (la semirreacción consume un H^+ por cada electrón transferido desde el cátodo).

Por otra parte, destacar que, en la etapa de reducción electroquímica, hay que considerar que además de la reacción de interés REN sobre el cátodo tiene lugar simultáneamente la reducción del disolvente para formar H_2 . Esta reacción también consume un H^+ por cada electrón transferido.

Otro aspecto que cabe considerar en el proceso REN es que preferentemente, se empleará un reactor electroquímico con los compartimentos anódico y catódico separados (bien por una membrana selectiva a iones o un separador poroso no selectivo). La razón es que, independientemente del material catódico empleado, la reducción del ion NO_3^- siempre se produce en varias etapas que involucran el intercambio de un único electrón en cada una de

ellas. Esto origina la aparición de intermedios de reacción en el seno de la disolución que van a seguir siendo reducidos. El más importante de estos intermedios es el ion nitrito NO_2^- . En el caso de utilizar un reactor electroquímico sin separación de compartimentos el ion NO_2^- generado puede alcanzar el ánodo volviendo a oxidarse de nuevo a NO_3^- y originando una
 5 disminución de la eficiencia del proceso.

Como se ha indicado anteriormente, las corrientes acuosas salinas de rechazo a tratar presentan una elevada concentración de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} . En las condiciones de operación del proceso REN, donde se genera un entorno fuertemente básico en las proximidades del
 10 cátodo, estos iones precipitarán fundamentalmente en forma de hidróxidos y carbonatos altamente insolubles. Los precipitados formados suponen un problema de extrema gravedad que hay que solucionar si se quiere lograr una aplicación viable del proceso. Los precipitados se depositan sobre todos los elementos del sistema. Sin embargo, el problema es crítico en el reactor electroquímico por el bloqueo de la superficie del cátodo y los poros del separador,
 15 ya que ambos elementos quedan inutilizados de forma rápida e irreversible (como se ha comentado el mayor aumento de pH se produce en la superficie del cátodo).

Para lidiar con este problema la presente invención incorpora la etapa inicial de reducción de la dureza o ablandamiento de la corriente acuosa salina descrita mediante intercambio iónico.

El ablandamiento del agua que se consigue es de alrededor de un 98 % de la concentración inicial en iones calcio y magnesio en la corriente acuosa salina a tratar, a través de un prototipo de lecho completo de un intercambiador catiónico- Na^+ que trabaja en continuo y permite remediar el volumen indicado en la ecuación 1, expresando la capacidad de retención de la
 20 resina respecto al Ca, en un ciclo:

$$\text{Eq 1.} \quad \text{Volumen tratado (L)} = \frac{\frac{44 \text{ mg Ca}}{1 \text{ g resina}} \cdot \text{g resina}}{\frac{750 \text{ mg Ca}}{1 \text{ L agua rechazo}}}$$

Asimismo, se plantea la regeneración de la resina para sucesivos ciclos con NaCl al 10 % (3
 30 L por kg de resina y 1,5 de agua de permeado de ósmosis inversa para lavado). El concentrado que se obtiene en cada ciclo de regeneración, seleccionando el volumen correspondiente a la eliminación de Ca y Mg, se utiliza para recuperar sales o hidróxidos de calcio y magnesio y la disolución resultante con alto contenido en sodio se reutilizará junto con la sobrante del proceso de regeneración para nuevas regeneraciones de esta misma resina. También es de

utilidad la mezcla concentrada resultante de la activación/regeneración de las resinas de desmineralización que se realiza a la salida del proceso REN. Particularmente los carbonatos, sulfatos o hidróxidos de calcio/magnesio tiene usos comerciales en agricultura, ganadería, construcción.

5

Tras el ablandamiento, la siguiente etapa del procedimiento es el aumento en la concentración de iones NO_3^- . La concentración de iones nitrato en la corriente acuosa salina a tratar, preferentemente procedente de un proceso EDR, es relativamente baja para los requerimientos habituales en un proceso electroquímico. Esto implica un transporte limitado de iones NO_3^- a la superficie del cátodo y un aumento de la extensión en que tiene lugar la reacción paralela de formación de H_2 . Este fenómeno origina una disminución de la eficiencia en el procedimiento, junto con un mayor consumo energético y una menor capacidad de tratamiento lo que hace inviable el proceso electroquímico desde un punto de vista energético y económico.

10

Para evitar estos inconvenientes, en la presente invención se aprovecha la corriente salina libre de dureza procedente de la etapa de reducción de la dureza para intercalar un sistema de ósmosis inversa previo a la etapa REN.

15

El sistema de osmosis inversa consta de una doble etapa con elevada recirculación del concentrado (en torno al 75%), generando un flujo osmotizado con una concentración en sólidos disueltos totales (TDS) inferior a 500 mg/L y un flujo concentrado con elevados niveles de iones nitrato superiores a 1000 ppm. El sistema de ósmosis presenta opcionalmente una microfiltración de 5 μm , un bombeo de alta presión para permitir el paso del flujo por las membranas, dosificación de antiincrustante y ácido que permita trabajar con altas concentraciones de iones, además de un sistema de desplazamiento del concentrado de las membranas con agua de permeado para evitar incrustaciones.

20

El proceso de osmosis inversa permite recuperar un porcentaje elevado del agua desmineralizada contenida en la corriente salina (se estima en torno al 75%). El propósito principal es alcanzar un contenido de iones nitrato que supere las 1000 ppm, preferentemente 1500 ppm, en el agua de concentrado de esta etapa. De esta forma se recupera la mayor parte del agua y se consigue un menor volumen de corriente salina que puede ser tratado en mejores condiciones en la posterior etapa electroquímica.

25

30

En las etapas de pre-tratamiento previas a la etapa REN se genera por tanto una disolución salina de baja dureza con una elevada concentración de iones NO_3^- que tiene importantes ventajas para su tratamiento electroquímico:

- 5 – La baja dureza permite abordar el tratamiento electroquímico efectivo del agua de concentrado ya que, como se comentó, en la práctica es inviable llevar a cabo el proceso REN en un sistema electroquímico por la precipitación de compuestos de calcio y magnesio sobre cátodo, separador y resto de elementos del sistema electroquímico.
- 10 – El aumento de la concentración de NO_3^- permite emplear mayores densidades de corriente de trabajo y obtener una mayor eficiencia del proceso de electro-reducción. Esto se traduce en una disminución significativa del consumo energético y del tiempo de tratamiento, así como en la disminución de los costes de inversión al disminuir el área de electrodo necesaria para llevar a cabo el tratamiento.
- 15 – La mayor conductividad de la disolución de concentrado procedente de la ósmosis inversa disminuye el voltaje de trabajo del reactor electroquímico y por tanto el consumo eléctrico. Respecto del menor volumen del agua de concentrado generada repercute asimismo en disminuir los costes de inversión al requerirse un sistema electroquímico más reducido.

20

El tratamiento electroquímico de desnitrificación empleado (REN) ha sido previamente descrito en las patentes ES2713374 y WO2020128121, basado en la utilización de cátodos de Bi/Sn en un reactor con separación de compartimentos. En la presente invención se propone una modificación sobre dicho proceso basada en la recogida y almacenamiento de la corriente de H_2 generado sobre el cátodo durante la reacción paralela de reducción de H_2O . Dado que el H_2 se genera simultáneamente al proceso REN su recogida debe realizarse de forma simultánea a la destrucción de iones nitrato. Esto implica una modificación del equipamiento experimental de la etapa electroquímica de forma que el H_2 generado pueda separarse, purificarse y almacenarse en condiciones apropiadas para su posterior utilización en la generación de energía eléctrica.

30

Hay que indicar que el procedimiento de la invención es viable cuando el sistema electroquímico funciona tanto en modo de operación continuo en un solo paso como discontinuo en lotes. Por otra parte, el reactor electroquímico debe tener los compartimentos separados para evitar mezclas explosivas entre el H_2 catódico y el O_2 generado sobre el

35

ánodo.

La reutilización del subproducto H_2 producido en el proceso electroquímico REN se plantea como una etapa posterior al proceso REN ya que la corriente de gas obtenida en el proceso catódico es fundamentalmente H_2 gas. De hecho, se ha observado que el contenido en gas de esta corriente en una formulación típica del proceso REN alcanza valores superiores al 97% mientras que el resto de los gases presentes son N_2 (que proviene de la transformación de los iones NO_3^-), O_2 (proviene del paso del O_2 generado en el proceso anódico y que atraviesa la membrana de intercambio iónico), H_2O vapor (en equilibrio con la disolución tratada en el proceso REN) y trazas de NH_3 (provienen de la sobre-reducción de los iones NO_3^-). Esta mezcla de gases N_2 , O_2 , H_2O vapor y trazas de NH_3 no superan el 3% del contenido total de la mezcla gaseosa generada en la rama catódica del proceso REN. La reutilización de esta corriente gaseosa plantea la secuencia de las siguientes etapas para su aprovechamiento energético:

1) Purificación del subproducto gaseoso obtenido en la reducción electroquímica mediante la eliminación de las trazas de amoníaco con una trampa con una disolución captadora de amoníaco como principal subproducto de la eliminación de nitratos del proceso REN. Para el chequeo de la eliminación del contenido de NH_3 en la corriente gaseosa se emplea preferentemente el sensor pasivo sólido colorimétrico de amoníaco descrito en las patentes ES2519891B1, ES259891B2, EP3001184B1.

2) Secado y desoxigenación mediante un proceso de eliminación del H_2O vapor y del O_2 presente en la corriente de hidrógeno producido. El vapor de agua está presente en la corriente de hidrógeno por el equilibrio en fase vapor por generarse el hidrógeno en fase acuosa y el oxígeno, presente en porcentajes muy bajos, se debe al trasvase de éste procedente del proceso anódico a través de la membrana que separa el compartimento catódico del anódico.

3) Acondicionamiento del hidrógeno para su almacenamiento según las tecnologías presentes en el mercado.

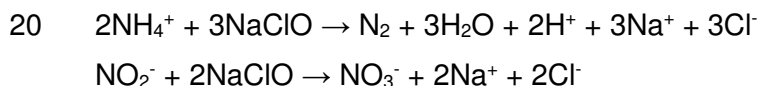
4) Recuperación de energía a partir de la corriente de hidrógeno con la utilización de una pila de combustible o cualquier otra tecnología en el mercado que tenga el vector hidrógeno como vector energético.

La ventaja inmediata del almacenamiento de la corriente de gas hidrógeno generado en la etapa electroquímica para su alimentación en una pila de combustible (aire/H₂) es obtener energía eléctrica que minimice el gasto eléctrico de la etapa electroquímica.

- 5 Por otro lado, el tratamiento electroquímico de desnitrificación basado en la utilización de cátodos de Bi/Sn consigue una eliminación casi total de los nitratos y una elevada selectividad hacia la generación de nitrógeno gas (mayor del 50% y pudiendo alcanzar el 90% según las condiciones experimentales). Los principales subproductos de reacción son amonio y nitrito (este último en menor medida), ambos considerablemente más tóxicos y con unas
- 10 concentraciones máximas de vertido más exigentes que el caso del nitrato.

Este es un problema común a todos los procesos REN, independientemente del cátodo, reactor electroquímico o condiciones experimentales de trabajo, problema que el procedimiento de la presente invención resuelve con la inclusión de una etapa de tratamiento

15 del agua proveniente de la etapa de desnitrificación electroquímica mediante la adición de hipoclorito sódico para la eliminación del contenido en amonio y nitrito mediante su oxidación a N₂ y NO₃⁻ respectivamente; considerando también el proceso de nitrificación del amonio a nitrato teniendo como intermedio la formación de nitrito, según las siguientes reacciones:



En este proceso se añade la dosificación determinada del oxidante establecido para la eliminación del amonio/amoniaco. Para ello será necesario determinar la concentración de

25 iones amonio en la corriente que proviene de la etapa de reducción electroquímica REN, lo que se llevará preferentemente mediante el uso de un sensor sólido pasivo colorimétrico de amoniaco como el divulgado en las patentes ES2519891B1, ES259891B2, EP3001184B1. Al final de esta etapa de oxidación, el contenido en nitratos del agua tratada no superará las 50 ppm y el contenido en NH₄⁺ será inferior a 5 ppm; para el seguimiento de la eliminación del

30 contenido de NH₄⁺ en la corriente acuosa se empleará de forma preferente el sensor colorimétrico indicado anteriormente.

El agua tratada que ha sufrido el proceso de desnitrificación REN y la posterior eliminación del contenido en iones NH₄⁺, contendrá aniones y cationes que estaban presentes en el agua

35 de concentrado y que no han sido tratados por el proceso REN. Con objeto de alcanzar un

procedimiento con descarga 'cero' al medio ambiente, el procedimiento de la invención incluye una etapa de valorización de este contenido iónico (postratamiento de desmineralización).

Este proceso de postratamiento de desmineralización del agua procedente de la celda electroquímica de desnitrificación (REN) y de la posterior oxidación con NaClO, incluye dos etapas de intercambio iónico con dos prototipos de lecho completo uno conteniendo un intercambiador catiónico-H⁺ y el otro un intercambiador iónico-OH⁻. El volumen tratado se estima a partir de la ecuación 2 para la primera etapa y la ecuación 3 para la segunda:

$$\text{Eq 2} \quad \text{Volumen tratado (L)} = \frac{\frac{50 \text{ mg Na}}{1 \text{ g resina}} \cdot \text{g resina}}{\frac{7403 \text{ mg Na}}{1 \text{ L agua rechazo}}}$$

$$\text{Eq 3} \quad \text{Volumen tratado (L)} = \frac{\frac{49 \text{ mg Cl}}{1 \text{ g resina}} \cdot \text{g resina}}{\frac{7340 \text{ mg Cl}}{1 \text{ L agua rechazo}}}$$

La desmineralización emplea alrededor de 150 g de cada una de las resinas por litro de agua a tratar, y consigue disminuir alrededor del 97 % de ion sodio y del 99 % de cloruro, el contenido en Ca es inferior a 10 ppm, el pH y la conductividad están alrededor de 11,8 y 2,5 mS/cm en el agua desmineralizada. Esta agua se puede mezclar con el permeado de la ósmosis inversa para enviarlo como agua de cabecera, de acuerdo con una realización preferente de la invención.

Se plantea la activación y posterior regeneración de las resinas activadas con Na⁺ y Cl⁻ para sucesivos ciclos con HCl al 12 % y NaOH al 12 %. Los residuos que se obtienen con ambas resinas se utilizarán preferentemente para la regeneración de la resina utilizada en el ablandamiento

El procedimiento propuesto implica que la corriente acuosa salina a tratar, la cual presenta un contenido salino (iones nitrato y otros) tal que impide su vertido a cauce público y su reutilización, será sometida a las siguientes etapas:

- 1) Ablandamiento de la corriente acuosa salina (tal como el rechazo de una planta EDR) mediante técnicas de intercambio iónico y obtención de sales de Ca y Mg en los residuos de activación/regeneración.

- 2) Obtención de un agua de alta calidad (permeado) y de un agua con un mayor contenido en iones nitrato (concentrado) mediante ósmosis inversa.
- 3) Eliminación de los iones nitrato presentes en el concentrado que proviene de la etapa anterior, transformándolos fundamentalmente en nitrógeno gas (especie inerte y no tóxica) mediante electro-desnitrificación (REN).
- 4) Transformación de los iones amonio presentes en la disolución tratada en el proceso de electro-desnitrificación en nitrógeno gas por oxidación con hipoclorito sódico.
- 5) Obtención de agua de calidad (agua tratada) en el proceso de postratamiento que emplea resinas iónicas (desmineralización). Esta etapa incluye la regeneración de las resinas iónicas que proporcionará una disolución de NaCl concentrada para ser usada en la regeneración de la resina de ablandamiento.
- 6) Tratamiento y valorización de la corriente gaseosa obtenida en la etapa de reducción electroquímica como una corriente de H_2 adecuada para alimentar una pila de combustible y obtener energía eléctrica.

Por otra parte, el permeado de la etapa de ósmosis y el agua tratada obtenida en la etapa de desmineralización pueden ser mezcladas proporcionando un agua de calidad suficiente para ser empleada en diversas operaciones de la planta que utiliza la técnica EDR para obtener agua potable, y que tiene un problema derivado de la gestión del agua de rechazo de la propia EDR.

Además, el procedimiento reivindicado permite aprovechar la corriente de gas obtenida en el catolito durante el proceso REN de destrucción del nitrato, para alimentar una pila de combustible y de esta forma reducir el gasto eléctrico de las etapas implicadas en el proceso global.

Esta concepción de proceso global planteado permite aprovechar la mayor parte del agua tratada generándose una serie de sales precipitadas de calcio y magnesio que pueden ser valorizadas en el mercado, además de reducir el consumo energético al poder aprovechar la corriente gaseosa que contiene esencialmente gas H_2 como alimentación de una pila de combustible aire/ H_2 .

Finalmente, solo resta indicar que en la presente invención se reivindica igualmente el equipo para la recuperación de agua y eliminación de iones nitrato en corrientes acuosas salinas, conforme al procedimiento descrito, estando dicho equipo integrado preferentemente por los

siguientes componentes:

- un intercambiador catiónico- Na^+ ,
- un equipo de ósmosis de doble etapa,
- 5 – un reactor electroquímico provisto de un cátodo que comprende una combinación de bismuto y estaño
- un sensor para la detección de amoníaco/amonio a la salida del reactor electroquímico,
- un dosificador de hipoclorito para la oxidación en la corriente de salida del reactor electroquímico
- 10 – un sensor para la detección de amoníaco/amonio en la corriente de la salida del reactor electroquímico tras la adición de hipoclorito,
- un intercambiador catiónico- H^+ ,
- un intercambiador aniónico- OH^- ,
- una trampa con disolución captadora de amoníaco,
- 15 – un sensor para la detección de amoníaco a la salida de la trampa de amoníaco,
- un sistema para condensar el agua y eliminar todo el oxígeno de la corriente gaseosa,
- un sistema de almacenamiento de hidrógeno de hidruros, mediante un compresor de hidrógeno,
- una pila de combustible para la generación de energía eléctrica.

20

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Para complementar la descripción que seguidamente se va a realizar y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características del invento, de acuerdo con un ejemplo
25 preferente de realización práctica del mismo, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, unas figuras en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

La Figura 1.- Muestra un esquema del procedimiento de acuerdo con una realización
30 preferente de la invención, en la que la corriente acuosa salina a tratar es el rechazo de una planta EDR.

La Figura 2.- Muestra un esquema de las etapas seguidas para el aprovechamiento del hidrógeno producido como subproducto en la etapa de reducción electroquímica de
35 desnitrificación REN.

La Figura 3.- Muestra una gráfica del comportamiento de distintos materiales de intercambio iónico, tal como las zeolitas y las resinas de intercambio iónico tipo Amberlite®, donde en el eje de abscisas se ha representado el volumen de agua tratada en ml y en el eje de ordenadas el % de ablandamiento, correspondiendo la serie de datos A a la resina tipo Ameberlite® y la serie de datos B a la zeolita, y donde se emplearon 0.3 g de Amberlite® o zeolita y 30 ml de agua a tratar, recogándose alícuotas de 5 ml.

EXPOSICIÓN DETALLADA DE MODOS DE REALIZACIÓN

La figura 1 muestra un esquema del procedimiento de acuerdo con una realización preferente de la invención, donde se incluyen todas las etapas de pre- y postratamiento de la corriente acuosa salina a tratar y el concentrado respecto del proceso REN.

Así, el procedimiento ilustrado en las figuras 1 y 2 comprende las etapas de:

- Reducción de la dureza (1) de la corriente acuosa salina (7) en un intercambiador catiónico- Na^+ , obteniéndose un ablandamiento de, al menos, un 98% de la concentración inicial de iones calcio y magnesio.
- Concentración del contenido de iones nitrato de la corriente de salida del intercambiador catiónico mediante ósmosis inversa (2) de doble etapa con una recirculación del flujo de salida concentrado de al menos el 75%, generándose una corriente de permeado (8) con una concentración de sólidos totales disueltos (TDS) inferior a 500 mg/L y una corriente de concentrado (9) con una concentración de iones nitrato, de, al menos, 1000 ppm.
- Ajuste del pH, entre valores de 8 y 13, de la corriente de concentrado (9) generada en la etapa de ósmosis (2) anterior y alimentación como corriente de catolito en un reactor electroquímico con un cátodo de bismuto y estaño.
- Reducción electroquímica (3) en el cátodo de los iones nitrato contenidos en el catolito del reactor electroquímico a N_2 gas en un porcentaje de, al menos, el 60%. Paralelamente, en el cátodo se produce la reducción del agua generando H_2 gas, por lo que en la reducción electroquímica (3) se obtiene una corriente gaseosa de salida (10) que contiene N_2 , O_2 , vapor de agua, trazas de NH_3 y al menos, un 97% de H_2 ; y una corriente acuosa de salida (11) con un porcentaje máximo de iones amonio del 40% respecto al contenido inicial de iones nitrato, y un contenido de iones nitrato y

nitrito por debajo de 50 y 5 ppm, respectivamente.

- Chequeo de los niveles de amoníaco/ amonio en las corrientes gaseosa y acuosa de salida de la reducción electroquímica (3).
- 5 – Adición de hipoclorito sódico en la corriente acuosa de salida (11) de la reducción electroquímica (3) para la oxidación (4) de amonio (NH_4^+) y nitrito (NO_2^-) a nitrógeno (N_2) e ión nitrato (NO_3^-), respectivamente, de forma que el contenido en nitrato del agua de salida (12) de esta etapa (4) es menor de 50 ppm y el contenido de amonio (NH_4^+) es menor de 5ppm.
- 10 – Chequeo de los niveles de amoniaco/amonio en la corriente de salida (12) de la etapa de oxidación (4).
- Desmineralización (5) de la corriente de salida (12) de la etapa de oxidación (4) mediante dos etapas de intercambio iónico, un intercambiador catiónico- H^+ con resinas Na^+ y un intercambiador iónico- OH^- con resinas Cl^- . El agua desmineralizada (13) puede ser conducida a la cabecera del proceso EDR donde se originó la corriente
- 15 acuosa salina (7) a tratar.
- Activación de las resinas de intercambio catiónico- Na^+ de la etapa (5) anterior con HCl y obtención de disoluciones concentradas en Ca y Mg y activación de las resinas de intercambio aniónico- Cl^- con NaOH obteniendo disoluciones salinas enriquecidas en Na^+ y Cl^- (14).
- 20 – Regeneración de la resina empleada en la etapa de reducción de la dureza (1) de la corriente acuosa salina (7) mediante el uso de las disoluciones enriquecidas en Na^+ y Cl^- (14) y recuperación de sales insolubles de Ca y Mg (15).
- Purificación (6) del subproducto gaseoso obtenido en la reducción electroquímica (3) eliminando las trazas de amoniaco con una trampa con disolución captadora de
- 25 amoniaco.
- Chequeo de los niveles de amoniaco en la corriente de salida de la etapa de purificación (6).
- Secado y desoxigenación (16) de la corriente obtenida en la etapa anterior para obtener una corriente de hidrógeno.
- 30 – Acondicionamiento (17) y almacenamiento (18) de la corriente de hidrógeno obtenida en la etapa anterior de secado y desoxigenación (16).
- Recuperación de energía (19) a partir de la corriente de hidrógeno de la etapa anterior mediante una pila de combustible para la generación de energía eléctrica.

35

En relación a las resinas de intercambio iónico empleadas en las etapas de reducción de la dureza (1) y de desmineralización (5), preferentemente se emplean resinas de tipo 'Amberlite®', ya que ofrecen prestaciones superiores en el procedimiento de la invención respecto a otros tipos de material de intercambio iónico como son las zeolitas.

5

Se estimaron los ablandamientos conseguidos utilizando Amberlite® y Zeolita. Para ello, se llevaron a cabo distintos experimentos con seguimiento en continuo del ablandamiento mediante una bomba peristáltica GILSON Minipuls 3, tubería TYGON LMT-55 modelos SC0021T (Morado-Morado, DI=2,06 mm) y SC0222T (Negro-blanco, DI=3,17 mm) y la columna sigma de longitud 10 cm y 0.7 cm de diámetro que contenía una cantidad de intercambiadores de 0.3 g. Se procesaron 30 mL del agua de rechazo a un caudal de 2 mL/min, se recogieron alícuotas de 5 mL y se determinó la dureza total mediante la valoración de estas alícuotas a pH 10 (ajustado con tampón $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) utilizando EDTA 0.01M y Negro de Eriocromo T (NET) como indicador. La dureza total del agua de rechazo sin tratar expresada en mg CaCO_3/L fue de 2550. El resultado de este experimento se muestra en la figura 3, donde se observa que la resina tipo Amberlite® proporciona mejores resultados que la zeolita. Adicionalmente, la resina Amberlite® mostró un mejor comportamiento de flujo.

Se realizó otra experiencia con cantidades alrededor de 0.5 g de Amberlite® y zeolita para las que se recogieron 20 mL de agua tratada y se analizó la dureza total (tabla 1), obteniéndose también mejores resultados de ablandamiento para Amberlite® 82.4 % frente a 61.8 %.

20

Material	Masa resina (g)	Volumen muestra (mL)	Ablandamiento (%)
Zeolita	0,5088	20	61,6
	0,5267	20	82,0
Amberlite®	0,2878	20	53,4
	0,5124	20	82,8

Tabla 1. Resultado experimento realizado con cantidades variables de material intercambiador de iones para el ablandamiento de 20 ml de agua en columna de 10 x 0.7 cm.

25

De acuerdo con la realización preferente de la invención detallada, se trataron 2000 L de una corriente acuosa salina (7), concretamente una agua proveniente del rechazo de una planta

EDR que presentó una conductividad de 4,00 mS/cm y un pH de 7,0 y cuyas características analíticas principales se muestran en la tabla 2, se sometieron a una etapa de ablandamiento (1) en un sistema de filtración haciendo pasar un caudal de 320 litros/hora durante un tiempo de 6,25 horas por un filtro de 50 litros con resina de Amberlite® IRC120 Na Ion Exchange Resin Gaussian, Gel, Strong Acid Cation Exchange Resin, que se regenera en la dirección del flujo con 10% de NaCl. La corriente tratada presentó una conductividad de 4,27 mS/cm, un pH de 7,5 y una composición como la mostrada en la tabla 3 dónde se puede observar que el nivel de eliminación de los iones calcio y magnesio es superior al 98% en ambos casos.

iones	ppm
Cloruro	593
Sulfato	789
Nitrato	400
Bicarbonato	1050
Calcio	755
Magnesio	240
Sodio	50

Tabla 2. Composición iónica de la corriente acuosa salina (7) rechazo de una EDR.

iones	ppm
Cloruro	605
Sulfato	805
Nitrato	420
Bicarbonato	1068
Calcio	<10
Magnesio	<2
Sodio	1256

Tabla 3. Composición iónica de la corriente de salida de la etapa de reducción de la dureza o ablandamiento (1).

Esta corriente, que presenta un contenido muy bajo de iones calcio y magnesio, se somete a la etapa de ósmosis inversa (2). Para ello, los 2000 litros que provienen de la etapa (1) se sometieron al proceso de ósmosis inversa en un equipo de doble etapa, con adición de ácido

y antiincrustante. En primera etapa con una presión de 10 bar se ha dispuesto una membrana LG BW 4040 ES con recirculación cercana al 89%, y en segunda etapa con una presión de 18 bar una membrana LG BW 4040 R con recirculación entorno del 80%, con el objetivo de incrementar la concentración de nitratos de entorno 420 ppm a 1500 ppm. Esta etapa (2) permite una recuperación de un 75% del agua como permeado (8) de baja conductividad, durante un tiempo total de 8 horas para tratar los 2.000 litros. La etapa (2) proporcionó dos corrientes, una corriente de 1500 litros de permeado (8) (pH=5,4 y 0,2 mS/cm de conductividad específica) cuyas características analíticas se muestran en la tabla 4 y que puede ser redirigida a la cabecera del proceso de electrodiálisis reversa (EDR) que dio origen a la corriente acuosa salina (7) a tratar o, en su caso, utilizarse como agua tratada para consumo. Otra corriente de 500 litros (pH=6,5 y 18,28 mS/cm de conductividad específica), etiquetada como concentrado (9), cuyas características analíticas se muestran en la tabla 5. Como se puede observar la mayor parte del contenido en iones nitrato (>93%) ha quedado en la corriente de concentrado (9).

iones	ppm
Cloruro	52
Sulfato	Sin analizar
Nitrato	23,6
Bicarbonato	214
Calcio	<0,5 (LOD)
Magnesio	<0,5 (LOD)
Sodio	107

(LOD = Límite de detección)

Tabla 4. Composición iónica de la corriente de PERMEADO (8) de la etapa de ósmosis inversa (2)

iones	ppm
Cloruro	2.591
Sulfato	2.134
Nitrato	1.567
Bicarbonato	4.282
Calcio	62
Magnesio	12
Sodio	4.704

Tabla 5. Composición iónica de la corriente de CONCENTRADO (9) de la etapa de ósmosis inversa (2).

- 5 Es esta corriente de concentrado (9) procedente de la etapa (2) la que se somete a la etapa (3) para la destrucción de los iones nitrato mediante el proceso de electro-reducción. Para ello se plantearon dos posibles alternativas para el tratamiento en la etapa (3) REN que se basan en tratar la corriente de concentrado (9) que proviene de la etapa (2): o bien en un modo de operación *batch* (término en inglés para el modo de operación por lotes) (EJEMPLO 1) o bien en un modo de operación en un solo paso (EJEMPLO 2).

EJEMPLO 1

Tratamiento en Modo de Operación *Batch*.

- 15 Se estableció el tamaño del lote a tratar en 50 litros de agua de CONCENTRADO (9) proveniente de la etapa (2). A esos 50 litros se les adicionó 0,32 litros de NaOH 50% para ajustar el pH hasta un valor de 12,8 para llevar a cabo la etapa (3) de forma eficiente. Esta disolución se alimentó como corriente de catolito en un reactor electroquímico tipo filtro prensa cuyas características son: cátodo de Sn-Bi, ánodo DSA O₂, membrana Nafion® 450, área geométrica activa de 3300 cm². La corriente del anolito fue una disolución de ácido sulfúrico 0,06M. El caudal de recirculación de ambas corrientes a través del reactor electroquímico fue de 300 L h⁻¹. Se circuló una corriente de 165 A durante 7horas y 45m. La diferencia de potencial aplicada entre los dos electrodos varió entre los 6,15 voltios y los 5,24 voltios al final del proceso. La temperatura del anolito cambió desde los 20,2°C iniciales hasta los 27,6°C mientras que la del catolito alcanzó los 31.6 °C. Durante el proceso, el catolito, es recirculado al reactor electroquímico, pasando por un depósito provisto de un sistema de desgasificación que permite separar la mezcla gaseosa (10) que será sometida al proceso descrito en la etapa

(6) y un agua tratada (11) que se verá sometida a la etapa (4). Se obtuvieron 50,35 L de un agua tratada cuyas características analíticas más importantes se muestran en la tabla 6.

iones	ppm
Cloruro	2.575
Sulfato	2.120
Nitrato	9
Carbonato	4.255
Nitrito	10
Calcio	<0,5 (LOD)
Magnesio	<0,5 (LOD)
Sodio	7.307
Amonio	128

5 Tabla 6. Composición iónica de la corriente CATOLITO tratada en la etapa REN (E3). Modo batch (LOD = Límite de detección).

10 Usando los datos de las tablas 5 y 6 y los volúmenes de las disoluciones, se puede apreciar que el contenido en nitrato se ha reducido en un porcentaje superior al 99%. Además, la corriente del tratamiento en la etapa (3) contiene nitrito (10 ppm) y amonio (128 ppm) fruto del propio proceso electroquímico. Ello significa que un 69% del nitrógeno presente inicialmente como nitrato ha desaparecido como N_2 y la mayor parte del resto del N que queda en la muestra será transformado en N_2 gas en la etapa (4) de oxidación del amonio remanente
15 presente en el agua tratada en esta etapa (3).

20 En este sentido, a 50,32 L litros (catolito), que provienen de la etapa (3), se le añaden 486 mL de HCl 37% para llevar el pH hasta un valor de 8,5 unidades. A continuación, se añaden 689 mL de NaClO 10%, se agita la corriente de agua y se espera 1 hora. Después de ese tiempo se tienen 51,50 litros cuya composición se muestra en la tabla 7 y corresponde al resultado de la etapa (4).

iones	ppm
Cloruro	7.412
Sulfato	2.072
Nitrato	22
Bicarbonato	4.158
Nitrito	<0,1 (LOD)
Calcio	<0,5 (LOD)
Magnesio	<0,5 (LOD)
Sodio	7.619
Amonio	<0,1 (LOD)

Tabla 7. Composición iónica de la corriente tratada (12) en la etapa de oxidación del ion amonio (4) (LOD = Límite de detección).

5

El concentrado (12) se procesa a través de dos lechos de resinas catiónica/ Na^+ y aniónica/ Cl^- activadas en forma de H^+ y OH^- (5). Para la primera activación se utilizan 6 L de HCl al 12 % por kg de resina y lavado con 2.5 L de agua de permeado de ósmosis inversa. Para la activación de la segunda resina se emplean 7 L de NaOH al 12 % por kg de resina y lavado con 2.5 L de agua de permeado de ósmosis inversa. Los concentrados se recogen y mezclan para su posterior uso en la regeneración de la resina catiónica/ Na^+ utilizada en la etapa de ablandamiento, siendo el pH alrededor de 3 y las concentraciones de sodio y cloruro de alrededor de 32800 ppm y 51200 ppm. En la regeneración se obtiene una disolución de calcio de alta concentración de la que se puede obtener carbonato o hidróxido de Ca y Mg. El composite resultante de la precipitación se emplea para nuevas regeneraciones de la resina.

El concentrado (12) de la etapa (4) se pasa primero por la resina catiónica y después por la aniónica, siendo la composición resultante la que se muestra en la Tabla 8.

iones	ppm
Cloruro	72
Sulfato	7
Nitrato	<1
Sodio	216
Ca	<0,5 (LOD)
pH	11,8

Tabla 8. Composición iónica de la corriente tratada (13) en la etapa de desmineralización (5). (LOD = Límite de detección)

5

EJEMPLO 2

Tratamiento en Modo de Operación en un solo paso.

10

Se estableció el tamaño del lote a tratar en 50 litros de agua de concentrado (9) proveniente de la etapa (2). A esos 50 litros se les adicionó 0,32 litros de NaOH 50% para ajustar el pH hasta un valor de 12,8 para llevar a cabo la etapa (3) de forma eficiente. Esta disolución se alimentó como corriente de catolito en un reactor electroquímico tipo filtro prensa cuyas características son: cátodo de Sn-Bi, ánodo DSA O₂, membrana Nafion® 450, área geométrica activa de 3300 cm². La corriente del anolito fue una disolución de ácido sulfúrico 0,06M. El caudal de recirculación del anolito a través del reactor electroquímico fue de 50 L/h mientras que la corriente CATOLITO se circuló una sola vez a través del reactor con un caudal de circulación de 10 L/h. La corriente catolito, una vez abandona el reactor electroquímico, pasa a un depósito auxiliar provisto de un sistema de desgasificación que permite separar la mezcla gaseosa (10) que será sometida al proceso descrito en la etapa (6) y un agua tratada (11) que se verá sometida a la etapa (4). Durante la etapa (3) en esta modalidad de régimen continuo en un solo paso, se circuló una corriente de 165 A durante 3 horas. La diferencia de potencial aplicada entre los dos electrodos varió entre los 5,47 voltios y los 5,16 voltios al final del proceso. La temperatura del anolito cambió desde los 23,5 °C iniciales hasta los 32,4 °C mientras que la del catolito alcanzó los 28,4 °C. Una vez finalizado el proceso, el catolito recogido en el depósito auxiliar de la planta piloto que contiene el reactor electroquímico se mide su volumen y se analiza. En este sentido, se obtuvieron 50,32 litros de un AGUA tratada

25

cuyas características analíticas más importantes se muestran en la tabla 9.

iones	ppm
Cloruro	2.575
Sulfato	2.120
Nitrato	110
Carbonato	4.255
Nitrito	28
Calcio	<0,5 (LOD)
Magnesio	<0,5 (LOD)
Sodio	7.307
Amonio	128

Tabla 9. Composición iónica de la corriente CATOLITO tratada en la etapa REN (3). Modo
un solo paso (LOD = Límite de detección)

Usando los datos de las tablas 5 y 9 y los volúmenes de las disoluciones, se puede apreciar que el contenido en nitrato se ha reducido en un porcentaje superior al 90%. Además, contiene nitrito (28 ppm) y amonio (128 ppm) fruto del propio proceso electroquímico. Ello significa que el 65% del nitrógeno presente como nitrato inicialmente ha desaparecido como N_2 y la mayor parte del resto del N que queda en la muestra será transformado en N_2 gas en la etapa (4) de oxidación del amonio remanente presente en el agua tratada en esta etapa (3).

En este sentido, a 50,32 litros (catolito), que provienen de la etapa (3), se le añaden 486 mL de HCl 37% para llevar el pH hasta un valor de 8,5 unidades. A continuación, se añaden 689 mL de NaClO 10%, se agita la corriente de agua y se espera 1 hora. Después de ese tiempo se tienen 51,50 litros cuya composición se muestra en la tabla 10 y corresponde al resultado de la etapa (4).

iones	ppm
Cloruro	7.412
Sulfato	2.072
Nitrato	144
Bicarbonato	4.158
Nitrito	<0,1 (LOD)
Calcio	<0,5 (LOD)
Magnesio	<0,5 (LOD)
Sodio	7.619
Amonio	<0,1 (LOD)

Tabla 10. Composición iónica de la corriente tratada (12) en la etapa de oxidación del ion amonio (4). (LOD = Límite de detección)

5

Se procede en la desmineralización (5) de la misma forma indicada en el ejemplo 1 y el agua obtenida (13) tiene una composición similar a la mostrada en la Tabla 8.

En ambos ejemplos descritos anteriormente, se obtiene una corriente gaseosa (1,2 L/min) desde la línea del catolito del proceso REN (3). Los gases producidos en dicho proceso de desnitrificación vienen dados por la producción de, mayoritariamente, H₂ (550 NL, 94,8%), N₂ (2.5 NL, 0,4%), y una cantidad residual de NH₃ en forma gaseosa (0,050 NL, <0,01%), además del volumen de vapor de agua fruto de la obtención de estos gases en medio acuoso (16.5 NL, 2,8%). También se ha detectado la presencia de O₂ en esta corriente por el paso de éste a través de la membrana del compartimento anódico (11 NL, 1,9%). Todos los datos de los volúmenes de los gases están referenciados en condiciones normales (NL) Esta corriente gaseosa se burbujeó a través de una trampa de H₂SO₄ 2.6 g/L para retener todo el NH₃ de la corriente en forma de sulfato amónico, dejando pasar el resto de los gases. La corriente resultante se pasó por un sistema para condensar el agua y eliminar todo el oxígeno de la corriente (modelo Orion Z01) quedando una corriente con un caudal de 1.15 L/min compuesta por H₂ en un 99.5% y N₂ en un 0.5%. Esta corriente se acondiciona a la presión estipulada para su almacenamiento (presión 5-12 bar) en un sistema de almacenamiento de hidrógeno de hidruros (modelo MyH2 capacidad 600 litros de hidrógeno, presión recarga 5-12 bar) mediante un compresor de hidrógeno (KNF mod. 630.15SP.13E, 8,5 bar de operación) y así se utilizó una pila de combustible. Este caudal determina la potencia de la pila de combustible

a utilizar. En esta ejemplificación se utilizó como modelo de pila de combustible el modelo FCS-C100 H-100 de Horizon Fuel Cell Technology, que es una pila de combustible de cátodo abierto, y que puede proporcionar una potencia máxima de 100 W (12 V a 8.3 A) a un caudal de hidrógeno de 1.3 L/min, con una temperatura del stack de 65 °C y una presión del hidrógeno de 0.45-0.55 bar que se obtuvo desde el sistema de almacenamiento de hidruros. La corriente de gas alimentó la pila de combustible a una densidad de corriente de 136 mA/cm² obteniéndose una carga de 69 A h demostrándose el concepto de que se puede valorizar la corriente gaseosa obtenida en el proceso de desnitrificación.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la recuperación de agua y eliminación de iones nitrato en corrientes acuosas salinas que comprende las siguientes etapas:

- 5
 - Reducción de la dureza (1) de la corriente acuosa salina (7) mediante un intercambio iónico en un intercambiador catiónico- Na^+ , obteniéndose un ablandamiento de, al menos, un 98% de la concentración inicial de iones calcio y magnesio.
- 10
 - Concentración del contenido de iones nitrato de la corriente de salida del intercambiador catiónico mediante ósmosis inversa (2) de doble etapa con una recirculación del flujo de salida concentrado de al menos el 75%, generándose una corriente de permeado (8) con una concentración de sólidos totales disueltos (TDS) inferior a 500 mg/L y una corriente de concentrado (9) con una concentración de iones nitrato, de, al menos, 1000 ppm.
- 15
 - Ajuste del pH, entre valores de 8 y 13, de la corriente de concentrado (9) generada en la etapa de ósmosis (2) anterior y alimentación como corriente de catolito en un reactor electroquímico provisto de un cátodo formado por una combinación de bismuto y estaño.
- 20
 - Reducción electroquímica (3) en el cátodo de los iones nitrato contenidos en el catolito del reactor electroquímico que son convertidos en N_2 gas en un porcentaje de, al menos, el 60%, y reducción del disolvente acuoso generando H_2 gas, obteniéndose una corriente gaseosa de salida (10) con, al menos, N_2 , trazas de amoníaco, y, al menos, un 97% de H_2 ; y una corriente acuosa de salida (11) con un porcentaje máximo de iones amonio del 40% respecto al contenido inicial de iones nitrato y un contenido
- 25
 - de iones nitrato y nitrito por debajo de 50 y 5 ppm, respectivamente.
- Chequeo de los niveles de amoníaco/ amonio en las corrientes gaseosa y acuosa de salida de la reducción electroquímica (3).
 - Adición de hipoclorito sódico en la corriente acuosa de salida (11) de la reducción electroquímica (3) para la oxidación (4) de amonio (NH_4^+) y nitrito (NO_2^-) a nitrógeno
- 30
 - (N_2) e ion nitrato (NO_3^-), respectivamente, de forma que el contenido en nitrato del agua de salida (12) de esta etapa (4) es menor de 50 ppm y el contenido de amonio (NH_4^+) es menor de 5ppm.
- Chequeo de los niveles de amoníaco/amonio en la corriente de salida (12) de la etapa de oxidación (4).
- 35
 - Desmineralización (5) de la corriente de salida de la etapa de oxidación (4) mediante

dos etapas de intercambio iónico, un intercambiador catiónico- H^+ con resinas Na^+ y un intercambiador iónico- OH^- con resinas Cl^- .

- Activación de las resinas de intercambio catiónico- Na^+ de la etapa (5) anterior con HCl y obtención de disoluciones concentradas en Ca y Mg y activación de las resinas de intercambio aniónico- Cl^- con NaOH obteniendo disoluciones salinas enriquecidas en Na^+ y Cl^- (14).
- Regeneración de la resina empleada en la etapa de reducción de la dureza (1) de la corriente acuosa salina (7) mediante el uso de las disoluciones enriquecidas en Na^+ y Cl^- (14) y recuperación de sales insolubles de Ca y Mg (15).
- Purificación (6) del subproducto gaseoso obtenido en la reducción electroquímica (3) mediante la eliminación de trazas de amoníaco empleando una trampa con disolución captadora de amoníaco.
- Chequeo de los niveles de amoníaco en la corriente de salida de la etapa de purificación (6).
- Secado y desoxigenación (16) de la corriente obtenida en la etapa anterior para obtener una corriente de hidrógeno.
- Acondicionamiento (17) y almacenamiento (18) de la corriente obtenida en la etapa anterior.
- Recuperación de energía (19) a partir de la corriente de hidrógeno de la etapa anterior mediante una pila de combustible para la generación de energía eléctrica.

2.- Procedimiento para la recuperación de agua y eliminación de iones nitrato en corrientes acuosas salinas, según reivindicación 1^a, caracterizado por que el reactor electroquímico en el que tiene lugar la reducción electroquímica tiene los compartimentos anódico y catódico separados.

3.- Procedimiento para la recuperación de agua y eliminación de iones nitrato en corrientes acuosas salinas, según reivindicación 2^a, caracterizado por que la separación entre compartimentos en el reactor electroquímico se integra por una membrana selectiva a iones o un separador poroso no selectivo.

4.- Procedimiento para la recuperación de agua y eliminación de iones nitrato en corrientes acuosas salinas, según reivindicación 1^a, caracterizado por que la etapa de ósmosis de doble etapa presenta un pretratamiento de microfiltración de 5μ , de dosificación de antiincrustante y ácido y un bombeo de alta presión.

5.- Procedimiento para la recuperación de agua y eliminación de iones nitrato en corrientes acuosas salinas, según reivindicación 1ª, caracterizado por que la corriente de permeado (8) generada en la etapa de ósmosis (2) se conduce a la cabecera de una instalación de la que
5 procede la corriente acuosa salina (7) para la reducción de vertidos.

6.- Procedimiento para la recuperación de agua y eliminación de iones nitrato en corrientes acuosas salinas, según reivindicación 1ª, caracterizado por que el chequeo de los niveles de amoníaco y/o amonio en las corrientes de salida de la etapa de reducción electroquímica (3),
10 de la etapa de oxidación (4) y de la etapa de purificación (6) se realiza mediante un sensor pasivo colorimétrico para la detección de amoníaco y aminas alifáticas en gases.

7.- Equipo para la recuperación de agua y eliminación de iones nitrato en corrientes acuosas salinas, conforme al procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
15 caracterizado por que comprende:

- un intercambiador catiónico- Na^+ ,
- un equipo de ósmosis de doble etapa,
- un reactor electroquímico provisto de un cátodo que comprende una combinación de
20 bismuto y estaño
- un sensor para la detección de amoníaco/amonio a la salida del reactor electroquímico,
- un dosificador de hipoclorito para la oxidación en la corriente de salida del reactor electroquímico
- un sensor para la detección de amoníaco/amonio en la corriente de la salida del reactor
25 electroquímico tras la adición de hipoclorito,
- un intercambiador catiónico- H^+ ,
- un intercambiador aniónico- OH^- ,
- una trampa con disolución captadora de amoníaco,
- un sensor para la detección de amoníaco a la salida de la trampa de amoníaco,
- un sistema para condensar el agua y eliminar todo el oxígeno de la corriente gaseosa,
30 - un sistema de almacenamiento de hidrógeno de hidruros, mediante un compresor de hidrógeno,
- una pila de combustible para la generación de energía eléctrica.

8.- Equipo para la recuperación de agua y eliminación de iones nitrato en corrientes acuosas

salinas, según reivindicación 7ª, caracterizado por que el equipo de ósmosis de doble etapa está provisto de un pretratamiento que presenta un equipo de microfiltración de 5µm, de dosificación de antiincrustante y ácido y con un bombeo de alta presión.

- 5 9.- Equipo para la recuperación de agua y eliminación de iones nitrato en corrientes acuosas salinas, según reivindicación 7ª, caracterizado por que el sensor para la detección de amoníaco/amonio es un sensor pasivo colorimétrico.

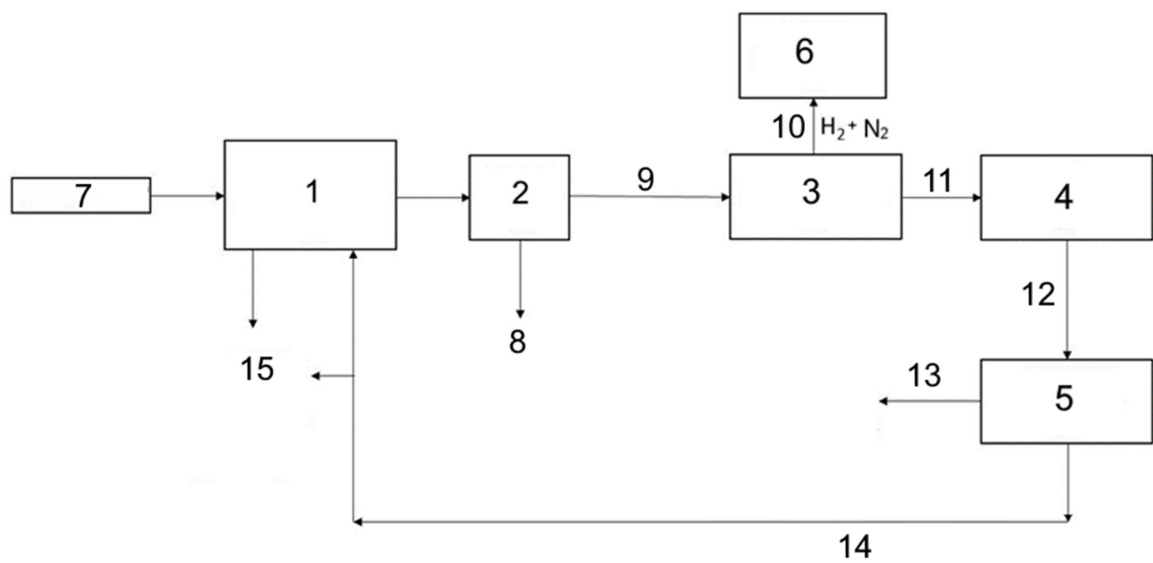


FIG. 1

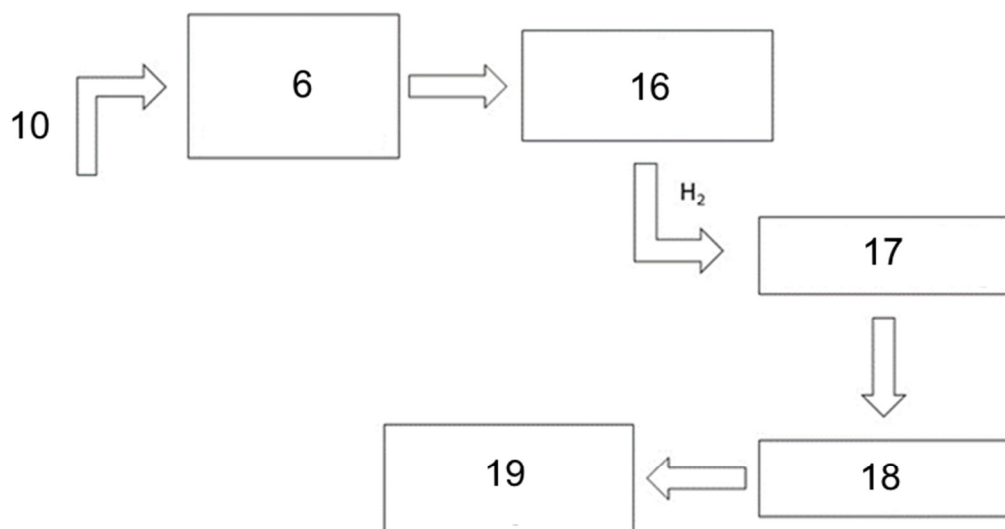


FIG. 2

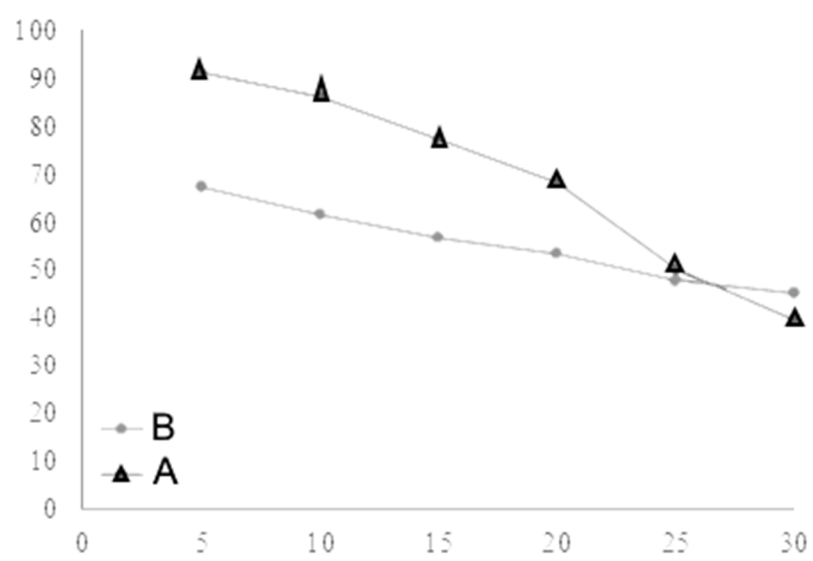


FIG. 3



- ②① N.º solicitud: 202330547
②② Fecha de presentación de la solicitud: 29.06.2023
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CN 110803812 A (TANNENG TECHNOLOGY (BEIJING) CO., LTD.) 18/02/2020. Párrafos [0006 - 0015]; párrafo [0025]; párrafos [0035 - 0040]; párrafos [0055 - 0069]; párrafo [0085]; ejemplos 1-14.	1-9
A	AKSANA ATRASHKEVICH et al. Overcoming barriers for nitrate electrochemical reduction: Bypassing water hardness. Water Research, 14/09/2022, Vol. 225, N° 119118, <DOI: https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119118 >. Ver resumen; sección 2; conclusiones.	1-9
A	US 20040173471 A1 (VELIN et al.) 09/09/2004. Párrafo [0001]; párrafos [0007 - 0010].	1-9
A	ES 2713374 B2 (UNIVERSITAT D'ALACANT / UNIVERSIDAD DE ALICANTE) 02/01/2020. Páginas 6 - 7; páginas 10 - 12.	1-9
A	US 6531050 B1 (WAITE) 11/03/2003. Columnas 3 - 6.	1-9
A	CN 113562925 B (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 05/08/2022. Párrafos [0007 - 0010]; párrafo [0016].	1, 7

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
27.05.2024

Examinador
M. d. Taboada Rivas

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C02F1/461 (2023.01)

C02F1/467 (2023.01)

C02F9/00 (2023.01)

C02F1/42 (2023.01)

C02F1/44 (2023.01)

C02F101/16 (2006.01)

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

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, WPI, CAPLUS