

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 173 035**

② Número de solicitud: 200002309

⑤ Int. Cl.⁷: C02F 1/42

C02F 1/46

/(C02F 1/42

C02F 101:16)

⑫ PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑫ Fecha de presentación: **25.09.2000**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2002**

Fecha de concesión: **07.08.2003**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:
18.07.2003

⑭ Fecha de anuncio de la concesión: **16.09.2003**

⑮ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.09.2003

⑰ Titular/es: **EMP. MUN. DE AGUAS Y SANEAMIENTO DE MURCIA, S.A.**
Pza. Circular, 9
30008 Murcia, ES

⑱ Inventor/es: **Garrido Escudero, Amalio y Abellán Cuesta, Pedro**

⑲ Agente: **González Crespo, Carmen**

⑳ Título: **Procedimiento para la eliminación y destrucción de nitrato del agua.**

㉑ Resumen:

Procedimiento para la eliminación y destrucción de nitrato del agua que consiste en dos procesos diferenciados, siendo uno de ellos de eliminación o retirada del nitrato del agua bruta, concentrándolo en una fracción de agua mucho menor, y una segunda etapa de destrucción que trata la fracción de agua bruta, transformando el nitrato disuelto en nitrato gas, constituyendo la primera etapa un intercambio iónico con resina específica para la eliminación del nitrato y el segundo configurándose como un proceso electroquímico con resina específica para la eliminación del nitrato, y el segundo configurándose como un proceso electroquímico con electrodos específicos.

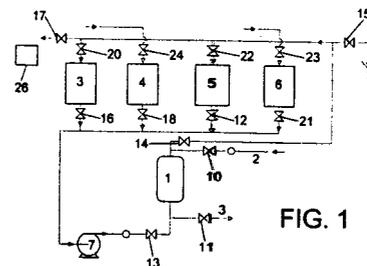


FIG. 1

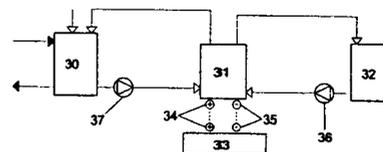


FIG. 2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista en el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCION

Procedimiento para la eliminación y destrucción de nitrato del agua.

Objeto de la invención

La presente memoria descriptiva se refiere a una solicitud de Patente de Invención, relativa a un procedimiento para la eliminación y destrucción de nitrato del agua, cuya evidente finalidad estriba en eliminar el nitrato del agua sin generar un efluente contaminante.

Campo de la invención

Esta invención tiene su aplicación dentro de la industria dedicada a la fabricación de aparatos, dispositivos y procedimiento para el tratamiento del agua.

Antecedentes de la invención

El nivel de nitratos en las aguas destinadas a consumo humano se encuentra restringido por la ley debido a los efectos perjudiciales que pueden comportar niveles de nitratos inadecuados sobre la salud humana.

Debido a ello, un elevado número de compañías dedicadas al abastecimiento de aguas a poblaciones se han visto obligadas a poner en funcionamiento plantas de tratamiento para reducir los niveles de dicho elemento en el recurso extraído de las captaciones, debiendo tenerse en cuenta que este tipo de plantas de tratamiento producen o generan unos efluentes con altas concentraciones de nitrato, es decir subproducto retirado del agua, que pueden provocar problemas ambientales, entre los que se constatan la proliferación de algas en aguas continentales o costeras debidas a un proceso de eutrofización.

Por la Patente de Invención EP 291330 solicitada a nombre de ANGLIAN WATER AUTHORITY se conoce la existencia de una invención que corresponde a un tratamiento del agua a base de nitrato.

Por la Patente de Invención ES 2065129 se conoce la existencia de una Patente de Invención correspondiente a un método para la separación y destrucción combinadas de iones nitrato.

Por la Patente de Invención UK 2267290 se conoce un proceso para la destrucción electrolítico de nitratos en líquidos acuosos.

Ninguno de los tres expedientes citados anteriormente afecta de forma determinante a la invención solicitada.

La solución evidente a la problemática existente en la actualidad en esta materia, sería la de contar con un procedimiento que permitiera la eliminación y destrucción de nitrato del agua y al mismo tiempo que no produjera problemas ulteriores al tratamiento realizado al agua.

Sin embargo por parte del solicitante no se tiene conocimiento de la existencia en la actualidad de una invención que este dotada de las características señaladas anteriormente como idóneas.

Descripción de la invención

El procedimiento para la eliminación y destrucción de nitrato del agua que la invención propone se configura en sí mismo como una evidente novedad dentro de su campo de aplicación, consiguiendo realizar a partir del mismo la eliminación de nitrato existente en el agua, sin que el procedimiento genere ulteriormente un efluente conta-

minante.

De forma más concreta el procedimiento para la eliminación y destrucción de nitrato del agua objeto de la invención y esta destinado para realizar un tratamiento de aguas en las cuales se constata la existencia de un alto contenido en nitrato.

La invención consta básicamente de dos procesos claramente diferenciados. A saber:

- Eliminación: Mediante el cual se retira el nitrato del agua bruta, concentrándolo en una fracción de agua mucho menor.
- Destrucción: Mediante el cual la fracción de agua en la que se ha realizado la concentración de nitrato es tratada y se transforma el nitrato disuelto en nitrógeno gas.

En síntesis debe indicarse que la primera etapa del procedimiento es el intercambio iónico, utilizando una resina específica para la eliminación de nitrato, mientras que el segundo es un proceso electroquímico con electrodos específicos.

Descripción de los dibujos

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características del invento, se acompaña a la presente memoria descriptiva, como parte integrante de la misma, un juego de planos en los cuales con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

La figura número 1.- Corresponde a un diagrama de la etapa de eliminación de nitrato contemplada en la invención relativa a un procedimiento para la eliminación y destrucción de nitrato del agua.

La figura número 2.- Corresponde por último a un diagrama de la etapa de destrucción de nitrato contemplada en el mismo procedimiento.

Realización preferente de la invención

Siguiendo la figura número 1, puede observarse como el procedimiento para la eliminación y destrucción de nitrato del agua, utiliza en primer lugar una primera etapa de intercambio iónico con resina específica para la eliminación de nitrato que consiste en el cambio de iones móviles unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales ácidos o básicos situados en la superficie de un sólido, por iones de carga similar de la disolución con una mayor afinidad por el grupo funcional.

El intercambio iónico es un procedimiento muy utilizado en tratamiento de aguas de abastecimiento y residuales, así como en el acondicionamiento para procesos industriales. En el tratamiento de aguas de abastecimiento su uso más frecuente es para la eliminación de iones indeseables.

En el tratamiento de aguas residuales industriales se utiliza para recuperar materiales valiosos, tales como plata, oro y uranio, y para la eliminación y recuperación de otros materiales como cromo, cadmio y sustancias radioactivas.

Aunque el fenómeno de intercambio ocurre en algunos sólidos naturales, tal y como puede ser, carbón, lignina, zeolitas, etc., para la mayor parte de las aplicaciones de intercambio iónico se utilizan resinas sintéticas.

El método de operación más frecuente es el proceso de columna de relleno, constandingo este método de una serie de procesos intermitentes que

incrementan la eficacia de la resina, estableciendo condiciones favorables para la fuerza impulsora de la transferencia de materia, dada por la diferencia de concentraciones.

La cuantificación del equilibrio de intercambio iónico puede tratarse de distintas formas, aunque normalmente se hace por analogía con una reacción química o con un fenómeno de exclusión de membrana.

Si el equilibrio se trata como una simple reacción química, la ley fundamental de acción de masas puede utilizarse para describir la distribución de iones entre la fase resina y la fase disolución. Así por ejemplo:



Siendo A el ión que se quiere eliminar y B el ión que aporta la resina.

Según la ley de acción de masas:

$$K_B^A = [(a_B)(a_{R-A})]/[(a_A)(a_{R-B})]$$

Donde a_B y a_A son las actividades de los iones A y B en disolución (que si es diluida puede igualarse a sus concentraciones) a_{R-B} y a_{R-A} son las actividades de los iones correspondientes en la resina que no puede tratarse como una fase acuosa diluida.

El término K_B^A , es el coeficiente de selectividad, el cual no es constante, sino que depende de las condiciones experimentales.

La resina será útil si su coeficiente de selectividad es grande, de forma que a mayor coeficiente de selectividad mayor será la apetencia por el ión a eliminar de la disolución.

La selectividad de las resinas puede utilizarse para desarrollar resinas específicas para una aplicación determinada, pero sin embargo, la utilización de una resina con una elevada selectividad, presenta la desventaja de una difícil regeneración, necesiándose concentraciones elevadas de regenerante.

No obstante, con estas resinas de elevada selectividad es inevitable retener una cierta cantidad de iones de una especie que no se deseaba retener, para la cual, la resina no es selectiva, lo que implica un consumo de regenerante mayor del esperado y una contaminación del regenerante agotado con este ión que no se deseaba retener.

Debe indicarse que en el proceso que nos ocupa se utiliza un procedimiento de regeneración en las operaciones de intercambio iónico con reducción del consumo del regenerante propuesto en la Patente de Invención española solicitada con el número P200000792, ya que con este método o procedimiento de reducción de regenerante, puede llegar a ser rentable un proceso de intercambio iónico que con el método convencional no lo era, y además se obtienen dos corrientes de rechazo diferenciadas. A saber:

- Una que contiene el nitrato.
- Otra que contiene el ión que no se deseaba retener, por ejemplo sulfato.

Sobre las reacciones electroquímicas debe indicarse que son aquellas transformaciones químicas (oxidaciones y reducciones) que se consiguen haciendo pasar una corriente eléctrica a través de

una disolución. De forma muy simplificada debe indicarse que se efectúan de la siguiente forma:

- Se establece una diferencia de potencial eléctrico entre dos electrodos: ánodo y cátodo, siendo uno de ellos positivo y el restante negativo.
- Los iones en disolución (cargados eléctricamente) se mueven hacia el electrodo de carga opuesta a la suya, y una vez en sus proximidades se produce una transferencia de electrones. En el ánodo pasan los electrones del ión al electrodo (oxidación) y en el cátodo el ión gana electrones cedidos por el electrodo (reducción). Cerrando de esta forma el circuito eléctrico.

Concretamente como puede observarse en la figura número 1, se dispone de una columna de intercambio iónico (1) a la cual entra la alimentación por una tubería (2) en sentido descendente y la regeneración y el lavado se realiza en contracorriente, si bien es igualmente válido para los casos en los que la regeneración se realiza en corriente directa.

Para la regeneración y el lavado serán necesarios cuatro depósitos (3), (4), (5) y (6) que contienen respectivamente regenerante recirculado, regenerante, lavado recirculado y lavado, debiendo contar con la colaboración de una bomba (7).

Durante la fase de operación, la alimentación entra a la columna (1) a través de la válvula (10) y el producto sale a través de la válvula (11), debiendo indicarse que todas las demás válvulas se encuentran cerradas y la bomba de regeneración (7) parada.

Una vez agotada la capacidad de intercambio de la resina, se inicia la regeneración que se configura en las siguientes etapas. A saber:

- 1.- Se cierran las válvulas (10) y (11) y se abre la válvula (12), poniéndose en marcha la bomba (7) y abriéndose la válvula (13), (14) y (15), introduciéndose en la columna (1) el contenido del depósito (5), debiendo indicarse que el efluente de esta etapa ya no es aprovechable para este sistema, por lo cual se sacara fuera.
- 2.- Cuando se vacía el depósito (5) se abren las válvulas (16) y (17), cerrándose las válvulas (12) y (15) e introduciendo así, en la columna (1), el regenerante recirculado dentro del depósito (3), llevándose el efluente al sistema de destrucción de nitrato (26).
- 3.- En esta etapa se introduce el regenerante preparado en el depósito (4), abriéndose las válvulas (18) y (19) y cerrándose las válvulas (16) y (17), de tal forma que el efluente se introduce en el depósito (3).
- 4.- Por último se procederá a lavar la resina, para lo que se abrirán las válvulas (21) y (22), cerrándose las válvulas (18) y (20), pasando así el agua de lavado (6) a través de la columna (1) y la solución obtenida se introduce en el depósito (5).
- 5.- Tras el lavado, la resina ya esta lista para volver a producir y se para la bomba de regeneración (7), cerrándose las válvulas (13),

(14), (21) y (22), y abriéndose las válvulas (10) y (11).

Debe indicarse que durante la fase de producción se aprovecha para llenar el depósito (6), abriendo la válvula (23) y para realizar la destrucción de los nitratos.

Cuando el proceso de destrucción de nitratos ha finalizado se devuelve el regenerante al depósito (5) abriendo la válvula (24).

Siguiendo la figura número 2, puede observarse como en la destrucción de nitrato se utiliza un depósito de regenerante saturado en nitrato (30) con una entrada de la eliminación de nitrato y una salida a la eliminación de nitrato, estando interconectado con un reactor (31) así como el

reactor se encuentra conectado con un depósito de anolito, existiendo una fuente de alimentación (33) y una pluralidad de cátodos (34) y ánodos (35) formando una batería de electrodos situados en paralelo y enfrentados de dos en dos, de tal forma que configuran los citados cátodos y ánodos, existiendo entre ánodo y cátodo (34) y (35) una membrana semipermeable.

Los electrodos son de titanio y reticulados con un baño de óxidos de metales nobles, tal y como pueden ser osmio, iridio, paladio, platino, etc.

La invención utiliza al margen de lo citado anteriormente una bomba (36) para el anolito y una bomba (37) para el regenerante así como unos colectores.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la eliminación y destrucción de nitrato del agua, de los que emplean un proceso de eliminación que retira el nitrato del agua bruta, concentrándolo en una fracción de agua mucho menor y una segunda etapa o proceso para destrucción del nitrato que trata la fracción de agua dimanada de la primera etapa transformando el nitrato disuelto en nitrato gas, utilizándose en la primera etapa resina específica constituyendo un intercambio iónico y configurándose la segunda etapa como un proceso electroquímico con electrodos específicos, y en la primera etapa de intercambio iónico, éste consiste en el cambio de iones móviles unidos por fuerza electrostática a grupos funcionales ácidos o básicos situados en la superficie de un sólido, por iones de carga similar de la disolución con una mayor afinidad por el grupo funcional, y la segunda etapa constitutiva de una reacción electroquímica consiste en establecer una diferencia de potencial eléctrico entre dos electrodos configurados como un ánodo y un cátodo, así como la utilización de los iones en disolución cargados eléctricamente, los cuales se mueven hacia el electrodo de carga opuesta a la suya y una vez en sus proximidades se produce una transferencia de electrones, pasando en el ánodo los electrones del ión al electrodo o nexo de oxidación, mientras que en el cátodo, el ión gana electrones cedidos por el electrodo en una aplicación de reducción, cerrándose de esta forma el circuito eléctrico, **caracterizado** porque para la eliminación del nitrato por intercambio iónico se utiliza una columna de intercambio iónico (1) a la cual entra la alimentación en sentido descendente (2) y la regeneración y el lavado se efectúa en contracorriente, pudiendo utilizarse en corriente directa, empleándose igualmente para la regeneración y el lavado cuatro depósitos (3), (4), (5) y (6) y una bomba (7), entrando durante la fase de operación la alimentación a la columna (1) a través de la válvula (10) y saliendo el producto a través de la válvula (11), estando el resto de las válvulas cerradas y la bomba de regeneración (7) parada, y al agotarse la capacidad de intercambio de la resina se inicia la regeneración en las siguientes etapas:

- Se cierran las válvulas (10) y (11) y se abre la válvula (12), poniéndose en marcha la bomba (7) y abriéndose las válvulas (13), (14) y (15), introduciendo en la columna (1) el contenido del depósito (5), sacándose al

exterior el efluente de esta etapa.

- Cuando se vacía el depósito (5) se abren las válvulas (16) y (17) y se cierran las válvulas (12) y (15), introduciéndose en la columna (1) el regenerante recirculado (3), llevándose el efluente al sistema de destrucción de nitratos (26).
- Posteriormente se introduce el regenerante preparado en el depósito (4) y se abren las válvulas (18) y (19), cerrándose las válvulas (16) y (17) de forma que el efluente se introduce en el depósito (3).
- A continuación se procede a lavar la resina abriéndose las válvulas (21) y (22) y cerrándose las válvulas (18) y (20), pasando el agua de lavado al depósito (6) a través de la columna (1) y la solución producida se introduce en el depósito (5) para a continuación y tras el lavado de la resina la bomba de regeneración se para, se cierran las válvulas (13), (14), (21) y (22) y se abren las válvulas (10) y (11).

2. Procedimiento para la eliminación y destrucción de nitrato del agua, según la primera reivindicación, **caracterizado** porque durante la producción se llena el depósito (6) abriendo la válvula (23) y cuando el proceso de destrucción de nitrato ha finalizado, se devuelve el regenerante al depósito (5) abriendo la válvula (24).

3. Procedimiento para la eliminación y destrucción de nitrato del agua, según la primera reivindicación, **caracterizado** porque las reacciones electroquímicas se llevan a cabo a partir de un depósito (30) dentro del cual se encuentran incorporados los regenerantes saturados en nitrato, presentando una entrada para la eliminación de nitrato y una salida a la zona de eliminación de nitrato (26), estando conectado con un reactor (31) y éste a su vez con un depósito de anolito (32), existiendo una fuente de alimentación (33) y una batería de electrodos situados en paralelo enfrentados dos a dos configurando cátodos y ánodos (34) y (35) separados por una membrana semipermeable, siendo los electrodos de titanio y reticulado con un baño de óxido de metales nobles, tal y como puede ser osmio, iridio, paladio, platino, etc., disponiendo al mismo tiempo de una fuente de alimentación de corriente continua (33), una bomba (36) para el anolito, una bomba (37) para el regenerante, así como de colectores.

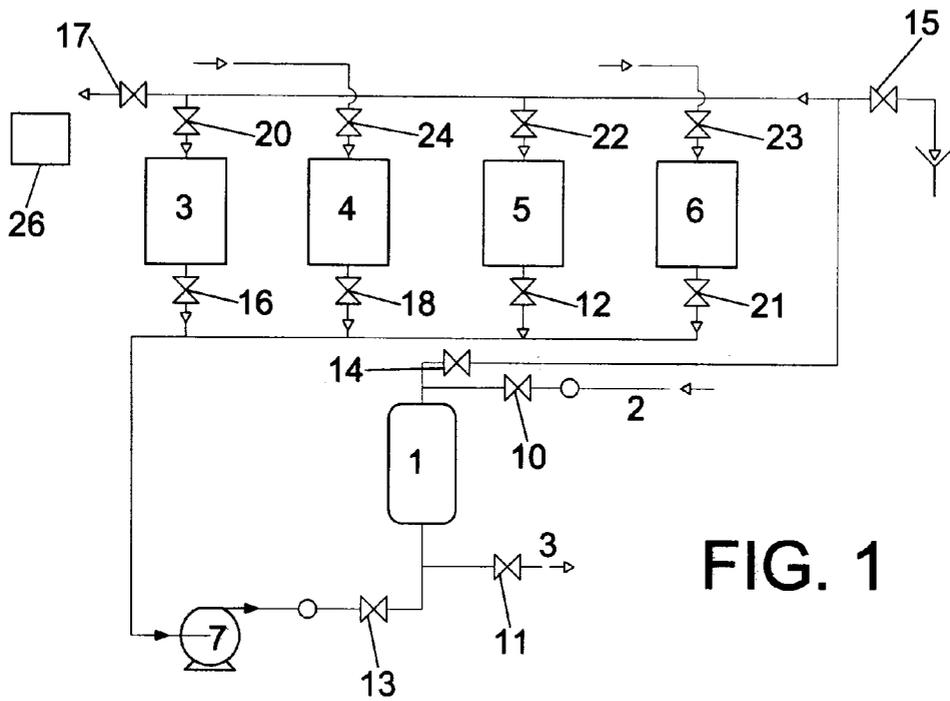


FIG. 1

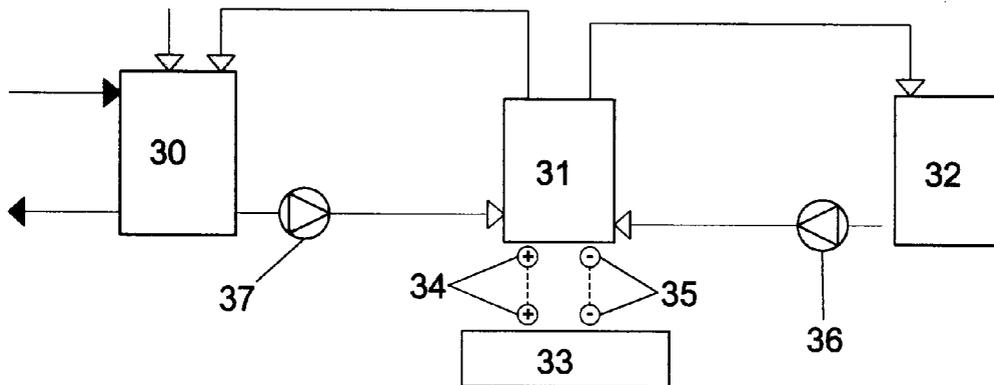


FIG. 2



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ① ES 2 173 035
② N.º solicitud: 200002309
③ Fecha de presentación de la solicitud: 25.09.2000
④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁷: C02F 1/42, 1/46 // (C02F 1/42, 101:16)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 291330 A1 (ANGLIAN WATER AUTHORITY) (17.11.1998), descripción; reivindicación 1; resumen.	1-3
A	ES 2065129 T3 (BRADTEC LTD) (01.11.1995)	1-6
A	GB 2267290 A (ELECTRICITY ASSOCIATION TECHNOLOGY LTD) (01.12.1993)	1-6

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 n.º:

Fecha de realización del informe

09.09.2002

Examinador

M. Ojanguren Fernández

Página

1/1