

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 091**

51 Int. Cl.:
B01D 61/02 (2006.01)
B01D 61/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05796110 .4**
96 Fecha de presentación: **13.09.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1809408**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.07.2007**

54 Título: **Procedimiento de desalinización de agua y aparato para el mismo**

30 Prioridad:
13.09.2004 US 609404 P
10.02.2005 US 651819 P
22.03.2005 US 664223 P
23.05.2005 US 683936 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.06.2012

73 Titular/es:
**UNIVERSITY OF SOUTH CAROLINA
COLUMBIA, SOUTH CAROLINA 29208, US**

72 Inventor/es:
DAVIS, Thomas, A.

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 382 091 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de desalinización de agua y aparato para el mismo

5 Antecedentes de la invención

10 Con el crecimiento de la población, se está incrementando la presión sobre las reservas de agua potable en todo el mundo. Algunos factores, tales como un clima agradable, los recursos minerales y el crecimiento del empleo y de los salarios han contribuido al crecimiento de la población. En 2025, aproximadamente 2.700 millones de personas, casi un tercio de la población prevista, estará viviendo en áreas con grave escasez de agua. Muchas regiones prósperas y en rápido crecimiento: el sudoeste estadounidense, Florida, Asia u Oriente Medio, disponen de reservas de agua potable insuficientes. Las necesidades de agua de los municipios, la industria y los ciudadanos deben ser satisfechas, a pesar de que se incrementan las dificultades y costes para obtener nuevos recursos hídricos.

15 La desalinización es una opción que ha crecido en popularidad en las regiones que disponen de abundante agua que no resulta adecuada para su uso debido a su elevada salinidad y donde existe la posibilidad de instalar plantas de desalinización que utilicen energía térmica, eléctrica o mecánica para separar el agua de las sales. La elección del procedimiento de desalinización depende de muchos factores, entre ellos los niveles de salinidad del agua no tratada, la cantidad de agua requerida y la forma de energía disponible.

20 La ósmosis inversa está aceptada de manera general como el método más económico y energéticamente eficiente para la desalinización de agua altamente salina. Las modernas membranas de ósmosis inversa permiten conseguir una retención de sal tan elevada que son capaces de producir agua potable, de <500 ppm de salinidad, a partir de agua marina (nominalmente de 35.000 ppm de salinidad) en un único paso a través de la membrana. Además, algunos sistemas modernos de ósmosis inversa son capaces de conseguir una recuperación de hasta 50% de agua potable a partir de agua marina. Con una recuperación de 50% la salinidad de la salmuera concentrada se incrementa hasta aproximadamente 70.000 ppm. La gestión de dichas salmueras implica costes y retos significativos para la industria de la desalinización, lo que ha resultado en plazos de puesta en marcha más prolongados y un coste más alto del agua. La gestión de las salmueras en aguas superficiales en los Estados Unidos requiere permisos de vertido de aguas residuales que impiden la construcción en determinadas áreas de elevada demanda. Existen tres maneras básicas de gestionar las salmueras procedentes de la desalinización de agua marina: el vertido al mar, la inyección en pozos profundos y los sistemas de vertido cero de líquidos. El vertido de salmueras de vuelta al mar puede afectar a los organismos vivos en el área de vertido.

35 La evaporación y la electrodiálisis, los cuales son procedimientos probados de desalinización del agua marina, pueden producir una salmuera de concentración considerablemente superior a la que puede recuperarse de la ósmosis inversa, pero estos procedimientos consumen más energía que la ósmosis inversa en la desalinización del agua marina.

40 Un problema especialmente preocupante en muchos procedimientos de desalinización es la formación de un precipitado no deseado, tal como las incrustaciones de sulfato de calcio. El sulfato de calcio se encuentra presente típicamente en el agua marina y presenta una solubilidad en agua relativamente baja. De esta manera, es conocido que el sulfato de calcio precipita durante los procedimientos de ósmosis inversa, provocando diversos problemas. Por ejemplo, en los procedimientos de evaporación, la elevada temperatura en las superficies de intercambio térmico provoca una sobresaturación local debido a la reducida solubilidad del sulfato de calcio a temperaturas elevadas, incluso en el caso de que la solución en bruto no se encuentre saturada. En procedimientos en los que se utiliza la ósmosis inversa y la nanofiltración (NF), pueden darse condiciones de sobresaturación en la superficie de la membrana debido a la acumulación de concentraciones iónicas en la capa límite. El agua subterránea salobre con frecuencia presenta suficientes iones calcio y sulfato para limitar la cantidad de agua potable que puede ser recuperada mediante desalinización.

50 La gestión de la salmuera concentrada procedente de las plantas de ósmosis inversa también constituye un problema importante. La presencia de sales disueltas se suma a la densidad del agua. La gravedad específica (a 20°C) del agua marina (3,5% de sales) es de aproximadamente 1,0263, y la gravedad específica del rechazo de la ósmosis inversa de alto rendimiento (7,0% de sales) es de aproximadamente 1,0528. En el caso de que este rechazo denso de la ósmosis inversa deba inyectarse directamente en el mar, puede acumularse en el fondo, con un posible efecto adverso sobre los organismos que habitan el fondo marino.

60 Aparte del retorno al mar, las alternativas de gestión de las salmueras procedentes de las plantas de desalinización son limitadas. Las balsas de evaporación resultan generalmente no deseables y caras debido al coste del suelo. Además, resultan útiles únicamente en climas en los que las tasas de evaporación exceden la precipitación. Con frecuencia se utiliza el vertido en pozos profundos para los residuos peligrosos, y se ha utilizado para las salmueras de desalinización en Florida, aunque los costes de capital para el procedimiento son prohibitivos. Además, la aplicabilidad de la inyección en pozos profundos para las plantas de desalinización de grandes dimensiones es cuestionable debido a que el volumen de salmuera es enorme.

65

En algunas aplicaciones, las salmueras procedentes de las plantas de desalinización también pueden contener diversos contaminantes que no deben verterse, ni siquiera a bajas concentraciones. Por ejemplo, el arsénico, el selenio y similares se encuentran ocasionalmente presentes en agua marina, agua subterránea o agua superficial. Las concentraciones de tan sólo unas cuantas partes por millón de selenio o arsénico, por ejemplo, pueden considerarse peligrosas. Por ejemplo, las actividades agrícolas del Valle Central de California presentan un problema significativo con el selenio en las aguas de drenaje que impide reutilizar el agua para la irrigación o para otros fines. De esta manera, los contaminantes anteriormente indicados también pueden limitar la utilización de los procedimientos de ósmosis inversa.

El agua marina presenta muchos constituyentes valiosos, aunque su valor sólo se materializa si pueden recuperarse de manera económica. Existen maneras de recuperar muchos de dichos constituyentes valiosos del agua marina, aunque la rentabilidad de la recuperación con frecuencia es bajísima debido a las reducidas concentraciones de los constituyentes y a la interferencia con otros constituyentes del agua marina.

Un componente valioso del agua marina es el cloruro sódico (NaCl). Japón, por ejemplo, no dispone de depósitos salinos naturales y el suelo es excesivamente caro para permitir la utilización de balsas de evaporación para la fabricación de sal. Durante varias décadas, Japón se ha basado en la electrodiálisis para recuperar sal común a partir de agua marina. Se filtra el agua marina y se bombea a baja velocidad en un solo paso a través de compartimientos desalinizadores de pilas de electrodiálisis de gran tamaño. El voltaje aplicado a través de las membranas y compartimientos de solución fuerza el paso de los iones de Na^+ a través de la membrana permeable a los cationes en un lado del compartimiento, y de los iones de Cl^- a través de la membrana permeable a los aniones en el otro lado del compartimiento. Los iones de Mg^{++} , los segundos cationes más abundantes en agua marina, también migran en el campo eléctrico, pero el paso de Mg^{++} a través de la membrana permeable a los cationes resulta obstaculizado por un recubrimiento especial sobre la superficie de la membrana. El paso de iones de SO_4^- resulta obstaculizado por un recubrimiento sobre la membrana permeable a los aniones. De esta manera, la pureza del NaCl en la salmuera recuperada mediante electrodiálisis es sustancialmente superior a la pureza de la salmuera preparada mediante evaporación de agua marina en bruto. Tras la concentración a 20% mediante electrodiálisis, se evapora la salmuera a sequedad con el calor que es un producto secundario de la planta energética utilizada para generar la electricidad para la electrodiálisis.

También se utiliza agua marina como la materia prima para la producción de compuestos de magnesio y de bromo. Un método comercial para la recuperación de Mg^{++} es la adición de una base (habitualmente cal) al agua marina con el fin de precipitar $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Una desventaja que presenta la recuperación del magnesio procedente del agua marina en comparación con la recuperación de magnesio a partir de magnesita es la baja concentración del magnesio en el agua marina. En el caso de que el contenido de magnesio de la salmuera de alimentación pudiese incrementarse a un coste razonable, podrían reducirse los costes de producción del magnesio. Por consiguiente, lo anterior permitiría que los fabricantes que utilizan agua marina como materia prima pudiesen competir más eficazmente con los productores de magnesio que utilizan magnesita. Además, lo anterior ayudaría a aliviar los daños ambientales asociados a las explotaciones mineras de magnesita, así como a la generación de una gran cantidad de dióxido de carbono durante el procesamiento de la magnesita.

En vista de lo anteriormente expuesto, actualmente existe una necesidad de procedimientos y sistemas que puedan recuperar eficientemente el agua purificada a partir de agua salina. En particular, existe una necesidad de un procedimiento y un sistema capaces de manipular las salmueras procedentes de procedimientos de ósmosis inversa de una manera que permita verter con seguridad las salmueras o de una manera que permita eliminar completamente el vertido líquido. También existe la necesidad de un procedimiento y un sistema para la recuperación de compuestos químicos valiosos, tales como el cloruro sódico, el magnesio, el bromo y similares a partir del agua salina. Existe además una necesidad de un procedimiento y un sistema para eliminar contaminantes del agua salina y para posiblemente convertir los contaminantes en recursos utilizables.

Descripción resumida de la invención

En general, la presente exposición se refiere a un procedimiento y un sistema para purificar agua. El procedimiento y sistema de la presente invención pueden utilizarse para eliminar las sales y otros constituyentes del agua salina, de manera que el agua pueda utilizarse para, por ejemplo, el consumo humano o animal o para la irrigación. En diversas realizaciones, el procedimiento y sistema de la presente exposición también pueden utilizarse no sólo para separar constituyentes del agua salino, sino también para recuperar dichos constituyentes en una forma utilizable.

En una realización particular, por ejemplo, la presente invención se refiere a un procedimiento para purificar agua mediante la eliminación de una sal de baja solubilidad, MY, de un flujo de agua con el fin de evitar que la sal de baja solubilidad precipite dentro del flujo de agua. El procedimiento incluye las etapas de alimentar una solución salina que contiene una sal disuelta, NX, a un dispositivo separador de iones para formar un primer flujo salino que contiene un anión, X, y un segundo flujo salino que contiene un catión, N. El dispositivo separador de iones puede comprender, por ejemplo, una pila de electrodiálisis que incluye membranas diseñadas para separar los cationes de

los aniones.

El flujo de agua que contiene la sal de baja solubilidad, MY, también se alimenta al dispositivo separador de iones para añadir el catión, M, al primer flujo salino y para añadir el anión, Y, al segundo flujo salino. De esta manera, el anión y el catión comprendidos en la sal de baja solubilidad se separan en diferentes flujos. Durante el procedimiento se crea un primer flujo salino que contiene una sal disuelta, MX, y se crea un segundo flujo salino que contiene la sal disuelta NY. Según la presente invención, las sales NY y MX se seleccionan de manera que sean más solubles en agua que la sal MY. De esta manera, puede encontrarse presente una concentración de sales más alta en el primer y segundo flujos salinos sin alcanzar las condiciones de saturación.

En diversas realizaciones, el catión, N, puede comprender, por ejemplo, litio, sodio, potasio, cesio, rubidio, amonio, una amina o similar. El anión, X, por otra parte, puede comprender cloro, bromo, yodo, nitrato o un ion orgánico.

En una realización particular, la sal de baja solubilidad, MY, puede comprender sulfato de calcio. La sal NX puede comprender cloruro sódico. En el caso de que los materiales de partida incluyan sulfato de calcio y cloruro sódico, el primer flujo salino resultante contiene cloruro de calcio, mientras que el segundo flujo salino resultante contiene sulfato sódico. Tanto el sulfato sódico como el cloruro de calcio son mucho más solubles en agua que el sulfato de calcio.

Si se desea, el primer flujo salino y el segundo flujo salino pueden alimentarse a una cámara de precipitación para precipitar y recoger la sal de baja solubilidad, MY. El sobrenadante recogido de la cámara de precipitación puede contener la sal disuelta, NX, que seguidamente puede reciclarse y utilizarse como flujo de alimentación en el procedimiento.

En diversas realizaciones, el sobrenadante recogido de la cámara de precipitación puede contener cationes adicionales que pueden separarse y utilizarse para formar productos útiles. Por ejemplo, en una realización, el sobrenadante puede contener cationes no precipitados, M. En una realización, los cationes no precipitados, M, pueden combinarse con un carbonato para formar una sal carbonato que precipita y se separa. Por ejemplo, en el caso de que M comprenda calcio, puede formarse carbonato de calcio y utilizarse según se desee. El carbonato de calcio, por ejemplo, presenta muchos usos, entre ellos su uso como relleno en diversos productos de papelería.

En una realización alternativa, el sobrenadante recogido de la cámara de precipitación puede contener un catión seleccionado de entre el grupo que incluye magnesio, cobalto, cobre y cationes similares que presentan sales sulfato solubles. Estos cationes pueden encontrarse presentes en el agua de alimentación inicial. Según la presente invención, el sobrenadante puede alimentarse a una cámara de cristalización y/o cámara de precipitación para precipitar o cristalizar cualquiera de los cationes anteriormente indicados en forma de sal. Por ejemplo, el magnesio puede formarse en sulfato de magnesio, cloruro de magnesio o hidróxido de magnesio y recogerse. Por otra parte, el selenato y/o arsenato, puede separarse mediante precipitación en combinación con una sal, tal como el cloruro de bario, con el fin de precipitar el selenato de bario. El arsenato puede combinarse con una sal, tal como el cloruro de cinc, con el fin de precipitar el arsenato de cinc.

Otras características y aspectos de la presente invención se comentan en mayor detalle posteriormente.

Breve descripción de los dibujos

Se proporciona más particularmente una exposición completa y habilitante de la presente invención en el resto de la memoria, que incluye referencias a las figuras adjuntas, en las que:

la figura 1 es una vista en planta de una realización de un procedimiento de purificación de agua según la presente invención;

la figura 2 es una vista lateral de una realización de un dispositivo de electrodiálisis que puede utilizarse según la presente invención;

la figura 3 es una vista en planta de una realización de un procedimiento que puede utilizarse conjuntamente con el procedimiento ilustrado en la figura 1;

la figura 4 es una representación gráfica que ilustra la solubilidad del sulfato sódico en agua;

la figura 5 representa un diagrama de fases de un sistema de sulfato sódico y sulfato de magnesio; y

la figura 6 es una vista lateral de una realización de un dispositivo de electrodesionización por metátesis que puede utilizarse según la presente invención.

La utilización repetida de caracteres de referencia en la presente memoria y dibujos pretende representar características o elementos iguales o análogos de la presente invención.

Descripción detallada

El experto ordinario en la materia deberá interpretar que el presente comentario únicamente es una descripción de realizaciones ejemplares y que no pretende ser limitativo de los aspectos más amplios de la presente invención.

En general, la presente exposición se refiere a un procedimiento para purificar agua y/o a un procedimiento para separar componentes disueltos de un agua de origen para convertir los componentes en productos utilizables.

5 En una realización, por ejemplo, la presente invención se refiere a un método para separar una sal de solubilidad relativamente baja del agua. Tal como se describe en mayor detalle posteriormente, además de separar las sales de baja solubilidad del agua, el procedimiento de la presente invención también puede utilizarse para recuperar componentes disueltos contenidos en una fuente de agua. Por ejemplo, el procedimiento puede utilizarse para recuperar en forma de sales precipitadas o cristalizadas útiles, magnesio, selenio y arsénico y similares que se encuentran disueltos.

10 Con el crecimiento de la población, actualmente existe una necesidad de procedimientos mejorados de desalinización para convertir el agua salina en agua potable que pueda utilizarse para el consumo humano, el consumo animal, la irrigación o con otros fines. Sin embargo, un problema que se presenta frecuentemente en los procedimientos de desalinización es la capacidad de procesar aguas salobres que contienen sales de solubilidad relativamente baja, tales como sales divalentes. Por ejemplo, muchas aguas salobres procedentes de reservas de agua interiores contienen sales divalentes tales como sulfato de calcio en concentraciones mayores que sales monovalentes tales como el cloruro sódico. A título de ejemplo, el agua subterránea en la cuenca Tularosa de Nuevo México se caracteriza por una elevada concentración de sulfato de calcio. Durante los procedimientos de desalinización, las sales divalentes, tales como el sulfato de calcio, presentan una tendencia a incrementar su concentración, provocando que la sal divalente precipite en el flujo de concentración del procedimiento. Una vez formado, el precipitado provoca diversos problemas. Por ejemplo, el precipitado puede ensuciar los equipos de procesamiento y también puede provocar el deterioro del rendimiento del procedimiento.

25 Un aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para separar sales divalentes, tales como el sulfato de calcio, de un agua de alimentación salina sin provocar ninguna precipitación indeseada de la sal divalente. A título de ejemplo únicamente, la descripción siguiente comenta la separación de la sal divalente, el sulfato de calcio, de un agua de alimentación. Sin embargo, debe entenderse que los principios de la presente invención pueden aplicarse a cualquier sal adecuada. Entre otras sales que pueden procesarse según la presente invención se incluyen, por ejemplo, el sulfato de bario y el sulfato de estroncio.

30 Con el fin de separar la sal divalente del agua de alimentación, ésta se alimenta a un dispositivo separador de iones que transfiere los aniones y los cationes del agua de alimentación a soluciones separadas. En particular, por lo menos una parte de los cationes contenidos en el agua de alimentación se separa del agua de origen y se transfiere a un primer flujo salino. De manera similar, por lo menos una parte de los aniones contenidos en el agua de alimentación se separa del agua de alimentación y se alimenta a un segundo flujo salino. El agua de alimentación desalinizada seguidamente puede utilizarse según se desee o alimentarse a procedimientos de purificación adicionales.

35 Según la presente invención, también se alimenta una segunda sal, tal como una sal monovalente, al dispositivo separador de iones. Los cationes de la segunda sal se alimentan al segundo flujo salino, mientras que el anión de la segunda sal se alimenta al primer flujo salino. De esta manera, las dos sales que entran en el dispositivo separador de iones intercambian sus iones de pareja, formando dos sales diferentes.

40 Por ejemplo, en el caso de que el agua de alimentación contenga sulfato de calcio y la segunda sal comprende una sal monovalente tal como cloruro sódico, el primer flujo salino producido en el procedimiento contiene cloruro de calcio, mientras que el segundo flujo salino contiene sulfato sódico. De esta manera, en resumen, dos sales, el sulfato de calcio y el cloruro sódico, presentes en dos flujos de diluido separados intercambian parejas formando sulfato sódico y cloruro de calcio en dos flujos de concentrado separados.

45 50 El dispositivo separador de iones utilizado para separar independientemente los cationes y los aniones puede variar dependiente de la aplicación particular. Por ejemplo, puede utilizarse una pila de electrodiálisis que contenga membranas de intercambio iónico. Una realización particular utiliza una pila de electrodiálisis, con frecuencia denominada pila de electrodiálisis-metátesis, que presenta una celda repetitiva con cuatro membranas. En todavía otras realizaciones, puede utilizarse un dispositivo de diálisis de Donnan, puede utilizarse un dispositivo de columna de intercambio iónico o puede utilizarse un procedimiento de electrodesionización. En la electrodesionización por metátesis, el material de intercambio iónico se sitúa entre la membrana de intercambio aniónico y la membrana de intercambio catiónico de una pila de electrodiálisis-metátesis en contacto con el agua de alimentación y proporciona un camino conductor para que los iones migren desde la solución de diluido.

55 60 Con referencia a la fig. 2, por ejemplo, se ilustra una realización de un dispositivo de electrodiálisis 10 que puede utilizarse según el procedimiento de la presente invención. Tal como se muestra, el dispositivo de electrodiálisis 10 incluye una pluralidad de membranas espaciadas entre una pareja de electrodos 12 y 14. Más concretamente, las membranas incluyen una membrana permeable a los aniones 16 y una membrana permeable a los cationes 18. Tal como se muestra, la fuente de agua salina que contiene, en la presente realización, sulfato de calcio se alimenta entre las membranas 16 y 18.

Tal como se muestra, el dispositivo ejemplar de electrodiálisis 10 incluye además membranas que son selectivas para los iones monovalentes. En particular, el dispositivo de electrodiálisis incluye una membrana selectiva para los aniones monovalentes 20 y una membrana selectiva para los cationes monovalentes 22. Tal como se muestra, el flujo salino que contiene una sal monovalente, tal como cloruro sódico, se alimenta entre la membrana 20 y la membrana 22. Se utilizan membranas selectivas para iones monovalentes para las membranas 20 y 22 para el caso de que el flujo salino se encuentre contaminado por iones divalentes. Sin embargo, la utilización de membranas selectivas para iones monovalentes puede no resultar necesaria en el caso de que la solución de sal monovalente se encuentre esencialmente libre de iones divalentes.

Al aplicar potencial eléctrico a los electrodos, partes de los aniones migran a través de las membranas permeables a los aniones 16 y 20, mientras que partes de los cationes migran a través de las membranas permeables a los cationes 18 y 22.

Las cuatro membranas, 16, 18, 20 y 22, pueden considerarse una única celda unitaria dentro del dispositivo de electrodiálisis 10. En una realización, la celda unitaria que comprende las cuatro membranas puede encontrarse repetida en el dispositivo. La repetición de la celda unitaria incrementa adicionalmente el área superficial disponible para el transporte de aniones y cationes. Durante el funcionamiento del dispositivo, se aplica un potencial eléctrico a los electrodos 12 y 14. Al repetirse la celda unitaria entre una única pareja de electrodos, el flujo de soluciones a los compartimientos entre las membranas puede producirse en paralelo o en serie o en combinaciones de en paralelo y en serie. En el flujo paralelo de la reserva de agua salina, el flujo 24 se divide en dos o más compartimientos reductores, estando definido cada uno por una membrana 16 y una membrana 18. En un flujo en serie de la fuente de agua salina, un flujo de solución 32 de salida de un compartimiento de solución definido por una membrana 16 y una membrana 18 entraría como flujo 24 en otro compartimiento de solución definido por una membrana 16 y una membrana 18.

Tal como se ilustra en la fig. 2, el dispositivo de electrodiálisis 10 incluye dos flujos de alimentación 24 y 26. El flujo de alimentación 24 comprende una fuente de agua salina que debe purificarse en el procedimiento mediante la separación del sulfato de calcio. El segundo flujo de alimentación 26 comprende una reserva de sal monovalente, ilustrada como solución de cloruro sódico. La sal contenida en el segundo flujo de alimentación 26 se selecciona para proporcionar iones que, al emparejarlos con los iones contenidos en la sal divalente de la fuente de agua salina 24, no resultan en la formación de un precipitado en los compartimientos de concentración del dispositivo de electrodiálisis 10.

En la realización mostrada en la fig. 2, el segundo flujo de alimentación 26 contiene cloruro sódico. Sin embargo, debe interpretarse que pueden encontrarse contenidas otras diversas sales en el segundo flujo de alimentación. Los iones monovalentes en el segundo flujo de alimentación pueden ser de sales añadidas al procedimiento y pueden derivarse de iones monovalentes presentes en el agua de alimentación salina. Por ejemplo, el segundo flujo salino 26 puede contener una sal disuelta, NX, que contiene un catión, N, y un anión, X. En el caso en que la sal escasamente soluble en el agua de alimentación salina sea sulfato de calcio, N es representativo de cationes que forman sales sulfato que son sustancialmente solubles en agua y puede comprender litio, sodio, potasio, cesio, rubidio, amonio, una amina, o cualquier otro catión adecuado. X es representativo de aniones que forman sales de calcio que son sustancialmente solubles en agua y puede comprender cloruro, bromuro, yoduro, nitrato, un ion orgánico y similares.

Tal como se ha indicado anteriormente, en una realización particular, los iones monovalentes en el segundo flujo de alimentación 26 pueden derivarse del agua de alimentación salina 24. De hecho, se consiguen eficiencias significativas en el caso de que el segundo flujo salino se derive de la reserva de alimentación. Resulta particularmente ventajoso que el segundo flujo salino 26 se derive de la reserva de alimentación incluso en el caso de que la sal disuelta NX se encuentre presente en la reserva de alimentación a una concentración relativamente baja, respecto a la concentración de MY (tal como sulfato sódico) en la reserva de alimentación 24. En particular, debido a que la sal en el segundo flujo de alimentación puede utilizarse repetidamente, la reserva de alimentación 24 puede utilizarse para producir el segundo flujo salino incluso en el caso de que la sal se encuentra a una concentración relativamente baja.

En general, el segundo flujo salino 26 puede derivarse de la reserva de alimentación 24 de cualquier manera adecuada, tal como resultará evidente para el experto en la materia. Por ejemplo, en una realización, una parte de la reserva de alimentación puede desviarse para formar el segundo flujo salino. Alternativamente, por lo menos una parte de la reserva de alimentación puede pasarse en primer lugar por un dispositivo de desalinización capaz de separar la sal de la reserva de alimentación que formará el segundo flujo salino. Por ejemplo, en una realización, la reserva de alimentación 24 puede alimentarse a un dispositivo de nanofiltración, seguido de un dispositivo de ósmosis inversa con el fin de producir el segundo flujo salino que contiene una sal disuelta, tal como cloruro sódico. Mediante la utilización de un dispositivo de desalinización, puede incrementarse la concentración salina, tal como la concentración de cloruro sódico, hasta un nivel suficiente para la utilización en el dispositivo de electrodiálisis, tal como se muestra en la fig. 1.

La concentración de la sal en el segundo flujo de alimentación puede variar dependiendo de la aplicación particular y de los resultados deseados. Por ejemplo, la concentración de la sal en el segundo flujo de alimentación puede igualarse sustancialmente a la concentración de la sal de baja solubilidad en el flujo de alimentación 24. A título ejemplar únicamente, por ejemplo la concentración de la sal contenida en el segundo flujo de alimentación 26 puede ser de entre aproximadamente 0,01 eq./l y aproximadamente 5,5 eq./l, tal como de entre aproximadamente 3,5 eq./l y aproximadamente 4,0 eq./l.

El dispositivo de electrodiálisis 10, debido a la disposición de las membranas, provoca que los iones de las sales o de los electrolitos en los dos flujos 24 y 26 cambien de parejas. Específicamente, en las realizaciones mostradas en la fig. 2, la fuente de agua salina 24 contiene iones de calcio y de sulfato, mientras que el segundo flujo de alimentación 26 contiene iones de sodio y de cloro. Al alimentarlo al dispositivo de electrodiálisis 10, se produce un primer flujo salino 28 que contiene cloruro de calcio y se produce un segundo flujo salino 30 que contiene sulfato sódico. Tal como se muestra, por ejemplo, los iones de calcio migran a través de la membrana permeable a los cationes 18, mientras que los iones cloruro migran a través de la membrana selectiva para aniones monovalentes 20, formando la solución de cloruro de calcio 28. De manera similar, los iones sulfato migran a través de la membrana permeable a los aniones 16, mientras que los cationes sodio migran a través de la membrana selectiva para cationes monovalentes 22, formando el flujo de sulfato sódico 30.

Resulta particularmente ventajoso que el cloruro de calcio y el sulfato sódico sean mucho más solubles en agua que el sulfato de calcio contenido en la fuente de agua salina 24. Debido a que las soluciones de sulfato sódico y de cloruro de calcio presentan una solubilidad en agua relativamente alta, pueden concentrarse apreciablemente mediante recirculación de las soluciones por el dispositivo de electrodiálisis 10 si se desea.

Por ejemplo, la concentración de calcio en el flujo salino 28 y la concentración de sulfato en el flujo salino 30 pueden ser mucho mayores que la concentración de calcio y sulfato en la reserva de alimentación 24. En una realización, por ejemplo, la concentración de calcio en el flujo salino 28 y/o la concentración de sulfato en el flujo salino 30 puede ser el doble de la concentración de calcio y/o sulfato en la reserva de alimentación 24, tal como tres veces la concentración, tal como cuatro veces la concentración, o, en una realización, incluso cinco veces la concentración.

Tal como se ha indicado anteriormente, el cloruro de calcio y el sulfato sódico son relativamente solubles en agua, especialmente en comparación con el sulfato de calcio.

Por ejemplo, la solubilidad del sulfato sódico en agua se ilustra en la fig. 4. Tal como se muestra, en el intervalo de temperaturas de 0°C a 33°C, la solubilidad en agua se incrementa drásticamente a medida que se incrementa la temperatura. Se informa de que la solubilidad del sulfato sódico es de aproximadamente 50 g/100 ml de agua a 33°C y de 4,76 g/100 ml de agua a 0°C. La solubilidad del cloruro de calcio es de 159 g/100 ml de agua a 0°C y de 59,5 g/100 ml de agua a 100°C. Las solubilidades indicadas pueden compararse con las del sulfato de calcio, que, a 30°C, presenta una solubilidad de sólo 0,209 g/100 ml de agua.

Tal como se ha indicado anteriormente, en una realización alternativa, el dispositivo de electrodiálisis 10 puede comprender electrodesionización por metátesis. En la electrodesionización por metátesis, los compartimientos en el dispositivo 10 contienen material de intercambio iónico. El relleno de intercambio de iones en los compartimientos puede ser una mezcla de perlas de intercambio aniónico y de intercambio catiónico, aunque puede encontrarse presente un único tipo de resina. Además, el relleno de intercambio iónico puede encontrarse en forma de fibras, tejido, espuma y similares.

Con referencia a la fig. 6, por ejemplo, se muestra un dispositivo de electrodesionización por metátesis 110. De manera similar a la fig. 2, se han utilizado numerales de referencia similares para indicar elementos similares. En el dispositivo de electrodesionización por metátesis 110, se alimenta agua de alimentación 24 entre las membranas 16 y 18 permeables a los iones. Además, el dispositivo de electrodesionización por metátesis 110 contiene además material de intercambio iónico 112 situado entre la membrana 16 y la membrana 18. Tal como se ha indicado anteriormente, el material de intercambio iónico 112 puede comprender una mezcla de perlas de intercambio aniónico y de intercambio catiónico. El material de intercambio iónico 112 mantiene la conductividad entre las membranas 16 y 18 y entre los electrodos 12 y 14, lo que permite separar mayores cantidades de aniones y cationes del agua de alimentación 24.

La fuente de agua salina 24, tal como se muestra en la fig. 2, puede proceder de diversas fuentes. Por ejemplo, en una realización, la fuente de agua salina 24 procede directamente de un agua de alimentación no sometida a ninguna preconcentración. En dicha realización, el dispositivo de electrodiálisis 10 puede constituir el único procedimiento utilizado para la desalinización del agua de origen.

Sin embargo, en otras realizaciones, el procedimiento puede ponerse en práctica en forma híbrida con otro dispositivo de desalinización con el fin de ayudar al mantenimiento de una concentración elevada de los iones que deben ser separados por el dispositivo de electrodiálisis 10. El otro dispositivo de desalinización puede comprender un dispositivo de membrana de presión, tal como de ósmosis inversa o de nanofiltración; un dispositivo controlado químicamente, tal como de intercambio iónico o de diálisis de Donnan; o un dispositivo eléctrico, tal como de electrodiálisis o de electrodesionización, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, en una realización, uno o

más de los flujos de producto que salen del dispositivo de electrodiálisis 10, tal como se muestra en la fig. 1, pueden alimentarse a otro dispositivo de desalinización con el fin de producir agua adecuada para el consumo humano o animal.

5 En una realización alternativa, la fuente de agua comprende un flujo de subproducto obtenido a partir de un procedimiento de ósmosis inversa. El procedimiento de ósmosis inversa puede utilizarse para producir agua potable, produciendo simultáneamente la fuente de agua salina 24. A continuación, puede utilizarse un procedimiento de la presente invención para tratar la fuente de agua salina con el fin de producir cantidades adicionales de agua potable y con el fin de obtener subproductos útiles.

10 En todavía otra realización alternativa, la fuente de agua salina 24 puede dividirse entre los flujos de alimentación de tanto el procedimiento de ósmosis inversa u otro dispositivo de desalinización, por ejemplo de nanofiltración, y el procedimiento de electrodiálisis.

15 Tal como se muestra en la fig. 2, tras pasar la fuente de agua salina 24 por el dispositivo de electrodiálisis 10, se produce un flujo de producto o flujo de diluido 32. Dependiendo de la aplicación particular, el flujo de diluido 32 puede obtenerse en forma potable o requerir un procesamiento adicional. En otras realizaciones, el flujo de diluido puede ser suficientemente limpio para verterse nuevamente en un agua de alimentación natural.

20 En una realización, la totalidad o una parte del flujo de diluido 32 puede alimentarse a una dispositivo de desalinización con el fin de producir un flujo de agua purificada. Por ejemplo, la totalidad o una parte del flujo de diluido 32 puede alimentarse a un dispositivo de nanofiltración o a un dispositivo de ósmosis inversa con el fin de producir un flujo de agua purificada y un flujo salino. El flujo salino puede alimentarse nuevamente a la reserva de alimentación 24 si se desea.

25 Tal como se ha indicado anteriormente, en una realización, la fuente de agua salina 24 puede comprender un flujo de subproducto obtenido de un procedimiento de ósmosis inversa. Si se desea, en la presente realización, la totalidad o una parte del flujo de diluido 32 puede reciclarse nuevamente al procedimiento de ósmosis inversa o alimentarse a otro procedimiento de ósmosis inversa. De esta manera, se incrementa el rendimiento efectivo de agua potable. El dispositivo de electrodiálisis 10 puede diseñarse para que funcione a sustancialmente la misma presión que el procedimiento de ósmosis inversa con el fin de evitar el coste de represurizar el flujo de diluido 32 previamente al reciclado. En el caso de que el volumen total del flujo de diluido 32 se recicla a una alimentación de ósmosis inversa, en determinadas aplicaciones, puede producirse la acumulación de materiales concentrados que no han sido separados por el procedimiento de electrodiálisis. Si se desea, puede purgarse una cantidad apropiada de la solución con el fin de controlar dicha acumulación.

30 En el caso de que se desee utilizar el procedimiento de la presente invención para producir cantidades adicionales de agua purificada, el incremento de la recuperación de agua purificada puede ser significativo. Por ejemplo, puede recuperarse como agua purificada tras el procedimiento más de aproximadamente 67%, tal como más de aproximadamente 80%, tal como más de aproximadamente 90%, tal como más de aproximadamente 95%, y, en una realización, tal como más de aproximadamente 98% del agua contenida en la reserva de alimentación 24. Las recuperaciones anteriormente indicadas resultan posibles incluso en el caso de que la reserva de alimentación 24 se encuentre saturada por la sal de baja solubilidad en cantidades superiores a 50%, 70%, 80% o incluso 90% del nivel de saturación.

45 Tal como también se ilustra en la fig. 2, el flujo de suministro de cloruro sódico 26 también forma un flujo de diluido 34. De manera similar, la totalidad o una parte del flujo de diluido 34 puede alimentarse y reciclarse a un flujo de alimentación a ósmosis inversa y purgarse una parte apropiada. Dependiendo de la concentración de iones en el flujo de diluido 34, el flujo también puede reciclarse de vuelta al dispositivo de electrodiálisis 10 para suministrar iones adicionales de sodio y cloro al procedimiento.

50 En una realización, la totalidad o una parte del flujo de diluido 34 puede alimentarse a cualquier procedimiento de desalinización adecuado, con el fin de producir un flujo de agua purificada y un flujo salino más concentrado que contenga, por ejemplo, iones de sodio y cloro. El flujo salino concentrado seguidamente puede reciclarse para su utilización como el flujo de suministro salino 26 para el dispositivo de electrodiálisis 10. De esta manera, se recuperan mayores cantidades de agua purificada durante el procedimiento.

60 Tal como se muestra en la fig. 2, la fuente de agua salina 24 y el flujo de suministro de cloruro sódico 26 pueden incluir sales disueltas adicionales, dependiendo de la aplicación particular. Por ejemplo, la fuente de agua salina 24 puede incluir cloruro sódico disuelto. El procedimiento puede diseñarse para separar una parte apreciable de los iones a medida que pasan por la celda de electrodiálisis. En otras realizaciones, los iones pueden permanecer en el flujo de producto y no interferir con la utilización final del agua resultante, o el flujo de producto puede alimentarse a procedimientos adicionales para su separación.

65 En una realización, la fuente de agua salina 24 puede incluir diversos iones, tales como magnesio, selenato,

arsenato y similares. En general, dichos iones pueden separarse de la fuente de agua salina mediante migración a través de la membrana permeable a los cationes 18 ó la membrana permeable a los aniones 16. De esta manera, los cationes magnesio pueden migrar al primer flujo salino 28 y los iones selenato y arsenato pueden migrar al segundo flujo salino 30. Tal como se describe en mayor detalle posteriormente, estos iones pueden separarse de manera que formen un producto útil.

De manera similar, el flujo de suministro de cloruro sódico también puede incluir iones divalentes, dependiendo del origen de la solución de cloruro sódico. La utilización de membranas selectivas para iones monovalentes reduce la migración no deseada de los iones divalentes al interior de los compartimientos concentradores. En el caso de que se utilice una solución relativamente pura de cloruro sódico a modo de flujo de suministro de cloruro sódico 26, la selectividad para iones monovalentes puede no ser una propiedad necesaria para las membranas 20 y 22.

Con referencia a la fig. 1, se ilustra una realización de un procedimiento que incorpora el dispositivo de electrodiálisis 10 de la fig. 2. Tal como se muestra, la fuente de agua salina 24 y el flujo de suministro de cloruro sódico 26 se alimentan al dispositivo de electrodiálisis 10 para formar un flujo de producto 32 y un flujo de diluido de cloruro sódico 34. En el dispositivo de electrodiálisis 10 también se forman un primer flujo salino 28 que contiene cloruro de calcio y un segundo flujo salino 30 que contiene sulfato sódico. En la realización mostrada en la fig. 1, el flujo de producto 32 se recircula a través del dispositivo de electrodiálisis 10 y se retiran partes al combinarse el flujo de producto con la fuente de agua salina. De manera similar, el flujo de salida de cloruro sódico 34 también puede hacerse circular al flujo de suministro de cloruro sódico 26, desviando una parte a la reserva de alimentación 24.

El flujo de producto 32 y el flujo de diluido de cloruro sódico 34 pueden recircularse para alcanzar la reducción deseada de la concentración salina. En las operaciones a gran escala, la longitud de recorrido en el dispositivo de electrodiálisis 10 puede ser suficiente para que se produzca la reducción deseada en un único paso entre las membranas.

A continuación se describe en mayor detalle el tratamiento del primer flujo salino 28 y del segundo flujo salino 30. Tal como se muestra en la fig. 1, el primer flujo salino 28 contiene cloruro de calcio y posiblemente otros componentes, tales como cloruro sódico y cloruro de magnesio disueltos. Por otra parte, el segundo flujo salino 30, contiene sulfato sódico y posiblemente otras sales disueltas, tales como cloruro sódico. El cloruro de calcio es muy soluble en agua incluso a temperatura baja. Por otra parte, el sulfato sódico, aunque mucho más soluble en agua que el sulfato de calcio, presenta una solubilidad menor a temperaturas más bajas, tal como se muestra particularmente en la fig. 4. Por ejemplo, en el caso de que la temperatura de funcionamiento del dispositivo de electrodiálisis caiga en exceso, el sulfato sódico puede cristalizar en el dispositivo. Sin embargo, el funcionamiento del dispositivo de electrodiálisis a una temperatura próxima a 33°C permite una concentración relativamente alta de sulfato sódico disuelto en el agua.

En una realización de la presente invención, las soluciones ricas en sulfato sódico y cloruro de calcio pueden transportarse separadamente para su gestión o para la recuperación de los constituyentes valiosos. Puede resultar necesario un flujo de suministro de cloruro sódico (o una sal apropiada que comprenda iones monovalentes que no formen sales escasamente solubles con calcio o sulfato) para alimentar los compartimientos entre las membranas 20 y 22, tal como se muestra en la fig. 2. Las condiciones de funcionamiento del sistema pueden ajustarse de manera que la salinidad del efluente empobrecido en cloruro sódico 34 sea similar a la del flujo de alimentación 24, y de manera que la solución de efluente se combine con el flujo de alimentación 24 ó se someta a tratamiento separado mediante ósmosis inversa para producir agua dulce.

Alternativamente, en el caso de que se utilice sal cristalina como fuente del flujo de suministro de cloruro sódico, pueden añadirse cristales de cloruro sódico y agua de reposición a un tanque de suministro a través del cual se hace circular la solución.

En la disposición ilustrada en la fig. 1, la totalidad del agua en los flujos de cloruro de calcio y de sulfato sódico se derivó del transporte a través de las membranas de intercambio iónico. Dicho transporte del agua incluía la ósmosis, el agua de hidratación de los iones transportados y la electro-ósmosis. El transporte de agua a través de una membrana depende de las propiedades de la membrana y de la composición de la solución. Como regla general, aproximadamente cinco moléculas de agua acompañan a un ion a través de la membrana. De esta manera, un par de iones monovalentes transportaría aproximadamente diez moléculas de agua, es decir, por cada mol de sal se transportarían diez moles de agua (180 g). Siguiendo esta argumentación, una solución de NaCl 5,5 molar experimentaría una reducción de volumen pero ninguna variación de la concentración tras fluir a través del compartimiento salino del dispositivo ilustrado en la fig. 2. Por otra parte, una solución de NaCl más diluida que 5,5 molar experimentaría una reducción de tanto volumen como concentración.

Se considera que pueden existir condiciones bajas las que el transporte de agua a través de las membranas resulte insuficiente para mantener las sales en los compartimientos de concentrado, particularmente el sulfato sódico, a niveles inferiores a sus límites de solubilidad. En este tipo de situaciones, los medios para garantizar que no se superan los límites de solubilidad en los flujos de concentrado 28 y 30 pueden incluir uno o una combinación de los puntos siguientes:

1. adición de agua de dilución. El agua podría derivarse del agua permeada del procedimiento de ósmosis inversa con un tratamiento apropiado, tal como el ablandamiento, con el fin de eliminar las especies iónicas no deseadas.

2. Elevación de la temperatura de funcionamiento con el fin de incrementar la solubilidad de las sales. En el caso del sulfato sódico, la elevación de la temperatura no debería exceder de manera sustancial aproximadamente 33°C, que se informa que es la temperatura de máxima solubilidad del sulfato sódico.

3. Retirada del flujo circulante de una parte de la sal con tendencia a precipitar. En el caso del sulfato sódico, la retirada puede conseguirse desviando una parte del flujo a un cristizador 36, tal como se muestra en la fig. 1, reducir la temperatura de la solución retirada hasta el punto en que se forman cristales de sulfato sódico, retirar los cristales, calentar el sobrenadante y devolver el sobrenadante caliente al flujo circulante. Por ejemplo, con referencia a la fig. 5, se ilustra un diagrama de fases del sulfato sódico y el sulfato de magnesio en el sistema. Las zonas en la figura representan la composición de cristales sólidos en equilibrio a la temperatura mostrada en la escala inferior, con una solución saturada que presenta las propiedades de las dos sales indicadas en la escala a la izquierda. Para una solución pura de sulfato sódico, la composición sería la mostrada en la parte superior de la figura. La figura indica que un cristal de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (sal de Glauber) se convertirá en sulfato sódico anhidro (tenardita) al calentarla a una temperatura superior a aproximadamente 33°C.

4. Circulación de una parte del flujo de sulfato sódico a una pila de electrodiálisis bipolar (BPED) para dividir la sal en un flujo ácido y un flujo básico. El flujo básico comprendería NaOH. El flujo ácido comprendería H_2SO_4 en el caso de que la BPED sea del tipo de 3 compartimientos (membranas A, C y BP) o NaHSO_4 en el caso de que la BPED sea del tipo de 2 compartimientos (membranas C y BP). Los flujos de producto procedentes de la BPED preferentemente se utilizarían en el pretratamiento del agua de alimentación que contiene $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. La adición de NaOH a la alimentación provocaría la precipitación del CaCO_3 y la adición del ácido neutralizaría cualquier ion residual de HCO_3 y liberaría CO_2 .

En una realización, tal como se muestra en la fig. 1, el primer flujo salino 28 y el segundo flujo salino 30 tras salir del dispositivo de electrodiálisis 10 se alimentan a una cámara de precipitación 38. Dentro de la cámara de precipitación 38 se mezclan los flujos salinos, provocando la precipitación controlada del sulfato de calcio. El sulfato de calcio precipitado 40 puede separarse de la cámara de precipitación 38 mediante sedimentación, centrifugación, filtración o cualquier otro método utilizado comúnmente para la eliminación de los sólidos suspendidos. El sulfato de calcio precipitado, tras su recolección, puede transportarse y comercializarse como subproducto útil.

En una realización, por ejemplo, la cámara de precipitación 38 puede comprender un clarificador de contacto sólido de flujo ascendente.

Con el fin de controlar el procedimiento de precipitación dentro de la cámara de precipitación 38, utilizando cualesquiera dispositivos adecuados puede realizarse un seguimiento de las concentraciones de iones calcio y del caudal del primer flujo salino 28 y de la concentración de iones sulfato y del caudal del segundo flujo salino 30 que entran en la cámara de precipitación. En una realización preferente, puede realizarse un seguimiento con un cromatógrafo de iones de la concentración de iones sulfato del sobrenadante en el interior de la cámara de precipitación o que rebosa la misma. Bajo las premisas apropiadas sobre el acercamiento al equilibrio y un algoritmo de control adecuado, puede controlarse el caudal de cada uno de los flujos salinos con el fin de controlar la formación de precipitado. Si se desea, también puede desviarse una parte del flujo que contiene el exceso de iones divalentes.

Dentro de la cámara de precipitación 38, puede mantenerse un exceso de iones sulfato o de iones calcio, dependiendo de la aplicación particular y de los resultados deseados. En el caso de que se mantenga un exceso de iones sulfato en la cámara de precipitación, puede mantenerse la concentración de equilibrio de calcio a un nivel bajo.

En el caso de que se utilice la cristalización del sulfato sódico para controlar su concentración en la solución circulante a través del dispositivo de electrodiálisis 10, puede disolverse una parte del sulfato sódico cristalino y añadirse a la cámara de precipitación 38 para satisfacer los requisitos estequiométricos del sulfato con el fin de precipitar esencialmente la totalidad del calcio enviado al tanque de precipitación. El líquido para la disolución de los cristales de sulfato sódico preferentemente se deriva del sobrenadante de la cámara de precipitación con el fin de minimizar el volumen de solución de sobrenadante que debe procesarse adicionalmente. En algunos casos no se requiere líquido adicional para la recuperación de solución de sulfato sódico a partir de los cristales. Bajo condiciones normales, se espera que los cristales sean de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (sal de Glauber). Al calentar a una temperatura superior a aproximadamente 33°C, los cristales pueden descomponerse y formar cristales anhidros de sulfato sódico (tenardita) y una solución saturada de sulfato sódico. Dicha solución saturada puede añadirse a la cámara de precipitación para incrementar la concentración de la solución en la misma y satisfacer los requisitos estequiométricos.

Tras la precipitación del sulfato de calcio en la cámara de precipitación 38, se forma un sobrenadante 42. El sobrenadante 42 puede someterse a un procesamiento adicional, tal como se muestra en la fig. 3 con el fin de eliminar componentes adicionales según se desee.

Tras la precipitación del CaSO_4 , el sobrenadante 42 presenta una concentración apreciable de NaCl y se encuentra

sustancialmente saturada con CaSO_4 . Además, el sobrenadante 42 también puede incluir otros componentes disueltos diversos, tales como magnesio, selenio, arsénico y similares. La presencia de estos componentes disueltos depende de manera general de la reserva de alimentación 24.

5 En una realización, el sobrenadante 42 del que se ha retirado el precipitado de CaSO_4 se envía a través de un segundo dispositivo de electrodiálisis 50. El segundo dispositivo de electrodiálisis puede incluir, por ejemplo, una membrana selectiva para iones monovalentes 52 y una membrana selectiva para cationes monovalentes 54 en una disposición repetitiva. Mediante la alimentación del sobrenadante 42 entre las dos membranas, se retiran los iones de sodio y de cloro. El flujo de concentrado 56 que sale del segundo dispositivo de electrodiálisis 50 contiene, de esta manera, cloruro sódico disuelto que seguidamente puede alimentarse al primer dispositivo de electrodiálisis 10, tal como se muestra en la fig. 1 para suministrar cloruro sódico disuelto al procedimiento de metátesis. Tal como se ha indicado anteriormente, al obtener el suministro de cloruro sódico 26 de la reserva de alimentación 24, se alcanzan diversas eficiencias.

15 Es generalmente conocido por el experto en la materia que el rechazo del sulfato por parte de las membranas selectivas para aniones monovalentes resulta más eficiente que el rechazo de iones calcio por parte de las membranas selectivas para cationes monovalentes. De esta manera, en una realización, pueden controlarse las condiciones en el interior de la cámara de precipitación 38 de manera que se encuentre presente un exceso de iones sulfato en el sobrenadante 42.

20 En la realización mostrada en la fig. 3, el dispositivo separador de iones comprende un dispositivo de electrodiálisis 50. Sin embargo, debe entenderse que pueden utilizarse en el procedimiento otros diversos dispositivos separadores de iones. Por ejemplo, en una realización alternativa, los iones sodio y los iones cloro pueden recuperarse del sobrenadante mediante nanofiltración. En todavía otras realizaciones, el sobrenadante 42 puede alimentarse a través de una serie de dispositivos separadores de iones. Los dispositivos separadores de iones en la serie pueden comprender dispositivos similares o dispositivos diferentes.

25 Alternativamente o adicionalmente, una etapa adicional beneficiosa aunque no esencial es retirar los iones Ca^{++} residuales del sobrenadante 42 de la etapa de precipitación de CaSO_4 . Por ejemplo, en una realización, el sobrenadante 42 puede alimentarse a una cámara de precipitación de carbonatos 60 en la que se precipita el exceso de iones calcio en forma de carbonato de calcio. Más particularmente, pueden retirarse iones de Ca^{++} residuales mediante la adición de una sal carbonato tal como Na_2CO_3 , seguido de la neutralización con ácido, tal como HCl o H_2SO_4 , y opcionalmente mediante la eliminación del CO_2 mediante cualquier medio convencional. En el caso de que el sobrenadante 42 contenga suficientes iones de HCO_3^- , la eliminación de los iones de Ca^{++} residuales puede conseguirse mediante la adición de una base, tal como NaOH o $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Entre los beneficios de retirar los iones de Ca^{++} residuales se incluyen incrementar la pureza de las sales de magnesio (en caso de hallarse presentes) que deben recuperarse en una etapa posterior del procedimiento y reducir la tendencia a la precipitación del CaSO_4 en el dispositivo de electrodiálisis 10.

40 Resulta particularmente ventajoso que el precipitado de carbonato de calcio recuperado en la cámara de precipitación de carbonato 60 puede recogerse y reutilizarse según se desee. El carbonato de calcio, por ejemplo, puede utilizarse en diversos procedimientos industriales. Por ejemplo, el carbonato de calcio precipitado, por ejemplo, se utiliza comúnmente como relleno en muchos productos, tales como los productos de papelería.

45 Tras pasar el flujo de sobrenadante 42 a través de la cámara de precipitación de carbonato 60 en caso de hallarse presente y a través del segundo dispositivo de electrodiálisis 50, se produce un flujo remanente 62. El flujo 62 puede contener cantidades residuales de iones sodio y cloro, y posiblemente diversos iones multivalentes. Entre los iones multivalentes que pueden encontrarse presentes se incluyen, por ejemplo, diversos iones metálicos, tales como los iones de magnesio. El flujo 62 también puede contener selenio, arsénico y otros diversos componentes, dependiendo del origen de la fuente de agua de alimentación. En una realización, dichos componentes remanentes pueden retirarse del flujo 62, formando diversos productos utilizables.

50 Por ejemplo, tal como se muestra en la fig. 3, el flujo 62 puede, en primer lugar, alimentarse a una cámara de cristalización 64. La cámara de cristalización 64 puede utilizarse para cristalizar y retirar diversas sales metálicas, tales como las sales de magnesio. Por ejemplo, dependiendo de los componentes presentes en el flujo 62, el magnesio puede cristalizarse en forma de sulfato de magnesio, cloruro de magnesio o precipitar en forma de hidróxido de magnesio.

60 Por ejemplo, en una realización, el flujo 62 puede contener iones de magnesio, iones sulfato y cantidades residuales de iones sodio e iones cloro.

65 En peso, la solubilidad del MgSO_4 es inferior a la del NaCl a 0°C y sustancialmente superior a la del NaCl a 100°C . Por lo tanto, en el caso de que la concentración de MgSO_4 en la solución sea apreciablemente superior a la concentración de NaCl , puede recuperarse el MgSO_4 mediante cristalización. Puede utilizarse cualquier medio convencional de recuperación del MgSO_4 . Por ejemplo, puede suministrarse calor a presión atmosférica o elevada con el fin de evaporar el agua bajo condiciones de alta solubilidad y después enfriar la solución mediante aplicación

- de un vacío. El calentamiento y enfriamiento pueden realizarse por lotes en un único recipiente o pueden llevarse a cabo en recipientes separados. Puede continuarse el calentamiento hasta eliminar suficiente agua para incrementar el contenido de NaCl del líquido hasta el 80% de su valor de saturación. Puede producirse cierta cristalización del $MgSO_4$ en la caldera. A continuación, el líquido (y los cristales de $MgSO_4$ en el caso de que se hayan formado) se transfiere a un recipiente de evaporación, que puede someterse a agitación. Con la eliminación sustancial del $MgSO_4$ mediante cristalización, puede reciclarse una parte de la solución rica en NaCl para incrementar la concentración de NaCl del flujo de alimentación al segundo dispositivo de electrodiálisis 50 ó para incrementar la recuperación de $MgSO_4$.
- Alternativamente, en el caso de que los iones cloruro se encuentren en una concentración superior a la de los iones sulfato, pueden formarse cristales de cloruro de magnesio en la cámara de cristalización 64. Por ejemplo puede retirarse el cloruro de magnesio mediante evaporación, seguido del enfriamiento para cristalizar el cloruro de magnesio. La evaporación incrementa la concentración de cloruro sódico y cloruro de magnesio. La solubilidad del cloruro sódico no resulta significativamente afectada por la temperatura, mientras que la solubilidad del cloruro de magnesio es sustancialmente superior a temperatura elevada. El enfriamiento, que puede llevarse a cabo mediante evaporación bajo vacío, refrigeración o cualquier otro medio conocido por el experto en la materia, provoca que cristalice el cloruro de magnesio.
- También puede aplicarse a este procedimiento el método de separación utilizado en el procedimiento comercial para la recuperación del $MgCl_2$ a partir de salmueras de carnalita. La salmuera se somete a evaporación hasta que cristalice el NaCl y otras sales y la gravedad específica de la solución alcance 1,435, que corresponde a una concentración de 47%. Tras enfriar la solución densa forma cristales hidratados de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.
- En todavía una realización alternativa, puede recuperarse el magnesio del flujo 62 en forma de hidróxido de magnesio. Con el fin de formar hidróxido de magnesio, el flujo 62 puede tratarse con una base adecuada.
- Tras el tratamiento en la cámara de cristalización 64, el flujo puede contener otros componentes que deben retirarse. Por ejemplo, el flujo puede contener diversos contaminantes, tales como selenio, arsénico y similares. El selenio, por ejemplo, en ocasiones se encuentra presente en el agua subterránea y en el agua superficial a concentraciones que provocan que el agua resulte inadecuada para el consumo humano o incluso para la irrigación. Dichas fuentes de agua pueden tratarse según la presente invención y el selenio puede retirarse en forma de subproducto útil. En particular, el procedimiento mostrado en las figs. 1 y 3 permite retirar los iones sulfato separadamente del agua en forma de sales de sulfato sólidas previamente a la retirada del selenio. El selenio, en caso de encontrarse presente, generalmente se encuentra en forma de selenato (SeO_4).
- Por ejemplo, tal como se muestra en la fig. 3, en una realización, el flujo 62 puede alimentarse a una cámara de precipitación 70 para precipitar una sal selenato.
- En una realización, por ejemplo, el flujo 62 se combina en la cámara de precipitación 70 con una sal soluble que provoca que precipite un selenato. Por ejemplo, los iones de bario provocan la precipitación del selenato en forma de selenato de bario ($BaSeO_4$), un producto sólido que puede recogerse para su gestión o utilización. Pueden añadirse iones de bario al flujo 62, por ejemplo en forma de cualquier sal adecuada, tal como cloruro de bario. En el caso de que se añada cloruro de bario en exceso, permanecerá en solución una concentración muy baja de selenato. Por otra parte, pueden utilizarse cantidades de cloruro de bario inferiores a las estequiométricas con el fin de minimizar el retorno de iones de bario al procedimiento en el caso de que el efluente resultante de la cámara de precipitación 70 se recicle a otros puntos del procedimiento.
- Al precipitar un selenato en la cámara de precipitación 70, pueden utilizarse diversas técnicas para garantizar concentraciones elevadas de selenato en el flujo 62 con el fin de que el procedimiento de recuperación del selenio resulte más eficiente. Por ejemplo, en una realización, puede reciclarse una parte del flujo 62 de salida de la cámara de cristalización 64 a una etapa anterior en el procedimiento. Por ejemplo, pueden reciclarse partes del flujo 62 a la cámara de precipitación de sulfato de calcio 38 mostrada en la fig. 1.
- Además de retirar el selenato como precipitado, pueden utilizarse otros diversos procedimientos para retirar el selenato del efluente. Por ejemplo, la retirada del selenato puede incluir el tratamiento biológico con plantas y microbios, el intercambio iónico, la reducción electroquímica, la reducción con metales pesados en forma elemental o iónica reducida, o la coprecipitación con óxidos o hidróxidos metálicos. Finalmente el selenio puede recuperarse en forma de sólido mediante la simple evaporación del agua del efluente.
- Además del selenato, de manera similar pueden retirarse otros diversos materiales. Por ejemplo, puede retirarse el arsénico utilizando la misma técnica o técnicas similares.

La presente invención podrá entenderse mejor haciendo referencia al ejemplo siguiente.

Ejemplo

5 A continuación se proporciona un ejemplo que ilustra la utilización de un sistema preparado según la presente invención, tal como se ilustra particularmente en las figs. 1, 2 y 3. Específicamente, a continuación se proporcionan cálculos estimados utilizando el sistema y procedimiento de la presente invención con el fin de desalinizar agua subterránea obtenida de la Cuenca Tularosa en Nuevo México.

10 La composición iónica del agua salobre natural es improbable que sea únicamente de NaCl y CaSO₄. Un ejemplo de agua de pozo salobre natural es agua subterránea procedente de la Cuenca Tularosa en Nuevo México. En la Tabla 1 se muestra una composición iónica informada de dicha agua, en miligramos por litro y en miliequivalentes por litro.

Tabla 1. Tratamiento de rechazo de OI de Tularosa mediante electrodiálisis

	Ion	HCO ₃ ⁻	Cl	SO ₄ ⁼	Na ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	total	Flujo
Análisis del agua de alimentación, mg/l		270	170	1370	114	163	420	2507	
Iones del agua de alimentación, meq./l		4,43	4,79	28,54	4,96	13,40	20,96	38	
Tras el ablandamiento con cal, meq./l		0,3	4,99	29,72	4,96	13,40	16,65	35	
Alimentación de OI, neutralizada, meq./l		0	4,99	30,02	4,96	13,40	16,65	35	1000
Permeado de OI, meq./l			0,499	3,002	0,496	1,340	1,665	4	600
Rechazo de OI, meq./l			11,73	70,55	11,65	31,50	39,13	82	400
Diluido de ED por metátesis, meq./l			4,99	30,02	4,96	13,40	16,65	35	395
Conc. de ED rico en Na ₂ SO ₄ , meq./l			570	3430	4000	0	0	4000	5
Conc. de ED rico en CaCl ₂ , meq./l			4000	0	566	1532	1902	4000	5
Alimentación mixta a tanque de precip., meq./l			2285	1715	2283	766	951	4000	10
Sobrenadante del tanque de precip., meq./l			2285	771	2283	766	7,52	3056	10
Diluido de ED selectivo, meq./l			570	1543	595	1517	1	2113	5
Purga de la recup. de MgSO ₄ , meq./l			5400	2100	5637	1861	3	7500	0,50

15 Una característica inesperada de este análisis es el elevado contenido de sulfato, así como los niveles elevados de calcio y bicarbonato. Los esfuerzos para recuperar una gran parte del agua purificada mediante ósmosis inversa pueden resultar en la precipitación del CaSO₄ y el CaCO₃ sobre las membranas de la ósmosis inversa. La precipitación del CaCO₃ puede reducirse con el pretratamiento mediante acidificación con HCl o H₂SO₄ para convertir el bicarbonato en dióxido de carbono o mediante la adición de cal o NaOH para convertir el bicarbonato en carbonato y precipitar CaCO₃. El pretratamiento menos caro sería la adición de cal, de manera que se muestra la composición iónica tras el ablandamiento con cal. El carbonato residual se neutraliza mediante la adición de H₂SO₄, que eleva la concentración de sulfato ligeramente. Afortunadamente los niveles de aniones y cationes monovalentes son prácticamente iguales en la solución de alimentación pretratada y se mantienen prácticamente equilibrados en todas las composiciones calculadas posteriores.

25 Los cálculos para el tratamiento de ósmosis inversa se basan en una recuperación del 60% y un rechazo del 90% de todos los iones. El flujo de alimentación de ósmosis inversa se muestra como 1.000 en unidades arbitrarias. El rechazo de ósmosis inversa, con un flujo de 400, fluye entre membranas no selectivas en una pila de electrodiálisis (tal como la mostrada en la fig. 2) en la que el flujo de iones a través de las membranas es proporcional a su concentración en la solución. El área de membrana, longitud de recorrido y corriente eléctrica en la electrodiálisis se seleccionan de manera que el contenido iónico total del diluido de dichos compartimientos sea igual al de la alimentación de la ósmosis inversa, y de manera que dicha solución se recicla a la alimentación de la ósmosis inversa. Debido a que los iones que se mueven a través de las membranas portan con ellas agua de hidratación, el flujo de diluido se reduce a 395. Con esta fuente de alimentación adicional a la ósmosis inversa, el flujo de agua de alimentación pretratada necesario es de 1.000-395=605, y el flujo de permeado todavía es de 600. De esta manera, se incrementa la recuperación efectiva de agua dulce hasta el 99%.

Los cationes divalentes, Ca^{++} , se asocian a los iones de Cl^- que entran en el primer compartimiento concentrador a través de la membrana SA selectiva para aniones monovalentes. Para el presente ejemplo se consideró que la membrana SA selectiva para aniones monovalentes no dejaba pasar iones de SO_4 . Debido a que las sales cloruro de sodio, calcio y magnesio son todas altamente solubles en agua, la concentración en esta solución no se encuentra limitada por la solubilidad. Por el contrario la concentración se encuentra limitada por el agua de hidratación que portan los iones. En el presente ejemplo se ha seleccionado una concentración de 4.000 meq./l (próxima a la concentración iónica de una solución al 20% de NaCl). De manera similar, se ha considerado que la membrana SC, selectiva para cationes monovalentes, no permite el paso de cationes divalentes, de manera que la solución producida en el segundo conjunto de compartimientos concentradores es una mezcla de NaCl y sulfato sódico. Se muestra posteriormente que la concentración de iones Ca^{++} en la solución entre las membranas es muy baja, de manera que el flujo de calcio es muy reducido a través de la membrana selectiva para cationes, que no es perfectamente selectiva. El sulfato sódico es altamente soluble en agua bajo condiciones de temperatura elevada. La composición del flujo de sal sódica concentrada en la Tabla 1 es hipotética, ya que representa un compuesto que incluye el sólido $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ que se retira del segundo flujo salino circulante de la electrodiálisis por metátesis, así como el Na_2SO_4 que sigue en solución.

Los dos flujos de concentrado, uno rico en iones Ca^{++} y el otro rico en iones SO_4 , fluyen al interior de un tanque de precipitación (tal como se muestra en la fig. 1) en donde se forma el sólido CaSO_4 . Puede utilizarse la decantación y/o filtración para separar el sólido CaSO_4 del líquido. Se utiliza un producto de solubilidad del CaSO_4 de $1,45 \times 10^{-3}$ $(\text{mol/l})^2$ para calcular las concentraciones de equilibrio en el tanque de precipitación. Debido a que los iones de SO_4 se encuentran presentes en gran exceso, la concentración de iones Ca^{++} se encuentra sustancialmente deprimida. Para las composiciones de alimentación que contienen más calcio que sulfato, una parte del flujo rico en CaCl_2 puede desviarse a residuos.

El examen de la composición y caudal de los sobrenadantes revela que hay suficiente NaCl presente para permitir que el flujo sirva como flujo de suministro de "NaCl". Sin embargo, resulta beneficioso purificar adicionalmente el NaCl para evitar una concentración excesiva de los iones divalentes en el flujo de diluido que circula entre las membranas.

Se consigue una purificación adicional en una segunda pila de electrodiálisis. La segunda pila de electrodiálisis contiene membranas selectivas para aniones monovalentes y membranas selectivas para cationes monovalentes. El flujo de concentrado de la segunda pila de electrodiálisis, que se encuentra enriquecida en cloruro sódico, se recircula de vuelta a la primera pila de electrodiálisis como flujo de suministro de NaCl. Una pequeña cantidad del flujo salino circulante en la primera pila de electrodiálisis puede devolverse al flujo de alimentación de la segunda pila de electrodiálisis para evitar la acumulación de iones multivalentes en el circuito.

Tras el paso a través de la segunda pila de electrodiálisis, la solución del filtrado pierde aproximadamente la mitad de su volumen y la mayor parte del NaCl. En el caso de que la totalidad del diluido procedente de la segunda pila de electrodiálisis se envíe para su eliminación, el flujo sería de sólo 5, comparado con un flujo de 400 que requeriría su eliminación en el caso de que debiera descartarse el flujo de rechazo de la ósmosis inversa. De esta manera, el volumen para su eliminación se ha reducido en más de 98%.

El diluido de la segunda pila de electrodiálisis es un buen candidato para el procesamiento adicional, debido a que afortunadamente presenta concentraciones prácticamente iguales de iones Mg^{++} y SO_4 . La evaporación del agua de esta solución provoca la cristalización del MgSO_4 , y el enfriamiento de una solución correctamente evaporada hasta aproximadamente 0°C provocará la cristalización adicional de MgSO_4 sin cristalización del NaCl. En el punto de cristalización incipiente del NaCl, el volumen final sería aproximadamente 1/10 del volumen del diluido, y 87% del MgSO_4 que entra en el sistema sería recuperado en forma de producto cristalizado. Una parte de la solución procedente del cristalizador podría utilizarse para incrementar la concentración de NaCl del flujo de alimentación a la segunda pila de electrodiálisis o para incrementar el rendimiento de MgSO_4 . El vapor de agua del evaporador se condensaría y se añadiría al permeado de la ósmosis inversa con el fin de incrementar la recuperación de agua dulce a un nivel superior al 99%.

El reducido volumen de solución de purgado procedente del cristalizador contendría esencialmente la totalidad del NaCl que entra en el sistema, pero su elevado contenido de MgSO_4 limitaría el valor de la sal. Debido a que el volumen es pequeño, podría descartarse o evaporarse a sequedad y comercializarse como sal para carreteras. El pequeño flujo de purgado procedente del flujo de diluido reciclado a la alimentación de la ósmosis inversa también puede evaporarse para conseguir un vertido cero de líquido en el procedimiento.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para purificar agua mediante la retirada de una sal de baja solubilidad, MY, de un flujo de agua con el fin de evitar que la sal de baja solubilidad precipite en el flujo de agua, comprendiendo el procedimiento:
 - 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución salina que contiene la sal disuelta, NX, se deriva del flujo de agua que contiene la sal de baja solubilidad, MY.
 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la concentración de NX en el flujo de agua es inferior a la concentración de la sal de baja solubilidad, MY, en el flujo de agua.
 - 15 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la concentración de NX en el flujo de agua es inferior a un medio de la concentración de MY en el flujo de agua.
 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que M comprende un ion de bario o un ion de estroncio.
 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la sal de baja solubilidad, MY, comprende sulfato de calcio.
 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la sal, NX, comprende cloruro sódico.
 - 20 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que tanto la solución salina como el flujo de agua se alimentan a una pila de electrodiálisis para separar los aniones de los cationes.
 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la pila de electrodiálisis produce un flujo de producto que contiene cantidades residuales de MY, alimentando el flujo de producto a un dispositivo de desalinización para producir un flujo de agua purificada y un flujo salino, reciclando de vuelta el flujo salino a la pila de electrodiálisis y combinándola con el flujo de agua que se está alimentando a la pila de electrodiálisis.
 - 25 10. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la pila de electrodiálisis comprende una celda repetitiva que incluye dispuestas alternadamente membranas permeables a aniones y membranas permeables a cationes.
 11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el flujo de agua comprende un flujo de subproducto obtenido de un procedimiento de desalinización.
 - 30 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el procedimiento de desalinización comprende ósmosis inversa, nanofiltración, electrodiálisis, intercambio iónico, evaporación o combinaciones de los mismos.
 13. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que, tras pasar el flujo de agua que contiene la sal de baja solubilidad, MY, a través del dispositivo separador de iones, por lo menos una parte del flujo de agua se devuelve al procedimiento de desalinización.
 - 35 14. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de alimentar el primer flujo salino y el segundo flujo salino a una cámara de precipitación para precipitar y recoger la sal de baja solubilidad, MY.
 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que la cámara de precipitación produce un sobrenadante y en el que el procedimiento comprende además la etapa de alimentar el sobrenadante a través de una pila de electrodiálisis para formar una solución salina más concentrada que contiene la sal disuelta, NX.
 - 40 16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que la solución salina más concentrada se utiliza como la solución salina que se alimenta al dispositivo separador de iones para formar el primer flujo salino y el segundo flujo salino.
 17. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que la cámara de precipitación produce un sobrenadante que contiene cationes no precipitados, M, y en el que el procedimiento incluye además la etapa de combinar el sobrenadante con una sal que provoca que el catión, M, forme una sal y precipite.
 - 45 18. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que la sal provoca que el catión, M, que precipita sea un carbonato soluble.
 19. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la solución salina que contiene la sal disuelta, NX, se alimenta entre una membrana permeable a los cationes y una membrana permeable a los aniones contenidas dentro de la pila de electrodiálisis, en la que una o ambas membranas son selectivas para iones monovalentes.
 - 50

20. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que la cámara de precipitación produce un sobrenadante, el cual contiene por lo menos un catión seleccionado de entre el grupo que incluye magnesio, cobre y cobalto, y en el que el procedimiento comprende además la etapa de alimentar el sobrenadante a una cámara de cristalización para cristalizar el catión en forma de sal.
- 5 21. Procedimiento según la reivindicación 20, en el que el catión comprende magnesio y el magnesio se cristaliza en forma de sulfato de magnesio o de cloruro de magnesio.
22. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que la cámara de precipitación produce un sobrenadante, el cual contiene por lo menos un anión seleccionado de entre el grupo que consiste de selenato y arsenato, y en el que el sobrenadante se combina con una sal que provoca que el anión precipite en forma de sal.
- 10 23. Procedimiento según la reivindicación 22, en el que el anión es el selenato y la sal que se combina con el sobrenadante comprende una sal de bario y en el que el selenio precipita en forma de selenato de bario.
24. Procedimiento según la reivindicación 22, en el que el anión es el selenato y la sal que se combina con el sobrenadante comprende una sal de cinc y en el que el arsenato precipita en forma de arsenato de cinc.
- 15 25. Procedimiento según la reivindicación 19, en el que la solución salina sale de la pila de electrodiálisis que contiene cantidades residuales de la sal disuelta, NX, saliendo la solución salina de la pila de electrodiálisis que se alimenta a un dispositivo de desalinización para producir un flujo de agua purificada y un flujo salino que contiene la sal disuelta, NX, combinando el flujo salino con la solución salina que contiene la sal disuelta, NX, a medida que se alimenta al dispositivo separador de iones.
- 20 26. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se produce un flujo de subproducto mediante la alimentación de un flujo de agua a través de un procedimiento de desalinización, conteniendo el flujo de subproducto dicha sal de baja solubilidad, MY, con iones de calcio y sulfato, Y, disueltos, en el que el procedimiento comprende además: pasar el flujo de subproducto entre un dispositivo separador de cationes y un dispositivo separador de aniones pertenecientes a dicho dispositivo separador de iones, con el fin de separar una parte sustancial de los iones calcio y de los iones sulfato, en el que los iones calcio pasan a dicho primer flujo salino, y en el que los iones sulfato pasan a dicho segundo flujo salino; en el que dicho primer flujo salino contiene iones cloruro, y en el que dicho segundo flujo salino contiene iones sodio; añadir separadamente el primer flujo salino y el segundo flujo salino a una cámara de precipitación de sulfato de calcio para precipitar el sulfato de calcio; y recoger el sulfato de calcio precipitado.
- 25 27. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que el dispositivo separador de cationes y el dispositivo separador de aniones se encuentran contenidos en una pila de electrodiálisis, en el que el dispositivo separador de cationes y el dispositivo separador de aniones comprenden membranas.
- 30 28. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que el primer flujo salino contiene los iones calcio a una concentración que es por lo menos el doble aproximadamente de la concentración de iones calcio contenidos en el flujo de subproducto y el segundo flujo salino contiene iones sulfato a una concentración que es por lo menos el doble aproximadamente de la concentración de iones sulfato en el flujo de subproducto.
- 35 29. Procedimiento según la reivindicación 27, en el que la pila de electrodiálisis contiene además una membrana permeable a los cationes y una membrana permeable a los aniones, y en el que el procedimiento comprende además la etapa de alimentar una solución acuosa que comprende cloruro sódico entre la membrana permeable a los cationes y la membrana permeable a los aniones para proporcionar iones cloruro al primer flujo salino e iones sodio al segundo flujo salino, respectivamente.
- 40 30. Procedimiento según la reivindicación 29, en el que por lo menos una parte del cloruro sódico en la solución acuosa se deriva del flujo de agua original.
31. Procedimiento según la reivindicación 29, en el que la solución acuosa que comprende cloruro sódico se deriva por completo del flujo de agua original.
- 45 32. Procedimiento según la reivindicación 30, en el que el cloruro sódico se deriva del flujo de agua previamente a la formación del flujo de subproducto.
33. Procedimiento según la reivindicación 30, en el que el cloruro sódico derivado del flujo de agua se obtiene haciendo pasar el flujo de agua o el flujo de subproducto a través del dispositivo de desalinización.
34. Procedimiento según la reivindicación 29, en el que por lo menos una parte del cloruro sódico contenido en la solución acuosa se obtiene de un flujo de sobrenadante que sale de la cámara de precipitación de sulfato de calcio.
- 50 35. Procedimiento según la reivindicación 29, en el que la membrana permeable a los cationes y la membrana permeable a los aniones son ambas selectivas para iones monovalentes.
36. Procedimiento según la reivindicación 29, en el que la pila de electrodiálisis comprende celdas repetitivas que contienen el dispositivo separador de cationes, el dispositivo separador de aniones, la membrana permeable a los

cationes y la membrana permeable a los aniones.

37. Procedimiento según la reivindicación 36, en el que el flujo de subproducto se recircula continuamente a través de la pila de electrodiálisis, combinándose simultáneamente con nuevas cantidades del flujo de subproducto con el fin de mantener el suministro de iones calcio al primer flujo salino e iones sulfato al segundo flujo salino, y en el que partes del primer flujo salino y partes del segundo flujo salino se desvían a la cámara de precipitación de sulfato de calcio para precipitar el sulfato de calcio.
38. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que por lo menos partes del segundo flujo salino se alimentan a una cámara de cristalización de sulfato sódico anterior a la cámara de precipitación de sulfato de calcio, y en el que el sulfato sódico se cristaliza y se recoge en la cámara de cristalización de sulfato sódico, produciendo de esta manera un sobrenadante que se combina nuevamente con el segundo flujo salino.
39. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que se realiza un seguimiento de por lo menos uno de entre la concentración de iones sulfato o la concentración de iones calcio en la cámara de precipitación de sulfato de calcio y en el que, basándose en la concentración monitorizada, las cantidades relativas del primer flujo salino y del segundo flujo salino que se está alimentando a la cámara de precipitación de sulfato de calcio se controlan para mantener un exceso de iones calcio en la cámara.
40. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que la cámara de precipitación de sulfato de calcio produce un sobrenadante que contiene iones de sodio e iones cloruro y en el que el sobrenadante de la cámara de precipitación de sulfato de calcio se utiliza para proporcionar iones cloruro e iones sodio para el primer flujo salino y el segundo flujo salino, respectivamente.
41. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que la cámara de precipitación de sulfato de calcio produce un sobrenadante que contiene iones de calcio que no se precipitan dentro de la cámara, y en el que el procedimiento comprende además la etapa de combinar el sobrenadante con una sal carbonato para producir un precipitado de carbonato de calcio.
42. Procedimiento según la reivindicación 41, en el que la sal carbonato comprende carbonato sódico que, tras combinarse con el sobrenadante, se neutraliza con un ácido tras la separación del precipitado de carbonato de calcio.
43. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que el caudal del flujo de subproducto durante el procedimiento es de por lo menos 189.270 litros (50.000 galones) al día.
44. Procedimiento según la reivindicación 29, en el que la solución de cloruro sódico contiene cloruro sódico a una concentración de entre aproximadamente 0,01 eq./l y aproximadamente 5,5 eq./l.
45. Procedimiento según la reivindicación 29, en el que la solución de cloruro sódico contiene cloruro sódico a una concentración que no es sustancialmente inferior a la concentración total de iones contenidos en el flujo de subproducto.
46. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que la cámara de precipitación de sulfato de calcio produce un sobrenadante y en el que el sobrenadante se alimenta entre una membrana permeable a los cationes monovalentes y una membrana permeable a los aniones monovalentes para separar los iones monovalentes de sodio, en el que el flujo de sobrenadante restante contiene por lo menos un ion metálico multivalente, en el que el flujo de sobrenadante se alimenta a una cámara de cristalización de metales para cristalizar el metal en forma de sal.
47. Procedimiento según la reivindicación 46, en el que el metal comprende magnesio y el magnesio se cristaliza en forma de sulfato de magnesio o de cloruro de magnesio.
48. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que la cámara de precipitación de sulfato de calcio produce un sobrenadante, en el que el sobrenadante contiene iones, incluyendo selenio, en el que el flujo de sobrenadante se combina con una sal que provoca que la sal de selenio precipite.
49. Procedimiento según la reivindicación 48, en el que la sal combinada con el sobrenadante comprende una sal de bario que provoca que el selenato de bario precipite.
50. Procedimiento según la reivindicación 27, en el que el procedimiento de desalinización para producir el flujo de subproducto comprende un dispositivo de ósmosis inversa que se mantiene a presión y en el que la pila de electrodiálisis se opera a sustancialmente la misma presión.
51. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que por lo menos partes del segundo flujo salino se alimentan a un dispositivo de electrodiálisis bipolar para separar los iones sulfato del segundo flujo salino previamente a la cámara de precipitación de sulfato de calcio.
52. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que el procedimiento de desalinización comprende un procedimiento de nanofiltración.

53. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además: alimentar una solución salina que contiene dicha sal disuelta, NX, a dicho dispositivo separador de iones para añadir el anión, X, a dicho primer flujo salino y para añadir el catión, N; a dicho segundo flujo salino, en el que la solución salina se deriva del flujo de agua que contiene la sal de baja solubilidad.
- 5 54. Procedimiento según la reivindicación 53, en el que el flujo de agua contiene la sal de baja solubilidad, MY, a una concentración que es superior a la concentración a la que el flujo de agua contiene la sal, NX.
55. Procedimiento según la reivindicación 54, en el que la concentración de MY en el flujo de agua es por lo menos el doble aproximadamente de la concentración de NX en el flujo de agua.
- 10 56. Procedimiento según la reivindicación 53, en el que la solución salina que contiene NX se deriva del flujo de agua mediante la alimentación del flujo de agua a través del dispositivo de desalinización con el fin de separar la sal, NX.
57. Procedimiento según la reivindicación 56, en el que el procedimiento de desalinización comprende un dispositivo de nanofiltración.
- 15 58. Procedimiento según la reivindicación 53, que comprende además la etapa de alimentar el flujo de agua que sale del dispositivo separador de iones a un dispositivo de desalinización para producir un flujo de agua purificada y un flujo salino que contiene MY, en el que el flujo salino que contiene MY se recicla de vuelta al flujo de agua.
59. Procedimiento según la reivindicación 53, que comprende además la etapa de alimentar la solución salina que sale del dispositivo separador de iones a un dispositivo de desalinización para producir un flujo de agua purificada y un flujo salino que contiene NX, en el que el flujo salino que contiene NX se recicla de vuelta a la solución salina.
- 20 60. Procedimiento según la reivindicación 53, en el que MY comprende sulfato de calcio y NX comprende cloruro sódico.
61. Procedimiento según la reivindicación 53, en el que el dispositivo separador de iones comprende una pila de electrodiálisis.

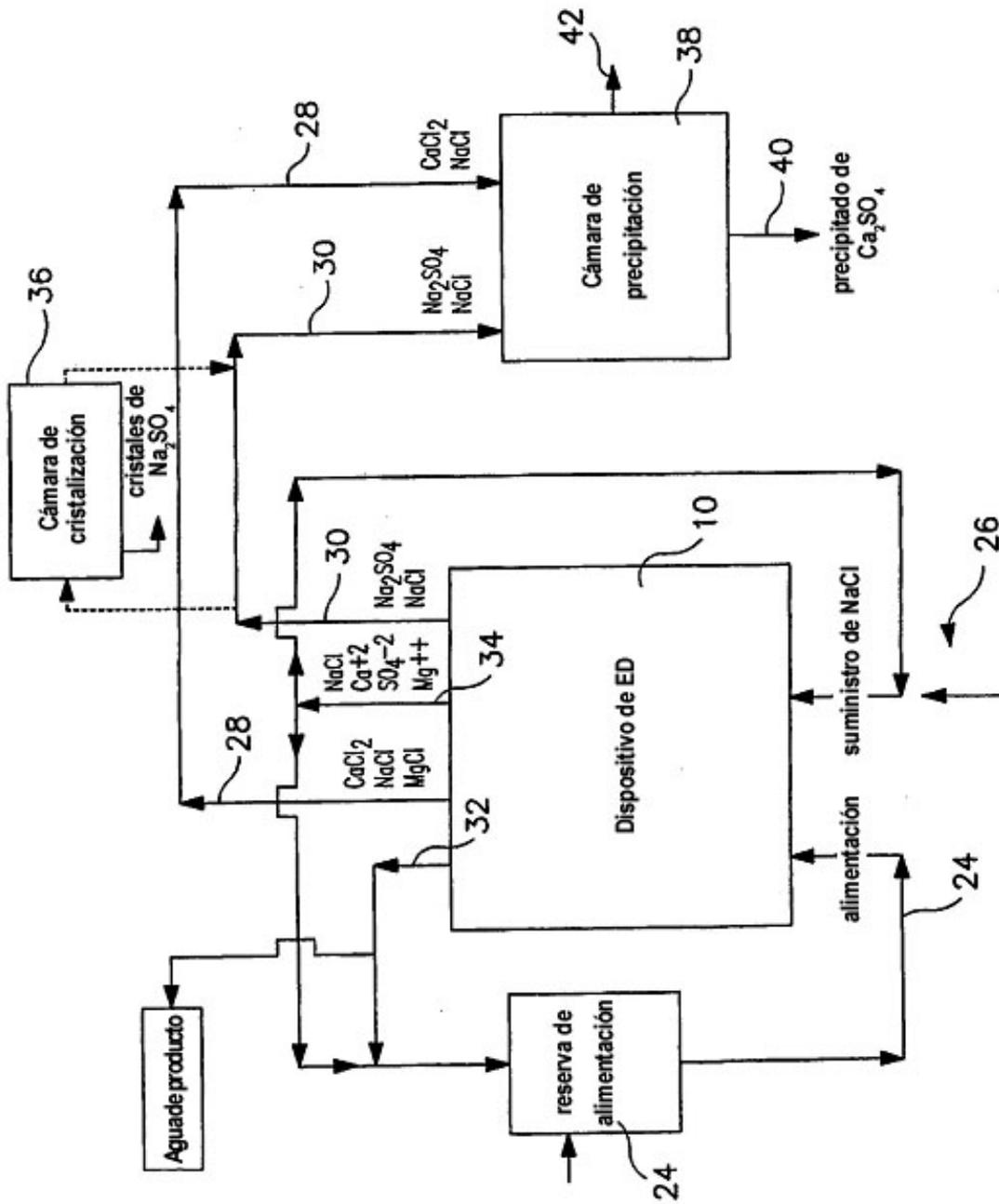


FIG. 1

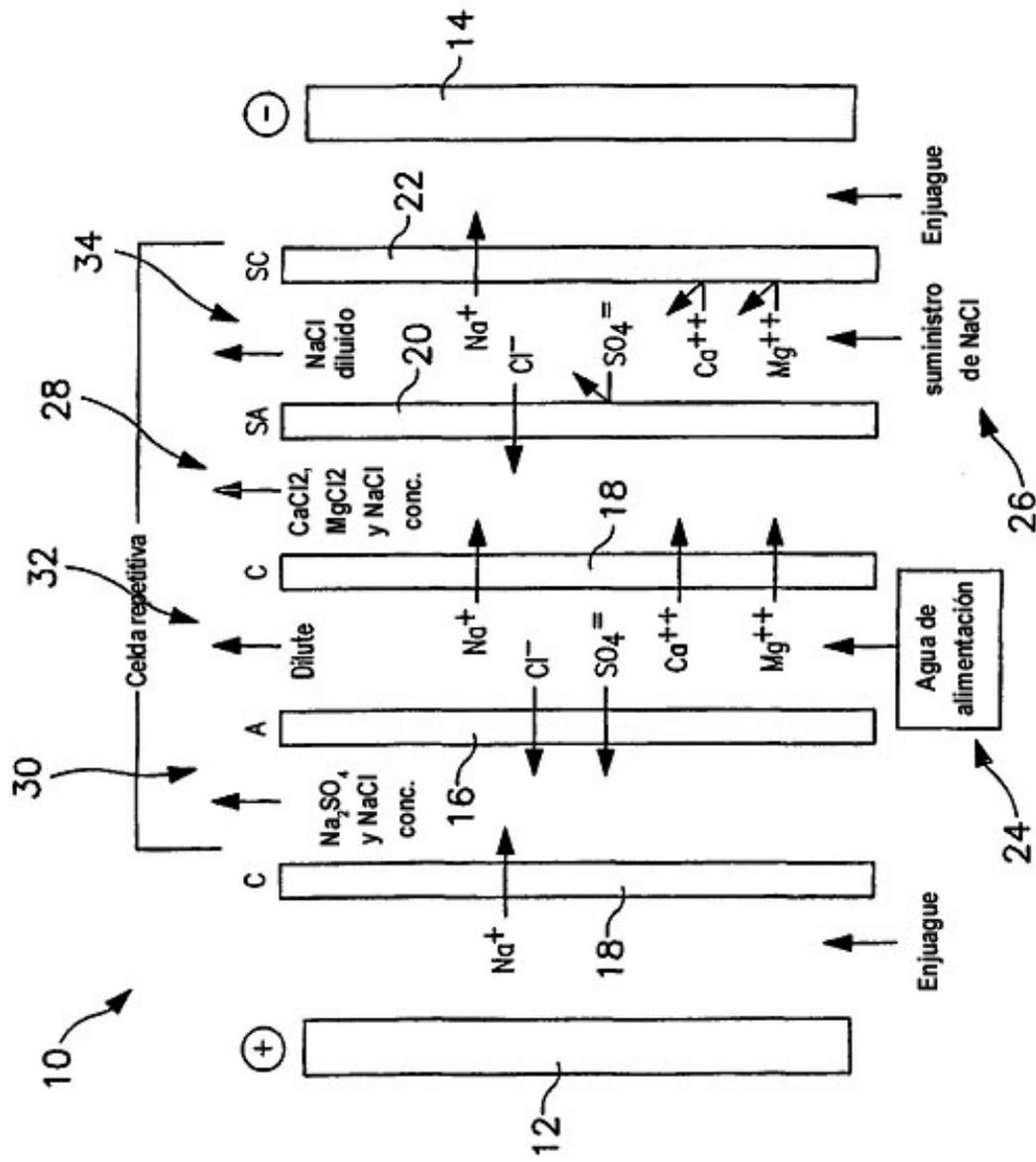


FIG. 2

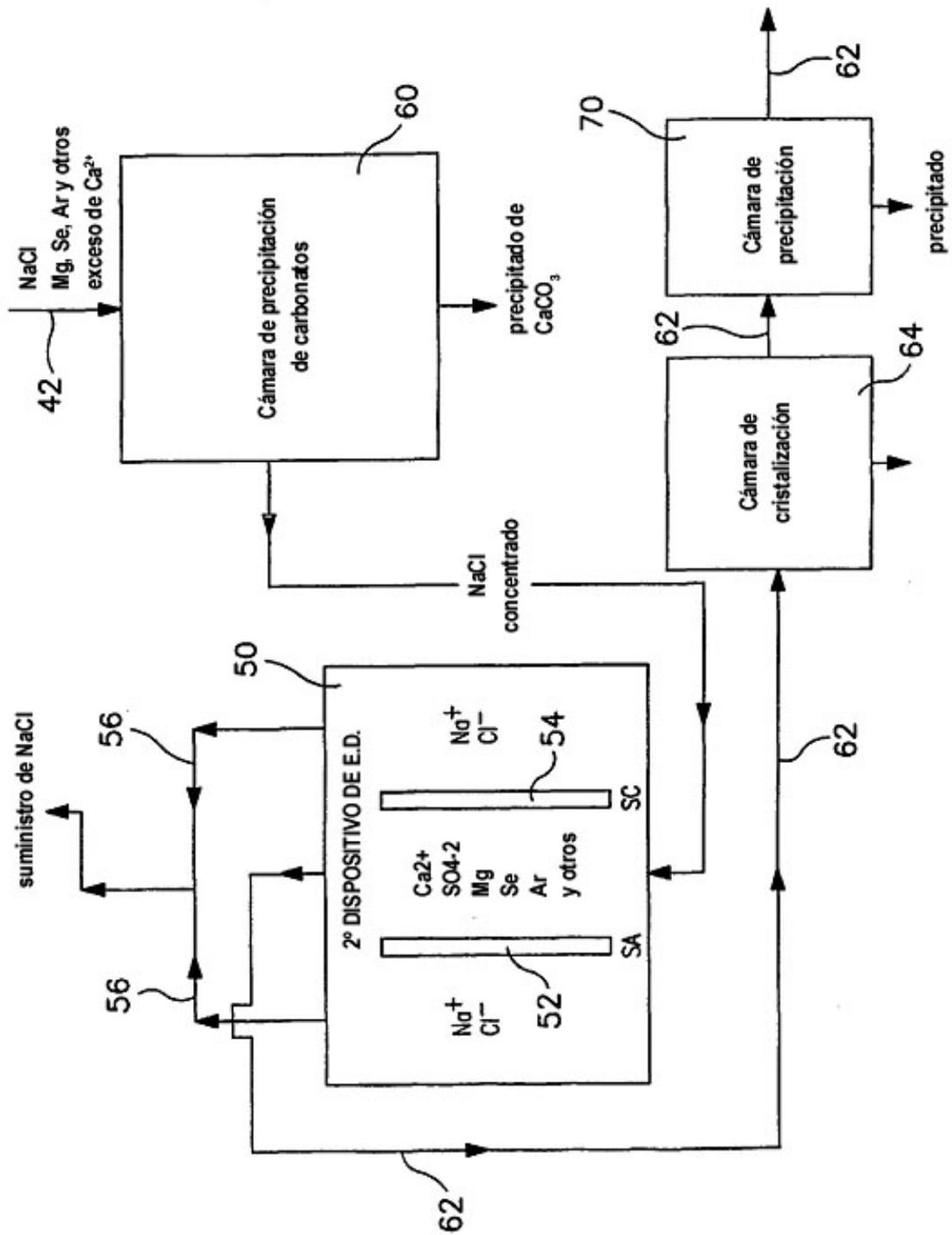


FIG. 3

Efecto de la temperatura sobre la solubilidad del Na_2SO_4

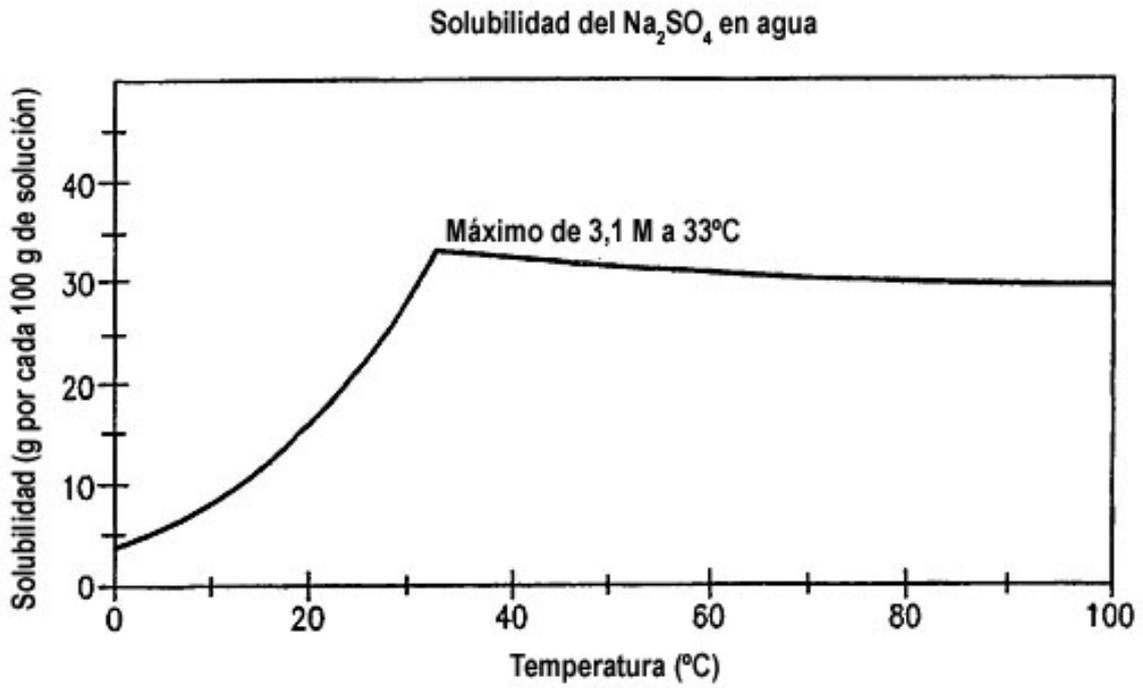


FIG. 4

Diagrama de fases del sistema Na_2SO_4 - MgSO_4

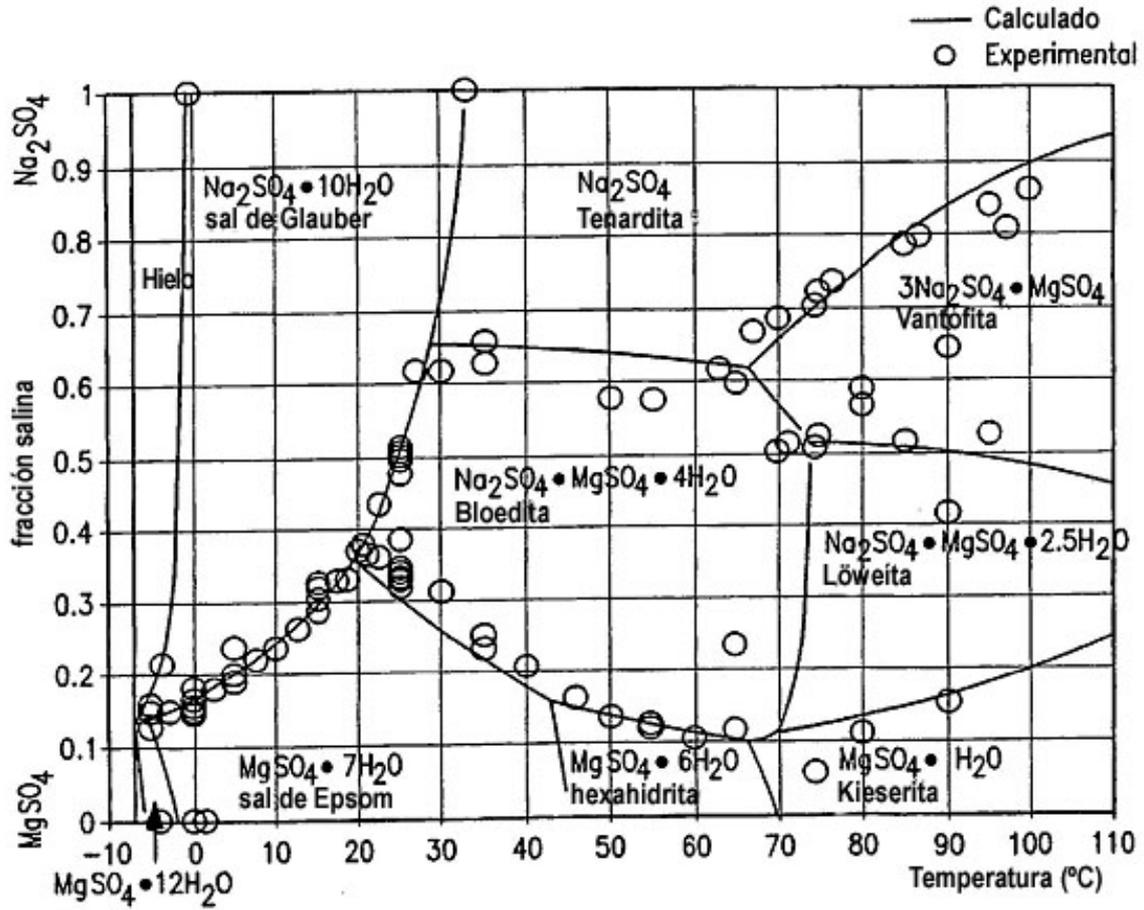


FIG. 5

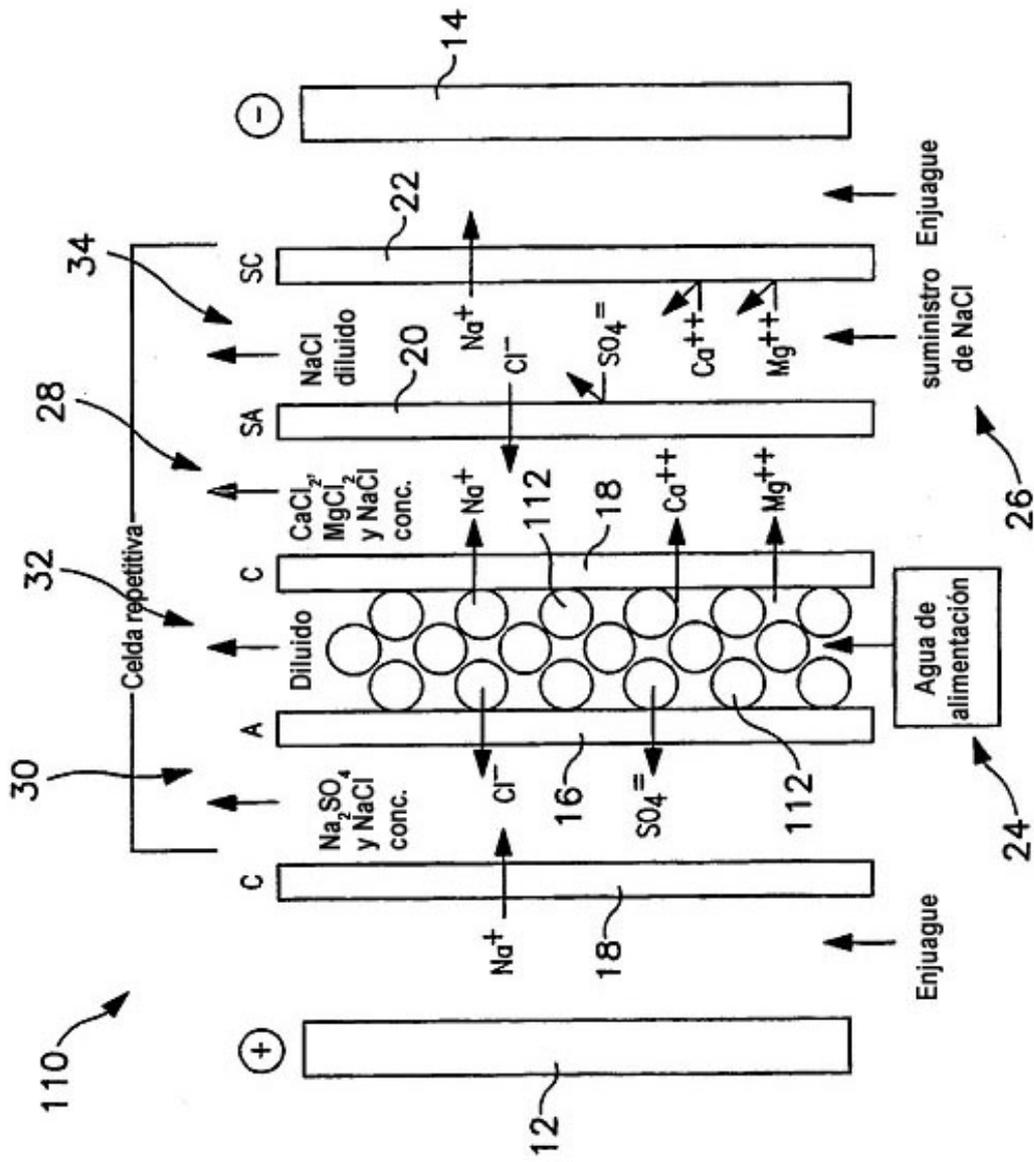


FIG. 6