

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 749**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/44** (2006.01)

**B01D 61/02** (2006.01)

**B01D 61/58** (2006.01)

**B01D 61/52** (2006.01)

**C02F 1/469** (2006.01)

**B01D 61/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09003669 .0**

96 Fecha de presentación: **01.08.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **2070583**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.06.2009**

54 Título: **Producción de agua purificada y productos químicos de alto valor a partir de agua salada**

30 Prioridad:

**02.08.2002 US 400598 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**27.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**27.12.2012**

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF SOUTH CAROLINA (100.0%)  
730 SOUTH MAIN STREET  
COLUMBIA, SC 29208, US**

72 Inventor/es:

**DAVIS, THOMAS A.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 393 749 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

Producción de agua purificada y productos químicos de alto valor a partir de agua salada

**Antecedentes de la invención**

(1) Campo de la invención:

- 5 La presente invención se refiere a desalación de agua salada y, más particularmente, a un aparato y procedimiento para desalar agua salada con la producción de agua purificada y productos químicos de alto valor.

(2) Descripción de la técnica relacionada

10 A medida que crecen las poblaciones, aumenta la demanda sobre los suministros de agua dulce del mundo. Para 2025, aproximadamente 2,7 billones de personas, casi un tercio de la población estimada, vivirán en regiones enfrentadas a grave escasez de agua. Muchas regiones prósperas y en rápido crecimiento, como el Suroeste Americano, Florida, Asia, Oriente Medio, tienen suministros de agua dulce inadecuados. Pero otros factores tales como un clima agradable y recursos minerales, crecimiento del trabajo y aumento de los ingresos provocan el crecimiento de la población no obstante. Deben satisfacerse las necesidades de agua de los municipios, la industria y los ciudadanos, incluso aunque la dificultad y coste de desarrollar nuevas fuentes de agua aumente.

15 La desalación se ha convertido en la opción más popular en regiones donde hay abundante agua que es inadecuada para su uso debido a su alta salinidad, y hay oportunidades para plantas de desalación que utilizan energía térmica eléctrica o mecánica para separar el agua de las sales. La elección del procedimiento de desalación depende de muchos factores incluyendo los niveles de salinidad en el agua bruta, las cantidades de agua necesarias y la forma de energía disponible.

20 La ósmosis inversa (OI) generalmente se acepta como el procedimiento más económico y eficaz energéticamente para la desalación de un agua altamente salina. Véase, *por ejemplo* Al-Sofi, Desalination, 135: 121 -139 (2001). Las membranas de OI modernas tienen una tasa de rechazo de sal tal que son capaces de producir agua potable, con una salinidad de 500 mg/l<sup>1</sup> (ppm), a partir de agua marina (salinidad nominal de 35.000 mg/l<sup>1</sup> (ppm)) en una sola pasada a través de la membrana. Adicionalmente, algunos sistemas de OI modernos son capaces de conseguir hasta un 50% de recuperación de agua dulce a partir de agua marina. Con una recuperación del 50%, la salinidad de la salmuera concentrada aumenta a aproximadamente 70.000 mg/l<sup>1</sup> (ppm). La evacuación de tales salmueras presenta costes significativos y desafíos para la industria de la desalación, lo que da como resultado tiempos de puesta en marcha más largos y un mayor coste del agua. La evacuación de la salmuera a las aguas superficiales en Estados Unidos requiere que la NPDES permita que se evite la construcción en ciertas áreas de alta demanda. Hay tres formas básicas de tratar las salmueras de la desalación de agua marina: descarga al mar, inyección en pozos profundos y sistemas de descarga líquida cero. La descarga de las salmueras de vuelta al mar puede afectar a los organismos en el área de descarga.

35 La evaporación y electrodiálisis (ED), que han resultado ser procedimientos para desalación del agua marina, pueden conseguir una salmuera de concentración considerablemente mayor que la recuperada de la OI, aunque estos procedimientos consumen más energía que la OI en la desalación del agua marina.

40 Un problema que preocupa a muchos procedimientos de desalación es la formación de escamas de sulfato de calcio. En los procedimientos de evaporación la alta temperatura en las superficies de intercambio de calor provoca la supersaturación local debido a solubilidad reducida del sulfato de calcio a elevadas temperaturas, incluso cuando la solución a granel no está saturada. En los procedimientos que utilizan OI y nanofiltración (NF), pueden existir condiciones de supersaturación en la superficie de la membrana debido a acumulación de concentraciones de iones en la capa límite. Incluso el agua subterránea salobre a menudo tiene suficientes iones calcio y sulfato para limitar la cantidad de agua dulce que puede recuperarse por desalación.

45 El agua marina tiene muchos constituyentes valiosos, pero su valor solo puede conseguirse si pueden recuperarse económicamente. Hay maneras de recuperar muchos de estos constituyentes valiosos del agua marina, pero la economía de la recuperación a menudo es desalentadora debido a las bajas concentraciones de estos constituyentes y debido a interferencias con otros constituyentes del agua marina.

50 Un componente valioso del agua marina es el cloruro sódico (NaCl). Japón, por ejemplo, no tiene depósitos de sal naturales y la tierra es demasiado cara allí para permitir el uso de estanques de evaporación para la fabricación de sal. Durante varias décadas Japón ha confiado en la ED para recuperar la sal de mesa a partir del agua marina. El agua marina se filtra y bombea a baja velocidad en una sola pasada a través de los compartimentos de desalación de pilas de ED muy grandes. La tensión aplicada a través de las membranas y los compartimentos de la solución fuerza a los iones Na<sup>+</sup> a través de la membrana permeable a cationes a un lado del compartimento y los iones Cl<sup>-</sup> a través de la membrana permeable a aniones al otro lado del compartimento. Los iones Mg<sup>++</sup>, los segundos cationes más abundantes en el agua marina, migran también en el campo eléctrico, aunque el paso de Mg<sup>++</sup> a través de la membrana permeable a cationes se ve impedido por un revestimiento especial en la superficie de la membrana. El paso de los iones SO<sub>4</sub><sup>=</sup> se ve impedido por un revestimiento en la membrana permeable a aniones. De esta manera,

la pureza del NaCl en la salmuera recuperada por ED es sustancialmente mayor que la pureza de la salmuera preparada por evaporación del agua marina en bruto. Después de la concentración al 20% por ED, la salmuera se evapora hasta sequedad usando el calor residual de la central eléctrica para generar la electricidad para la ED.

5 El agua marina se usa también como la materia prima para la producción de compuestos de magnesio y bromo. Un procedimiento comercial para recuperar  $Mg^{++}$  es añadir una base (normalmente cal) al agua marina para precipitar  $Mg(OH)_2$ . Una desventaja que tiene la recuperación de magnesio a partir del agua marina en comparación con la recuperación de magnesio a partir de magnesita es la baja concentración de magnesio en el agua marina. Si el contenido de magnesio de la alimentación de salmuera pudiera aumentarse a un coste razonable, los costes de producción para magnesio se reducirían. Por consiguiente, esto permitiría que los fabricantes que usan agua marina como una materia prima compitieran más eficazmente con los productores de magnesio que usan magnesita. Además, esto ayudaría a aliviar el daño medioambiental asociado con las operaciones mineras de magnesita así como la generación de una gran cantidad de dióxido de carbono relacionada con el procesamiento de la magnesita.

15 La evacuación de la salmuera concentrada de las plantas de OI es una gran preocupación. La presencia de sales disueltas ayuda a la densidad del agua. La densidad relativa (a 20 °C) del agua marina (3,5% de sales) es de aproximadamente 1,0263, y la densidad relativa del rechazo de OI de alto rendimiento (7,0% de sales) es de aproximadamente 1,0528. Si este rechazo de OI denso tuviera que inyectarse directamente en el mar, se acumularía en el fondo con un efecto devastador de los organismos que viven en el fondo. La mayor preocupación medioambiental asociada con la descarga de salmuera en el agua superficial se refiere al daño potencial que la evacuación de concentrado puede suponer para los organismos del fondo en el área de descarga. Siguiendo la norma de que un cambio de  $1000 \text{ mg l}^{-1}$  (ppm) en la salinidad puede ser tolerado por la mayoría de organismos, un volumen dado de  $70.000 \text{ mg l}^{-1}$  (ppm) de salmuera requeriría una dilución con 34 volúmenes de agua marina. En algunos casos, esa dilución puede conseguirse combinando la salmuera con otro flujo de salida, tal como agua de refrigeración de una central eléctrica; por otro lado, es necesaria una estructura submarina para dispersar la salmuera. Tales estructuras submarinas alteran el fondo marino, requieren inspección y mantenimiento, y están sometidas a daños por las redes de pesca, anclas o movimientos naturales en el fondo marino.

25 El coste de la evacuación de la salmuera al mar variará ampliamente dependiendo de las circunstancias específicas del sitio. El coste de las tuberías en el océano profundo, donde es más probable que los efectos de la evacuación de salmuera de alta salinidad sean insignificantes, aumenta exponencialmente con la profundidad. Las localizaciones costeras que están en bahías protegidas o que están cerca de estuarios, zonas húmedas protegidas u otros ecosistemas sensibles, es más probable que tengan problemas en la evacuación del concentrado de OI. Los problemas de evacuación del concentrado descartan otras localizaciones adecuadas para instalaciones de ósmosis inversa industriales y municipales para el tratamiento del agua marina (OIAM) o de agua salobre (OIAS). Estos sitios con restricción de evacuación del concentrado representan un área potencial importante para la aplicación de la desalación con Descarga Líquida Cero (DLC). Sin embargo, el alto coste de la tecnología DLC disponible en el mercado (concentradores de salmuera y cristalizadores), y las limitaciones de las tecnologías experimentales, tales como estanques solares y evaporación del rocío, han limitado su uso en OIAM y OIAS.

30 Otras alternativas distintas de devolverlas al mar para la evacuación de salmueras de las plantas de desalación son limitadas. Los estanques de evaporación generalmente son indeseables y caros debido al coste de la tierra. Además, son útiles solo en climas donde las velocidades de evaporación superan a las lluvias. La evacuación en pozos profundos a menudo se usa para residuos peligrosos y se ha usado para salmueras de desalación en Florida, aunque los costes de capital son del orden de 1 \$ por 7,39 lpd (gdp) de capacidad de desalación. Adicionalmente, la aplicabilidad de inyección en pozos profundos para plantas de desalación grandes es cuestionable debido al volumen absoluto de la salmuera y la posibilidad de contaminación de las aguas subterráneas.

45 Los sistemas de Descarga Líquida Cero (DLC) se usan ampliamente en situaciones industriales donde los residuos líquidos no pueden descargarse. Estos sistemas normalmente incluyen concentración de salmuera evaporativa seguido de cristalización o secado por pulverización para recuperar los sólidos. La tecnología DLC convencional implica un concentrador de salmuera térmico y un cristalizador. Esta tecnología puede usarse para separar el concentrado de OIAM en agua dulce y sal seca. Sin embargo, los costes de capital y consumo eléctrico, aproximadamente 6000-9000 \$ por metro cúbico de capacidad diaria y ~30 kWh por metro cúbico de agua dulce producida, es tan alto que no se ha usado para conseguir una OIAM de "descarga cero".

50 La retirada de agua de las salmueras diluidas normalmente se consigue por compresión con vapor o evaporadores de múltiples efectos de alta eficacia. El condensado normalmente tiene menos de  $10 \text{ mg l}^{-1}$  (ppm) de sólidos totales disueltos (SDT). El calor para evaporar el agua a partir de las salmueras saturadas normalmente se proporciona mediante vapor aunque incluso con las eficacias de recompresión de vapor, los costes de capital y operativos de los procedimientos de DLC existentes son sustanciales.

55 En contraste con el procedimiento de OI dirigido por presión, el transporte en ED está dirigido por el potencial eléctrico. La presión requerida para empujar el agua a través de la membrana de OI es mayor que la presión osmótica, que es aproximadamente proporcional a la concentración de sales disueltas, de manera que la presión necesaria aumenta a medida que aumenta la recuperación de agua dulce. La limitación de la concentración de salmuera en OI, de esta manera, está determinada por los límites prácticos de los materiales de construcción y la

energía requerida para bombear el agua a estas altas presiones. Puesto que la ED está dirigida eléctricamente, las presiones osmóticas casi son intrascendentes. La concentración máxima de sales en la salmuera de ED está limitada por dos factores: la solubilidad de las sales y la cantidad de agua que se mueve a través de las membranas junto con los iones de la sal.

5 Las membranas especiales desarrolladas para la fabricación de sal a partir de agua marina en Japón tienen la capacidad de dejar pasar iones univalentes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Br}$ ) mientras que rechazan los iones multivalentes ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{SO}_4^-$ ). El uso de estas membranas selectivas univalentes es beneficioso porque la pureza del  $\text{NaCl}$  en la salmuera de ED es mayor y porque la concentración del  $\text{CaSO}_4$  apenas soluble en la salmuera es sustancialmente menor que lo que sería en el caso de que se usaran membranas de intercambio de iones ordinarias.

10 En contraste con OI, la energía para el transporte de sal por ED disminuye con la concentración. La desalación por OI requiere aproximadamente 5 kWh para producir un metro cúbico de agua potable en comparación con aproximadamente 7,4 kWh para ED, que corresponden a 215 kWh por tonelada de sal retirada por ED durante la desalación. Sin embargo, el consumo de energía eléctrica para ED en la fabricación de la sal es solo de aproximadamente 150 kWh por tonelada de sal producida. Esta diferencia se debe al hecho de que el diluido (la solución de la que se han retirado las sales en una unidad de ED) está más concentrado (de esta manera, es más conductor) cuando la unidad de ED se está usando para la recuperación de sal que cuando se usa en la desalación.

A pesar del progreso que se ha obtenido en la desalación del agua salada (como se representa, por ejemplo, mediante los documentos US6030535, US4180547, WO00/29326, US4083781, US2793099 y "Modernization of Salt-Manufacturing Process by Electrodialysis Using Ion-Exchange Membrane Technology", Kawate H. y col., 5th International Symposium on Salt - Northern Ohio Geological Society 1980, pág. 317-324), sería útil proporcionar procedimientos y equipos que recuperen eficazmente el agua purificada del agua salada y, en particular, que proporcionen procedimientos y equipos que podrían recuperar eficazmente otros productos químicos valiosos, tales como cloruro sódico de alta pureza, magnesio y bromo además del agua purificada.

### **Sumario de la invención**

25 Brevemente, por lo tanto, la presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para producir agua purificada y cloruro sódico a partir de agua salada que contiene cloruro sódico, comprendiendo el procedimiento:

alimentar el agua salada a una unidad de ósmosis inversa;  
 hacer funcionar la unidad de ósmosis inversa para separar el agua salada en un permeado de agua purificada que se recupera y un retenido que contiene cloruro sódico que está concentrado con referencia al agua salada;  
 30 alimentar el retenido a una unidad de electrodiálisis que tiene una pluralidad de membranas, en el que al menos una membrana de electrodiálisis es una membrana selectiva para aniones univalentes y al menos otra membrana de electrodiálisis es una membrana selectiva para cationes univalentes;  
 hacer funcionar la unidad de electrodiálisis para separar el retenido en un diluido que está agotado en cloruro sódico con referencia al retenido, y un concentrado que está concentrado en cloruro sódico con referencia al  
 35 retenido, en el que al menos una porción del diluido se recicla de vuelta a la alimentación a la unidad de ósmosis inversa;  
 alimentar el concentrado a la unidad de recuperación de sal, comprendiendo la unidad de recuperación de sal una unidad de cristalización; y  
 hacer funcionar la unidad de recuperación de sal para recuperar cloruro sódico de alta pureza del concentrado y  
 40 unas aguas madre saladas.

La presente invención se refiere también a un nuevo aparato para recuperar cloruro sódico y agua purificada del agua salada que contiene cloruro sódico, comprendiendo el aparato:

una bomba que está diseñada para alimentar agua salada desde una fuente de agua salada hasta una unidad de ósmosis inversa que está diseñada para producir un permeado de agua purificada y un retenido que contiene  
 45 cloruro sódico que está concentrado con referencia al agua salada, en el que la unidad de ósmosis inversa está conectada operativamente para transferir el retenido a una  
 unidad de electrolisis que comprende una pluralidad de membranas de intercambio de iones, en el que al menos una membrana es una membrana selectiva para aniones univalentes y al menos otra membrana es una  
 50 membrana selectiva para cationes univalentes, y en el que la unidad de electrodiálisis está diseñada para separar el retenido en un diluido que está agotado en cloruro sódico con referencia al retenido, y un  
 concentrado que está concentrado en cloruro sódico con referencia al retenido, en el que la unidad de electrodiálisis está conectada operativamente para transferir al menos una porción del diluido a la alimentación  
 a la unidad de ósmosis inversa, y que también está conectada operativamente para transferir el concentrado a  
 55 una unidad de recuperación de sal que está diseñada para recuperar cloruro sódico a partir del concentrado, comprendiendo la unidad de recuperación una unidad de cristalización, produciendo la unidad de cristalización  
 cristales de cloruro sódico y unas aguas madre saladas.

Entre las diversas ventajas encontradas que se pueden conseguir mediante la presente invención, por lo tanto, puede observarse la provisión de procedimientos y equipos que recuperan eficazmente agua purificada a partir de

agua salada, y la provisión de procedimientos y equipos que recuperan eficazmente otros productos químicos valiosos, tales como cloruro sódico, magnesio y bromo de alta pureza, además de agua purificada.

### **Breve descripción de los dibujos**

5 La Figura 1 es un diagrama de flujo esquemático que muestra una realización del presente aparato que comprende una unidad de ósmosis inversa en la que se alimenta agua salada y que separa el agua salada en agua purificada, que se recupera, y un retenido que se alimenta a una unidad de electrodiálisis, que separa el retenido en un concentrado que se alimenta a una unidad de recuperación de sal para la producción de cloruro sódico y un diluido que se recicla a la alimentación a la unidad de ósmosis inversa; las corrientes de purga opcionales pueden retirarse del retenido y/o el diluido;

10 La Figura 2 es un diagrama de flujo esquemático que muestra una realización del presente aparato que comprende una unidad de pretratamiento para tratar el agua salada entrante antes de alimentar el agua salada tratada a una unidad de ósmosis inversa, que separa el agua salada en agua purificada, que se recupera, y un retenido que se alimenta a una unidad de electrodiálisis, que separa el retenido en un concentrado, que se alimenta a una unidad de recuperación de sal para la producción de cloruro sódico, y un diluido que se recicla a la alimentación a la unidad de ósmosis inversa; las corrientes de purga opcionales pueden retirarse del concentrado y/o el diluido;

15 La Figura 3 es una descripción esquemática de una unidad de electrodiálisis de una realización de la presente invención en la que las membranas de intercambio de iones incluyen al menos una unidad de cuatro membranas de intercambio de iones que incluyen una membrana de intercambio de aniones (A), una membrana de intercambio de cationes (C), una membrana selectiva para aniones univalentes (SA) y una membrana selectiva para cationes univalentes (SC), en ese orden, desde el ánodo hasta el cátodo;

20 La Figura 4 muestra diagramas de flujo esquemáticos que muestran diversas realizaciones del presente aparato en el que la unidad de electrodiálisis incluye al menos una unidad de cuatro membranas de intercambio de iones que incluyen una membrana de intercambio de aniones, una membrana de intercambio de cationes, una membrana selectiva para aniones univalentes, y una membrana selectiva para cationes univalentes, en ese orden, desde el ánodo hasta el cátodo, y que muestra una ruta de las corrientes, en la que:

(a) un retenido (260) se divide en dos corrientes (262) y (264), alimentándose (262) a la unidad de ED entre las membranas (A) y (C), y alimentándose (264) entre las membranas (SA) y (SC); la corriente (372) que sale entre las membranas (A) y (C) se recicla combinándola con el agua salada (150) para constituir la alimentación (155) de OI, y la corriente (374) que sale entre las membranas (SA) y (SC) se alimenta a la unidad (700) de recuperación de magnesio; la corriente (375) que sale entre las membranas (SC) y (A) se divide en cuatro corrientes, usándose (261) como un enjuague para el ánodo, usándose (266) como un enjuague para el cátodo, reciclándose (265) a la alimentación entre las membranas (SC) y (A), y alimentándose el resto a la recuperación de sal, las corrientes (371) y (376) de enjuague de los electrodos que salen de la unidad de ED se purgan del sistema; la corriente (373) que sale entre las membranas (C) y (SA) se divide y parte se recicla (263) para alimentar la unidad de ED entre las membranas (C) y (SA) y el resto va a la recuperación de sal;

(b) el retenido (260) se divide en dos corrientes (262) y (264), alimentándose (262) a la unidad de ED entre las membranas (A) y (C), y alimentándose (264) entre las membranas (SA) y (SC); la corriente (372) que sale entre las membranas (A) y (C) se combina con la corriente (374) que sale entre las membranas (SA) y (SC) y la corriente combinada se recicla para constituir la alimentación (155) de OI; la corriente (375) que sale entre las membranas (SC) y (A) se divide en cuatro corrientes, usándose (261) como un enjuague para el ánodo, usándose (266) como un enjuague para el cátodo, reciclándose (265) para alimentarla entre las membranas (SC) y (A); y alimentándose el resto a la recuperación de sal; las corrientes (371) y (376) de enjuague de los electrodos que salen de la unidad de ED se purgan del sistema; la corriente (373) que sale entre las membranas (C) y (SA) se divide y parte se recicla (263) para alimentar la unidad de ED entre las membranas (C) y (SA) y el resto va a la recuperación de sal;

(c) el retenido (260) se alimenta a la unidad de ED entre las membranas (A) y (C) como la corriente (262) y la corriente (372) que sale entre las membranas (A) y (C) se recicla a la unidad de ED como una corriente (264), que se alimenta entre las membranas (SA) y (SC); la corriente (374) que sale entre las membranas (SA) y (SC) se recicla combinándola con el agua salada (150) para constituir la alimentación (155) de OI, mientras que la corriente (373) que sale entre las membranas (C) y (SA) se divide en dos corrientes, alimentándose (263) a la unidad de ED entre las membranas (C) y (SA) y alimentándose el resto a la recuperación de sal; la corriente (375) que sale entre las membranas (SC) y (A) se divide en cuatro corrientes, usándose (261) como un enjuague para el ánodo, usándose (266) como un enjuague para el cátodo, reciclándose (265) a la alimentación entre las membranas (S) y (A) y alimentándose el resto a la recuperación de sal; las corrientes (371) y (376) de enjuague de electrodo que salen de la unidad de ED se purgan del sistema;

La Figura 5 es un diagrama de flujo esquemático que muestra una realización del presente aparato que comprende una unidad de ósmosis inversa en la que se alimenta agua salada y que separa el agua salada en agua purificada, que se recupera, y un retenido que se alimenta a una unidad de electrodiálisis, que separa el retenido en un concentrado, que se alimenta a una unidad de recuperación de sal para la producción de cloruro sódico, y un diluido que se alimenta a una unidad de nanofiltración que separa el diluido en un permeado de NF que se recicla a la

alimentación a la unidad de ósmosis inversa y un retenido de NF, que puede alimentarse a una unidad de recuperación de magnesio;

5 La Figura 6 es un diagrama de flujo esquemático que muestra una realización del presente aparato que comprende una unidad de pretratamiento para tratar el agua salada entrante antes de alimentar el agua salada tratada a una unidad de ósmosis inversa, que separa el agua salada en agua purificada, que se recupera, y un retenido, que se divide, usándose parte para alimentar una unidad de electrodiálisis, que separa el retenido en un concentrado y un diluido, alimentándose el resto del retenido a una unidad de recuperación de magnesio; el concentrado se alimenta a una unidad de recuperación de sal, que en esta realización es un sistema de evaporación/cristalización para la producción de cloruro sódico, agua purificada y aguas madre saladas que contienen bromo, y el diluido se recicla a la alimentación a la unidad de ósmosis inversa; parte del concentrado se alimenta a una unidad (800) de electrolisis que produce hidróxido sódico (850) para su uso en la unidad de recuperación de magnesio y cloro que se usa en una unidad de recuperación de bromo, que acepta las aguas madre saladas (560) según se alimentan; un evaporador (900) recupera las sales secas mixtas de las aguas madre saladas agotadas (650) de la unidad de recuperación de bromo y el líquido agotado de la unidad de recuperación de magnesio; y

15 La Figura 7 es un diagrama de flujo esquemático que muestra una realización del presente aparato que es similar al mostrado en la Figura 6, excepto que aquí el diluido de ED se alimenta a una unidad de nanofiltración, que separa el diluido en un permeado de NF que se recicla para constituir la alimentación para la unidad de OI y un retenido de NF que reemplaza la purga del retenido de OI como la alimentación a la unidad de recuperación de magnesio.

20 Los caracteres de referencia correspondientes indican partes correspondientes a lo largo de las diversas vistas de los dibujos.

#### **Descripción detallada de las realizaciones preferidas**

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que cloruro sódico, agua purificada y otros productos químicos valiosos pueden recuperarse del agua salada, y en particular del agua marina, sometiendo el agua salada a ósmosis inversa (OI) para producir una corriente de permeado, que contiene agua purificada, y una corriente de retenido que contiene sustancialmente todas las sales disueltas. El agua purificada se recupera para su uso, y el retenido contiene sal en una concentración que es aproximadamente dos veces la de la alimentación de OI. El retenido se alimenta a una unidad de electrodiálisis (ED) que separa las sales disueltas en un concentrado, que puede contener sales en una concentración de hasta aproximadamente el 20% en peso (y en una nueva realización de la presente invención la concentración puede estar por encima del 20% en peso), y un diluido que está agotado en sales. Al menos una parte de la corriente de diluido se recicla de vuelta a la alimentación de OI, o puede alimentarse a una unidad de OI separada para una recuperación adicional de agua purificada. El cloruro sódico se recupera del concentrado de la unidad de ED.

El procedimiento incluye una característica adicional que mejora su eficacia y/o efectividad. Esta característica es el uso de una unidad de ED que emplea membranas tanto selectivas para aniones univalentes como selectivas para cationes univalentes. La unidad de ED puede hacerse funcionar a una presión elevada (este término se define más adelante) y puede darse la adición de una unidad de nanofiltración para separar selectivamente los iones univalentes y divalentes de las sales disueltas en el diluido en un permeado de NF que selectivamente contiene iones univalentes y un retenido de NF que selectivamente contiene iones divalentes.

Opcionalmente, los iones magnesio, que están concentrados en el diluido, pueden recuperarse. Cuando se emplea nanofiltración en el procedimiento, el retenido de NF, en el que los iones divalentes están concentrados, puede usarse ventajosamente como una alimentación para la recuperación de magnesio. La materia prima rica en magnesio del procedimiento OI-ED combinado tiene un perfil único que, en una era con leyes medioambientales cada vez más restrictivas, podría ser muy importante. Es una alimentación más económica a un procedimiento de recuperación de magnesio que el agua marina, debido a su mayor concentración de magnesio, aunque conserva las dos grandes ventajas que ofrece el uso del agua marina respecto al uso de la magnesita: suministro sin límite y no hay emisiones de CO<sub>2</sub>.

El cloruro sódico en el concentrado se recupera, por cristalización (opcionalmente después de la concentración por evaporación) y opcionalmente los iones bromuro pueden convertirse en bromo directa o indirectamente por electrolisis y recuperarse. La mayor parte del bromuro del agua marina aparecerá en la salmuera concentrada producida por ED y terminará en las aguas madre saladas que permanecen después de que el NaCl se recupere por cristalización.

Si se desea un procedimiento totalmente libre de descarga líquida, las soluciones que quedan después de la recuperación de los componentes valiosos descritos anteriormente pueden evaporarse hasta sequedad y la sal seca resultante sería útil, por ejemplo, para fundir el hielo de las carreteras.

55 Una realización del presente aparato para recuperar cloruro sódico y agua purificada del agua salada que contiene cloruro sódico puede describirse con referencia a la Figura 1.

Como se usa en el presente documento, "agua salada" significa cualquier solución acuosa que contenga cloruro sódico disuelto. Se prefiere que la solución contenga otras sales además de cloruro sódico, y las sales de magnesio y bromuro son particularmente preferidas. También se prefiere que el agua salada no contenga sedimentos, sólidos, material biológico, compuestos orgánicos u otros contaminantes. Sin embargo, si tales contaminantes están presentes, se prefiere que la cantidad total de tales materiales sea menor del 5% en peso, siendo más preferido menor del 1% en peso y siendo menor del 0,1% en peso aún más preferido. El agua marina es un agua salada preferida para su uso en la presente invención. El agua salobre, salmueras, aguas residuales y similares, con la condición de que contengan cloruro sódico, pueden servir como material de alimentación para la presente invención.

Con respecto a la Figura 1, una bomba (110) que está diseñada para alimentar agua salada (150) desde una fuente de agua salada, está conectada operativamente para alimentar una corriente (155) de alimentación de agua salada a una unidad (200) de ósmosis inversa que está diseñada para producir un permeado (250) de agua purificada y un retenido (260) que contiene cloruro sódico que está concentrado con referencia a la corriente (155) de alimentación de agua salada, estando la unidad (200) de ósmosis inversa conectada operativamente para transferir el retenido (260) a una unidad (300) de electrodiálisis que comprende una pluralidad de membranas de intercambio de iones y estando diseñada la unidad de electrodiálisis para separar el retenido (260) en un diluido (360) que está agotado en cloruro sódico con referencia al retenido (260), y un concentrado (350) que está concentrado en cloruro sódico con referencia al retenido (260), estando la unidad (300) de electrodiálisis conectada operativamente para transferir al menos una porción del diluido (360) para combinar con la alimentación de agua salada en bruto (150) para constituir la corriente de alimentación de agua salada a la unidad (155) de ósmosis inversa. La unidad (300) de electrodiálisis también está conectada operativamente para transferir el concentrado (350) a una unidad (500) de recuperación de sal que está diseñada para recuperar cloruro sódico del concentrado (350). Opcionalmente, la unidad de recuperación de sal puede estar diseñada también para recuperar agua purificada.

Como se usa en el presente documento, el término "bomba" significa cualquier aparato que pueda transportar un líquido desde un punto hasta otro. Las bombas preferidas incluyen dispositivos de expulsión de líquido dirigidos por presión (tal como un recipiente presurizado por gas que contiene un líquido que puede expresarse a presión), bombas de pistón, bombas peristálticas, bombas de engranajes, bombas centrífugas y bombas de diafragma. Las bombas más preferidas son bombas de engranajes y bombas centrífugas de una sola etapa y de múltiples etapas, que son capaces de desarrollar presiones de salida adecuadas para el lado de alta presión de una unidad de ósmosis inversa. Se prefieren, por ejemplo, las bombas que pueden suministrar líquido a presiones por encima de 3,45 mPa/g (500 psig), por encima de 4,83 mPa/g (700 psig) son más preferidas y por encima de 6,21 mPa/g (900 psig) son aún más preferidas.

Cuando se dice que una pieza del equipo o una sección de un procedimiento está "conectada operativamente" a otra pieza del equipo o una sección de un procedimiento, lo que significa es que las piezas del equipo están interconectadas por un conducto que es adecuado para transferir una corriente del procedimiento de una primera pieza del equipo a la segunda pieza del equipo. Cuando la corriente del procedimiento es un líquido, una conexión operativa preferida es una tubería que discurre desde la salida de la primera pieza del equipo hasta la entrada de la segunda pieza del equipo. En las realizaciones preferidas, la tubería está diseñada para soportar las condiciones operativas de la aplicación particular (por ejemplo, la presión y caudal de la corriente a transferir), así como las características físicas y químicas de la corriente del procedimiento (por ejemplo, su naturaleza corrosiva, viscosidad, estabilidad química y similares).

En la presente invención, la expresión "ósmosis inversa" significa la separación de un soluto (tal como sal disuelta) de una solución forzando el disolvente para que fluya a través de una membrana aplicando una presión mayor que la presión osmótica normal. Véase, por ejemplo, Chemical Engineers' Handbook, 5ª Ed., Perry and Chilton, Eds., pág. 17-40-17-43, McGraw-Hill Book Co., Nueva York (1969). En la presente invención, una unidad de ósmosis inversa debe ser capaz de separar selectivamente el cloruro sódico del agua (desalación).

Las unidades de ósmosis inversa son piezas del equipo que son adecuadas para someter una corriente de líquido a procedimientos de ósmosis inversa. Las unidades de ósmosis inversa que son adecuadas para la desalación están fácilmente disponibles en el mercado. Un ejemplo de tal unidad es la unidad de OI AQUA WHISPER de Sea Recovery, Carson, CA. Los ejemplos de membranas de OI que son útiles en la presente invención incluyen aquellas membranas comercializadas con el nombre comercial FILMTEC SW-30, por Dow Chemical Co., Midland, MI.

En la presente invención, el término "permeado" significa el líquido que pasa a través de las membranas de la unidad de OI. El permeado es agua purificada. Como se usa en el presente documento, la expresión "agua purificada" significa agua que tiene una concentración de sólidos disueltos totales (sdt) de al menos aproximadamente 5000 mg/l<sup>-1</sup> (ppm) de sdt. Es más preferido que el agua purificada tenga una concentración de sólidos disueltos de menos de aproximadamente 2000 mg/l<sup>-1</sup> (ppm) de sdt, menor de aproximadamente 1000 mg/l<sup>-1</sup> (ppm) de sdt es incluso más preferido, y menor de aproximadamente 800, mg/l<sup>-1</sup> (ppm) de sdt es aún más preferido.

Otra corriente que sale de la unidad de OI es el retenido (260). Como se usa en el presente documento, el término "retenido" significa el líquido que no pasa a través de las membranas de la unidad de OI. Típicamente, el retenido se concentra en sales disueltas en comparación con la corriente de alimentación de ósmosis inversa (155).

Como se usa en el presente documento, el término "electrodialisis" significa el procedimiento de alterar la composición y/o concentración de soluciones de electrolito como resultado de electromigración a través de membranas en contacto con estas soluciones. Las unidades de electrodialisis (ED) son habitualmente pilas de compartimentos estrechos a través de los cuales se bombea una solución de alimentación. Se aplica tensión a través de la pila mediante un ánodo en un extremo de la pila y un cátodo en el otro extremo. Los compartimentos se separan por membranas de intercambio de iones, que están dispuestas comúnmente en orden como membranas alternas de intercambio de cationes y de intercambio de aniones que son selectivamente permeables a los iones positivos y negativos, respectivamente. Las unidades de ED que son útiles en la presente invención están disponibles en el mercado y los ejemplos de tales unidades de ED son aquellos que están disponibles en Tokuyama Corp., Tokio, Japón.

Cuando se dice que la unidad de ED de la presente invención contiene una "pluralidad" de membranas de intercambio de iones, significa que la unidad contiene al menos un par de membranas, comprendiendo una membrana de intercambio de aniones y una membrana de intercambio de cationes. Es más preferido que la unidad de ED contenga al menos dos pares de tales membranas, y cuatro o más pares es aún más preferido.

Los ejemplos de membranas de intercambio de iones que son útiles en la presente invención incluyen membranas de intercambio de aniones que se comercializan con el nombre comercial NEOSEPTA y que son de las calidades AM-1, AMX, ACS y ACS-3, y membranas de intercambio de cationes que se comercializan con el nombre comercial NEOSEPTA y que son de las calidades CM-1, CMX, CMS y CIMS, todas las cuales están disponibles en Tokuyama Corp., Tokio, Japón.

En la presente invención la unidad de ED comprende, al menos, una membrana que es una membrana selectiva para aniones univalentes y al menos otra membrana que es una membrana selectiva para cationes univalentes. Las membranas selectivas para aniones univalentes son membranas de intercambio de aniones que dejan pasar selectivamente aniones univalentes tales como  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$ , mientras que rechazan selectivamente los aniones divalentes, tales como  $\text{SO}_4^{2-}$ . Los ejemplos de membranas selectivas para aniones univalentes que son útiles en la presente invención incluyen membranas selectivas que se comercializan con el nombre comercial NEOSEPTA y que son de la calidad ACS o ACS-3. Las membranas selectivas para cationes univalentes son membranas de intercambio de cationes que dejan pasar selectivamente cationes univalentes tales como  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , mientras que rechazan selectivamente los cationes divalentes tales como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . Los ejemplos de membranas selectivas para cationes univalentes se comercializan con el nombre comercial NEOSEPTA y son de la calidad CMS y CIMS, todas las cuales están disponibles de Tokuyama Corp., Tokio, Japón.

La unidad de ED de la presente invención separa la corriente de retenido en un concentrado y un diluido. Como se usa en el presente documento, el término "concentrado" significa la corriente que sale de la unidad de ED que tiene una mayor concentración de sales disueltas que la corriente de retenido que se alimenta de la unidad de ED. El "diluido" es la corriente que sale de la unidad de ED que se ha agotado en la concentración de sal disuelta con referencia a la corriente de retenido que se alimentó a la unidad de ED.

En la presente invención, el concentrado se alimenta a una unidad (500) de recuperación de sal que está diseñada para recuperar cloruro sódico. La unidad de recuperación de sal comprende un cristizador, y opcionalmente una combinación de un evaporador y un cristizador. En una realización preferida la salmuera concentrada está saturada. Opcionalmente, el agua purificada (550) puede recuperarse también de la unidad de recuperación de sal.

El aparato que se ha descrito anteriormente se usa para la realización práctica del nuevo procedimiento para producir agua purificada y cloruro sódico a partir de agua salada que contiene cloruro sódico. El procedimiento comprende alimentar una corriente de alimentación (155) de agua salada a una unidad (200) de ósmosis inversa y hacer funcionar la unidad de ósmosis inversa para separar el agua salada en un permeado (250) de agua purificada que se recupera y un retenido (260) que contiene cloruro sódico que está concentrado con referencia a la corriente de alimentación (155) de agua salada. El retenido (260) se alimenta a una unidad (300) de electrodialisis que tiene una pluralidad de membranas y la unidad de electrodialisis se hace funcionar para separar el retenido (260) en un diluido (360) que está agotado en cloruro sódico con referencia al retenido, y un concentrado (350) que está concentrado en cloruro sódico con referencia al retenido (260), en el que al menos una porción del diluido (360) se vuelve a reciclar para combinarlo con el agua salada (150) entrante para constituir la alimentación a la unidad (155) de ósmosis inversa. El concentrado (350) se alimenta a la unidad (500) de recuperación de sal, que se hace funcionar para recuperar el cloruro sódico y la salmuera del concentrado.

Antes de entrar en la bomba (110), la corriente (150) de alimentación de agua salada en bruto opcionalmente puede pretratarse en una unidad (100) de pretratamiento para retirar sólidos, materia orgánica, residuos y similares, o reducir la concentración de iones formadores de escamas, tales como calcio, si se desea. El procedimiento de pretratamiento puede ser filtración para retirar materiales insolubles u, opcionalmente, antes de la filtración, la concentración de iones calcio puede reducirse por adición de carbonato sódico al agua con sal para provocar la precipitación de carbonato de calcio. La corriente (150) de alimentación de agua salada puede combinarse opcionalmente con una o más corrientes de reciclado tales como, por ejemplo, las corrientes (360) o (450) antes, durante o después del pretratamiento, para formar la corriente de alimentación a la unidad (155) de OI.

Como se ha analizado anteriormente, la unidad de ED contiene membranas de intercambio de iones, al menos una de las cuales es una membrana de intercambio de aniones y al menos otra de las cuales es una membrana de intercambio de cationes, y al menos una de las membranas de intercambio de aniones es una membrana selectiva para aniones univalentes y al menos una membrana de intercambio de cationes es una membrana selectiva para cationes univalentes. En una realización preferida, cada membrana de intercambio de aniones es una membrana selectiva para aniones univalentes y cada membrana de intercambio de cationes es una membrana selectiva para cationes univalentes. Un ejemplo de tal realización preferida es una unidad de ED que tiene una pila compuesta por membranas NEOSEPTA ACS y NEOSEPTA CMS alternas. Se ha descubierto que, cuando se usan las membranas selectivas para iones univalentes, el concentrado (350) de ED contiene inesperadamente altos niveles de cloruro sódico tales como, por ejemplo, por encima del 20% en peso. Se prefiere que el concentrado de ED contenga cloruro sódico a una concentración que está por encima del 21% en peso, por encima del 22% en peso es más preferido y por encima del 23% en peso es aún más preferido.

La unidad de ED de la presente invención contiene preferentemente al menos una membrana de intercambio de aniones, al menos una membrana de intercambio de cationes, al menos una membrana selectiva para aniones univalentes y al menos una membrana selectiva para cationes univalentes. En la Figura 3 se ilustra una realización preferida, en la que una unidad de ED está representada de manera que las membranas de intercambio de iones están dispuestas en el siguiente orden desde el ánodo (+) hacia el cátodo (-): intercambio de aniones (A), intercambio de cationes (C), selectiva para aniones univalentes (SA) y selectiva para cationes univalentes (SC). Una pila de membranas de ED que tiene la disposición (+)/A/C/SA/SC/(-) puede tener tan pocas como cuatro membranas en el orden preferido, puede tener dos o más unidades de repetición, o cualquier fracción de las mismas si está sobre una unidad completa, de membranas dispuestas en el orden preferido entre los dos electrodos.

La Figura 3 es ilustrativa de las separaciones que pueden conseguirse con esta disposición de membranas, siendo  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cr}$  ejemplos de iones univalentes y siendo  $\text{Mg}^{++}$  y  $\text{SO}_4^-$  ejemplos de iones divalentes que pueden existir en agua salada que se trata por el procedimiento. Los diferentes aniones y cationes univalentes y divalentes pueden estar presentes también, y se cree que migrarán de una manera que es similar a la mostrada para los iones de ejemplo respectivos.

Una ventaja de esta disposición es que pueden alimentarse diferentes corrientes a la unidad de ED de acuerdo con la separación que se desee. Como se muestra en la Figura 3, las corrientes (261), (262), (263), (264), (265) y (266) pueden alimentarse a la unidad de ED entre cada una de las diferentes membranas. Además, las corrientes que salen de la unidad de ED entre las diversas membranas, en concreto las corrientes (371), (372), (373), (374), (375) y (376) pueden mantenerse por separado y dirigirse a localizaciones en el procedimiento donde sus composiciones particulares pueden usarse más ventajosamente, o pueden combinarse selectivamente.

Una unidad de ED que tiene esta disposición de membranas puede hacerse funcionar en uno cualquiera de los diversos patrones de flujo. En una realización, mostrada en la Figura 4(a), el retenido (260) se divide en dos corrientes (262) y (264), alimentándose (262) a la unidad de ED entre las membranas (A) y (C), y alimentándose (264) entre las membranas (SA) y (SC); la corriente (372) que sale entre las membranas (A) y (C) se recicla combinándola con el agua salada (150) para constituir la alimentación (155) de OI y la corriente (374) que sale entre las membranas (SA) y (SC) se alimenta a la unidad (700) de recuperación de magnesio; la corriente (375) que sale entre las membranas (SC) y (A), que está enriquecida en cloruro sódico y sulfato sódico, se divide en cuatro corrientes, usándose (261) como un enjuague para el ánodo, usándose (266) como un enjuague para el cátodo, reciclándose (265) a la alimentación entre las membranas (SC) y (A), y alimentándose el resto a una unidad de recuperación de sal que produce las sales cloruro sódico y sulfato sódico; las corrientes (371) y (376) de enjuague del electrodo que salen de la unidad de ED se purgan del sistema; la corriente (373) que sale entre las membranas (C) y (SA), en la que el contenido de cloruro de magnesio y cloruro sódico está potenciado, se divide, y parte se recicla a la alimentación (263) de la unidad de ED entre las membranas (C) y (SA), y el resto va a la recuperación de sal, donde el cloruro de magnesio puede separarse para enviarlo a la recuperación de magnesio (700) y la sal cloruro sódico puede recuperarse.

Una alternativa, que es aplicable a cualquier realización descrita en el presente documento en la que se use la disposición de membrana mostrada en la Figura 3, para enjuagar los electrodos con porciones de la corriente (375) consiste en usar la práctica común de enjuagar los electrodos con soluciones de enjuagado separadas que comprenden solutos seleccionados que proporcionan conductividad iónica sin la producción de subproductos no deseados que dan como resultado reacciones del electrodo. Los ejemplos de solutos seleccionados para el enjuague incluyen soluciones acuosas de sulfato sódico y/o nitrato sódico. Adicionalmente, las corrientes de enjuague del electrodo pueden recircularse en un modo de alimentación y purga, que procede de cualquier corriente (375) o una solución de solutos seleccionados con los constituyentes suministrados continuamente, periódicamente o según sea necesario, y desechando la purga de la corriente de recirculación o combinándola con otra corriente apropiada en el procedimiento.

En una realización alternativa mostrada en la Figura 4(b), el retenido (260) se divide en dos corrientes (262) y (264), alimentándose (262) a la unidad de ED entre las membranas (A) y (C), y alimentándose (264) entre las membranas (SA) y (SC); la corriente (372) que sale entre las membranas (A) y (C) se combina con la corriente (374) que sale entre las membranas (SA) y (SC), y la corriente combinada se recicla combinándola con el agua salada (150) para

constituir la alimentación (155) de OI; la corriente (375) que sale entre las membranas (SC) y (A), que está enriquecida en cloruro sódico y sulfato sódico, se divide en cuatro corrientes, usándose (261) como un enjuague para el ánodo, usándose (266) como un enjuague para el cátodo, reciclándose (265) para alimentarlo entre las membranas (SC) y (A), y alimentando el resto a la unidad de recuperación de sal que produce cloruro sódico y sulfato sódico; las corrientes (371) y (376) de enjuague del electrodo que salen de la unidad de ED se purgan del sistema; la corriente (373) que sale entre las membranas (C) y (SA) se divide y parte se recicla para alimentar (263) a la unidad de ED entre las membranas (C) y (SA), y el resto va a la recuperación de sal, donde la sal cloruro sódico puede recuperarse y el cloruro de magnesio puede separarse para enviarlo a la recuperación de magnesio (700).

En otra alternativa, mostrada en la Figura 4(c), el retenido (260) se alimenta a la unidad de ED entre las membranas (A) y (C) como la corriente (262), y la corriente (372) que sale entre las membranas (A) y (C) se recicla a la unidad de ED como la corriente (264), que se alimenta entre las membranas (SA) y (SC); la corriente (374) que sale entre las membranas (SA) y (SC) se recicla combinándola con el agua de sal (150) para constituir la alimentación (155) de OI, mientras que la corriente (373) que sale entre las membranas (C) y (SA) se divide en dos corrientes, alimentándose (263) a la unidad de ED entre las membranas (C) y (SA), y alimentándose el resto a la recuperación de sal, donde el cloruro de magnesio puede separarse para enviarlo a la recuperación de magnesio (700), y la sal cloruro sódico puede recuperarse; la corriente (375) que sale entre las membranas (SC) y (A) que está enriquecida en cloruro sódico y sulfato sódico se divide en cuatro corrientes, usándose (261) como un enjuague para el ánodo, usándose (266) como un enjuague para el cátodo, reciclándose (265) para alimentarlo entre las membranas (SC) y (A), y alimentándose el resto a la unidad de recuperación de sal que produce cloruro sódico y sodio; las corrientes (371) y (376) de enjuague del electrodo que salen de la unidad de ED se purgan del sistema.

Las patentes de Estados Unidos 3.933.610 y 5.376.250 describen procedimientos de ED que utilizan las membranas A, C, SA y SC en apilamientos de ED, pero no describen la presente disposición de celdas repetidas de cuatro compartimentos A/C/SA/SC. La Patente de Estados Unidos Nº 3.933.610 describe pilas de ED de dos compartimentos. Un tipo de pila tiene membranas A y SC y el otro tipo tiene membranas SA y C. La Patente de Estados Unidos Nº 5.376.250, describe una pila con secciones separadas situadas entre un solo par de electrodos, una sección con una pluralidad de células de dos compartimentos con las membranas A y SC, y la otra sección con una pluralidad de celdas de dos compartimentos con las membranas SA y C. Adicionalmente, los sistemas descritos en estas dos patentes muestran que las soluciones agotadas se recombinan después de salir de la unidad de ED, mientras que en una realización de la presente invención las soluciones agotadas se mantienen por separado para aprovechar las ventajas de la diferencia de la composición de las soluciones agotadas, con lo que la solución (371) agotada con iones multivalentes reducidos es más deseable para el reciclado a la alimentación de OI, mientras que la corriente (372) sin iones multivalentes reducidos es menos deseable para el reciclado a la OI.

En otra realización, como se muestra en la Figura 5, el presente aparato puede incluir una bomba (110) que está diseñada para alimentar agua salada desde una fuente de agua salada hasta una unidad (200) de ósmosis inversa, que está diseñada para producir un permeado (250) de agua purificada y un retenido (260) que contiene cloruro sódico que está concentrado con referencia al agua salada y, estando la unidad (200) de ósmosis inversa conectada operativamente para transferir el retenido (260) a una unidad (300) de electrodiálisis que está diseñada para separar el retenido (260) en un diluido (360) que está agotado en cloruro sódico con referencia al retenido, y un concentrado (350) que está concentrado en cloruro sódico con referencia al retenido, estando la unidad (300) de electrodiálisis conectada operativamente para transferir el concentrado a una unidad (500) de recuperación de sal que está diseñada para recuperar el cloruro sódico del concentrado, y en el que la unidad (300) de electrodiálisis está conectada operativamente para transferir al menos una porción del diluido (360) a una unidad (400) de nanofiltración que está diseñada para concentrar selectivamente iones divalentes en el diluido en un retenido (460) de NF y producir un permeado (450) de NF que está agotado en iones divalentes con referencia al diluido, y en el que la unidad (400) de nanofiltración está conectada operativamente para reciclar al menos una porción del permeado (450) de NF de vuelta a la alimentación a la unidad (200) de ósmosis inversa.

La nanofiltración incluye procedimientos de separación de líquido con membranas que están situadas entre la ósmosis inversa (OI) y la ultrafiltración. Aunque la OI puede retirar las moléculas de soluto más pequeñas, en el intervalo de 0,0001  $\mu\text{m}$  (micrómetros) de diámetro y menores, la nanofiltración (NF) retira moléculas en el intervalo de 0,001  $\mu\text{m}$  (micrómetros). La nanofiltración es útil cuando un alto rechazo de sal de OI no es necesario. Sin embargo, la NF aún es capaz de separar selectivamente elementos de la dureza del agua tales como calcio o magnesio. Como se usa en el presente documento, el término "nanofiltración" significa un procedimiento de separación de líquido moderado por membrana en el que los iones divalentes se rechazan preferentemente por las membranas de NF pero los iones univalentes no.

Las membranas de nanofiltración que son útiles en la presente invención estarán disponibles con el nombre comercial FILMTEC NF de Dow Chemical Co., Midland, MI. Los ejemplos de elementos de membrana NF útiles incluyen elementos que contienen FILMTEC NF200, NF270 y membranas NF90.

Las unidades de nanofiltración típicamente se hacen funcionar a una presión de entrada que es significativamente menor que la requerida para OI. Por ejemplo, en la presente invención, el diluido (360) de ED, que es la corriente de alimentación de NF, se alimenta de la unidad de NF a una presión entre aproximadamente 0,69 mPa/g (100 psig) y 2,76 mPa/g (400 psig), mientras que la corriente de alimentación a la unidad (155) de OI está a una presión por

encima de aproximadamente 3,45 mPa/g (500 psig) y, más típicamente, por encima de aproximadamente 5,52 mPa/g (800 psig).

La unidad de NF separa el diluido (360) de ED en un retenido (460) de NF que está concentrado en iones divalentes, en comparación con el diluido, y un permeado (450) de NF que está agotado en iones divalentes, en comparación con el diluido.

En una realización en la que se usa una unidad de NF, el procedimiento puede hacerse funcionar alimentando el agua salada a una unidad (200) de ósmosis inversa, y haciendo funcionar la unidad de ósmosis inversa para separar el agua salada en un permeado (250) de agua purificada que se recupera y un retenido (260) que contiene cloruro sódico que está concentrado con referencia al agua salada, y después alimentar el retenido (260) a una unidad (300) de electrodiálisis que tiene una pluralidad de membranas, y hacer funcionar la unidad de electrodiálisis para separar el retenido (260) en un diluido (360) que está agotado en cloruro sódico con referencia al retenido, y un concentrado (350) que está concentrado en cloruro sódico con referencia al retenido. El diluido (360) se alimenta a una unidad (400) de nanofiltración, que se hace funcionar para concentrar selectivamente los iones divalentes en el diluido en un retenido (460) de NF y producir un permeado (450) de NF que está agotado en iones divalentes con referencia al diluido, y en el que al menos una porción del permeado (450) de NF se recicla de vuelta a la alimentación a la unidad (200) de ósmosis inversa. El concentrado (350) se alimenta a una unidad de recuperación de sal que se hace funcionar para recuperar el cloruro sódico del concentrado.

La inclusión de la separación por NF del diluido de ED tiene diversas ventajas. Debido a que el permeado (450) de NF se ha agotado selectivamente en iones divalentes (formadores de escamas), tales como calcio y sulfato, el reciclado de esta corriente a la unidad de OI reducirá la tendencia a que se formen escamas de sulfato de calcio en la unidad de OI. Adicionalmente, el retenido (460) de NF que tiene niveles enriquecidos de magnesio, es un material de alimentación valioso para un procedimiento de recuperación de magnesio (700), como se muestra en la Figura 7.

El aparato puede incluir también una unidad (300) de ED que está diseñada para funcionar a presión elevada y que está diseñada para separar su alimentación (y retenido (260) de OI) en un diluido (360) que está agotado en cloruro sódico con referencia a la alimentación y un concentrado (350) que está concentrado en cloruro sódico con referencia a la alimentación.

Cuando se dice que la unidad de ED está diseñada para funcionar a una presión elevada, significa que la unidad de ED está diseñada para funcionar a una presión que es mayor que la presión atmosférica. Se prefiere que la presión elevada sea una presión que está por encima de aproximadamente 0,17 mPa/g (25 psig) pero por encima de aproximadamente 0,69 mPa/g (100 psig) es más preferido, por encima de aproximadamente 1,38 mPa/g (200 psig) es aún más preferido, por encima de aproximadamente 2,76 mPa/g (400 psig) es todavía más preferido y por encima de aproximadamente 6,21 mPa/g (600 psig) es lo más preferido. Como alternativa, se prefiere que la presión elevada sea aproximadamente igual a la presión de alimentación para la unidad de NF, cuando se usa una, o que sea aproximadamente igual a la del lado de alta presión (lado de alimentación) de la unidad de OI.

Una unidad de ED que puede hacerse funcionar a una presión elevada (electrodiálisis de alta presión o EDAP) podría construirse encerrando la unidad de ED en un recipiente a presión. Una configuración útil para una unidad de ED que podría ponerse dentro de un recipiente de presión cilíndrico sería una unidad de ED enrollada en espiral como se describe por Wen, T. y col., *Desalination*, 101: 79-91 (1995), o en la Patente Británica N° 759.275 de Arden, V. y col. En dicho aparato, la unidad de ED enrollada en espiral se pondría dentro de un recipiente de presión cilíndrico que estaría diseñado para soportar una presión interna que fuera de al menos tan alta como la presión elevada, y que tuviera puertos de entrada y salida para cada alimentación de ED y corrientes de salida.

Una ventaja de usar la unidad de EDAP es que la presión del retenido (260) de OI no tendría que reducirse antes de entrar en la unidad de ED y después aumentarse de nuevo para cualquier reciclado a la unidad (200) de OI o transferencia a la unidad (400) de NF, cuando se emplea una. Esto reduciría el requisito para represurización de la corriente (360) de diluido y reduciría el requerimiento energético para hacer funcionar el procedimiento.

En la realización del presente procedimiento que incluye el uso de una unidad de EDAP, el procedimiento puede hacerse funcionar como se ha descrito previamente, excepto que el retenido (260) se alimenta a una unidad (300) de electrodiálisis que está diseñada para funcionar a una presión elevada y que tiene una pluralidad de membranas, y se hace funcionar la unidad de electrodiálisis a una presión elevada para separar el retenido en un diluido (360) que está agotado en cloruro sódico con referencia al retenido, y un concentrado (350) que está concentrado en cloruro sódico con referencia al retenido, en el que al menos una porción del diluido (360) se recicla de vuelta a la alimentación a la unidad (400) de ósmosis inversa directamente o después del paso a través de una unidad (400) de nanofiltración como se ha descrito anteriormente.

Cuando se usa agua marina, o cualquier agua salda que contenga una sal de magnesio como la alimentación de agua salada a la presente invención, el magnesio puede recuperarse como un producto químico valioso adicional. Varias de las corrientes del procedimiento del presente procedimiento pueden servir como corrientes de alimentación para la recuperación de magnesio, pero una ventaja de las realizaciones preferidas de la presente invención es que proporcionan corrientes que están enriquecidas en magnesio. Estas corrientes enriquecidas en

magnesio permiten una recuperación de magnesio eficaz, que puede aumentar la eficacia económica global del procedimiento.

En el presente procedimiento, una corriente del procedimiento que contiene sales de magnesio disueltas se alimenta a una unidad (700) de recuperación de magnesio, que se hace funcionar para recuperar el magnesio de la corriente.

5 Se prefiere que la corriente de alimentación para la unidad (700) de recuperación de magnesio se tome como una corriente de purga del retenido (260) de OI, como se muestra en la Figura 6, o del diluido (360) de ED, o como todo o una porción del retenido (460) de NF como se muestra en la Figura 7.

En la presente invención, cuando se emplean membranas selectivas para iones univalentes en la unidad de ED, los iones divalentes tales como magnesio, calcio y sulfato se dividen preferentemente en el diluido (360). Cuando la unidad (400) de NF emplea membranas que dividen selectivamente los iones divalentes (membranas de ablandamiento de agua), entonces el magnesio, calcio y sulfato en el diluido (360) se dividen preferentemente en el retenido (460) de NF. Por consiguiente, el retenido (460) de NF es una corriente de alimentación más preferida para la recuperación de magnesio. Todo o una parte del permeado (450) de NF puede reciclarse para convertirse en parte de la corriente de alimentación a la unidad (200) de OI.

15 Debido a que la unidad de NF está tratando el diluido (360) de ED agotado en NaCl, las concentraciones de iones magnesio en el retenido (460) de NF serán de 4 a 8 veces su concentración en la alimentación de agua salada. Sin embargo, la concentración de sulfato de calcio, que sigue la concentración de magnesio, podría subir a niveles de supersaturación en el retenido de NF. Sin la retirada de sulfato de calcio, la extensión a la que el magnesio puede concentrarse por NF podría estar limitada por la formación de escamas.

20 Opcionalmente, el calcio puede retirarse de cualquier del diluido (360) del retenido (460) de NF en forma de carbonato de calcio, sin afectar a las concentraciones de magnesio. El  $\text{CO}_3^{2-}$  puede añadirse como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o como NaOH y  $\text{CO}_2$ . Si el calcio se retira del retenido (460) de NF, entonces todo o una parte de la solución rica en magnesio podría recircularse opcionalmente a la unidad de NF para acumular la concentración de magnesio. Un beneficio adicional de la retirada de calcio del retenido (460) de NF se consigue cuando el NaOH se usa como la base para la precipitación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . La sal en la solución restante después de la precipitación incluiría principalmente  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , que podría recuperarse por su valor comercial.

Como alternativa, el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  puede precipitarse mediante la adición de cal. Después de la adición de cal y la precipitación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , la corriente del procedimiento contendrá una cantidad considerable de  $\text{CaCl}_2$ , que la haría inadecuada para el reciclado al procedimiento principal. Esta corriente (750) podría evaporarse para producir una sal mixta para fundir el hielo de las carreteras, y el agua del evaporador (900) podría recuperarse. Dicho procedimiento podría ser un sistema de descarga cero.

Hay diversos inconvenientes al uso de la precipitación de cal que serían eliminados por precipitación de hidróxido de magnesio con NaOH. Una preocupación principal con la adición de cal es la gran cantidad de  $\text{CO}_2$  liberado a la atmósfera durante la calcinación de la caliza para formar la cal. Otro inconveniente es el potencial de precipitación del  $\text{CaSO}_4$ . El  $\text{CaSO}_4$  no solo contaminaría el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , sino que podría acumularse sobre la superficie de las partículas de cal y ralentizaría su disolución. La contaminación con  $\text{CaSO}_4$  podría ser de menor preocupación en aplicaciones donde el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  se disuelva en ácido para constituir las sales de Mg, por ejemplo,  $\text{MgCl}_2$  o  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , aunque podría ser un problema si el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  tuviera que usarse para formar magnesita. Por consiguiente, una realización preferida de la presente invención incluye la recuperación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  por precipitación con NaOH a partir de una solución enriquecida en Mg preparado mediante un procedimiento OI-ED-NF combinado.

El uso de NaOH como la base para precipitar  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  podría reducir los problemas asociados con la precipitación de  $\text{CaSO}_4$ . Como una opción del procedimiento 5, una porción del concentrado (350), que contiene aproximadamente un 20% (o mayor) de NaCl, podría procesarse en una unidad (800) de electrodiálisis para formar NaOH para la precipitación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y también para formar  $\text{Cl}_2$ , que podría usarse para la conversión de los iones  $\text{Br}^-$  en  $\text{Br}_2$  (como se describirá más adelante). El uso de NaOH daría como resultado también una corriente del procedimiento después de la precipitación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  que está prácticamente libre de calcio y, de esta manera, sería adecuada para reciclarla al procedimiento después del ajuste del pH. Por consiguiente, una realización preferida del presente procedimiento es recuperar  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  por precipitación de una solución enriquecida en Mg preparada mediante una procedimiento OI-ED-NF combinado, con el NaOH procedente de la salmuera de ED por electrodiálisis. Adicionalmente, se prefiere reciclar la corriente agotada en Mg de vuelta a un lugar apropiado en el procedimiento.

Como se ha descrito anteriormente, el concentrado (350) de la unidad (300) de ED se alimenta a una unidad (500) de recuperación de sal, que se hace funcionar para recuperar el cloruro sódico seco y una salmuera. Opcionalmente, también puede recuperarse agua purificada.

55 Un procedimiento que se usa para recuperar el cloruro sódico seco de la solución de sal concentrada es cristalización. La cristalización evaporativa es un procedimiento preferido para su uso en la presente invención. Cuando una solución de sal saturada se alimenta a un cristalizador, los productos son cristales de sal secos y unas aguas madre saladas (560). Se prefiere que el cristalizador funcione en condiciones que produzcan una sal de alta

pureza que satisfaga las especificaciones de la sal evaporada de un recipiente al vacío y que tiene usos finales de mayor valor incluyendo una salmuera de cloro-álcali, sal de uso alimentario y de uso farmacéutico y sal para acondicionamiento de agua. El cristizador debería tener medios para separar la sal de alta pureza de la sal con un uso final de menor valor, tal como deshielo de carreteras.

- 5 Los cristizadores evaporativos son más complejos y caros de adquirir y hacer funcionar que los evaporadores. Por lo tanto, si el concentrado (350) de ED está sustancialmente por debajo de los límites de saturación para NaCl, sería económico retirar el exceso de agua en el evaporador antes de introducir la salmuera en el cristizador evaporativo.

10 El bromo es un artículo de comercio que puede obtenerse del agua marina. Cuando se usa con membranas selectivas para aniones univalentes, la unidad (300) de ED retira selectivamente los iones  $\text{Br}^-$  del retenido (260) de OI, porque estas membranas típicamente son selectivas para bromuro sobre cloruro. Cuando el concentrado (350) se alimenta a una unidad de cristalización evaporativa, la aguas madre saladas (560) que resultan después de la cristalización de NaCl son más ricas en bromuro que unas aguas madre saladas obtenidas de la evaporación de agua marina en bruto. Además, el aumento de la concentración de bromuro sobre el del agua salada en bruto, que se proporciona por el tratamiento OI y ED, permite la recuperación de bromo con menor consumo de energía que la recuperación a partir de agua marina en bruto por medios convencionales. Por consiguiente, es una realización preferida de la presente invención recuperar una salmuera rica en bromuro a partir del agua marina mediante un procedimiento de OI-ED combinado (este es el concentrado (350)). Adicionalmente, se prefiere recuperar bromo procesando el concentrado (350) por medios convencionales.

20 El  $\text{Br}_2$  puede recuperarse de salmueras ricas en  $\text{Br}^-$  mediante un procedimiento bien conocido mediante el cual se usa  $\text{Cl}_2$  para convertir  $\text{Br}^-$  en  $\text{Br}_2$  elemental que después se separa de la salmuera. Por simplicidad, el procedimiento de  $\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2$  de conversión y recuperación de  $\text{Br}_2$  se muestra en las Figuras 6 y 7 como una sola operación que se denomina unidad (600) de recuperación de bromo. Un ejemplo de una unidad de recuperación de bromo puede ser una torre de relleno. Opcionalmente, el  $\text{Br}_2$  puede fabricarse también por electrolisis directa para reducir los iones  $\text{Br}^-$  en las aguas madre saladas. Tal procedimiento se describe por Howarth y col. en la Patente de Estados Unidos N° 5.385.650.

30 El siguiente ejemplo describe la realización preferida de la invención. Otras realizaciones dentro del alcance de las reivindicaciones del presente documento resultarán evidentes para un experto en la materia a partir de la consideración de la memoria descriptiva a la práctica de la invención, como se desvela en el presente documento. Se pretende que la memoria descriptiva, junto con los ejemplos, se considere únicamente ejemplar, estando indicado el alcance de la invención por las reivindicaciones que siguen a los ejemplos. En los ejemplos todos los porcentajes se dan en una base en peso a menos que se indique otra cosa.

### Ejemplo 1

Este ejemplo muestra el funcionamiento de un aparato de la presente invención para producir concentrados de electrodiálisis que tienen altas concentraciones de cloruro sódico.

35 Se construyó un aparato de laboratorio que incluía una unidad de ósmosis inversa (OI) Aqua Whisper de 645 litros por día (170 galones por día (GPD)) disponible en Beard Marine Group, Miami, FL, y una unidad de electrodiálisis TS-2 (ED) (Tokuyama Corp., Tokio) que contenía diez pares de membranas selectivas para iones univalentes Neosepta ACS y CMS (disponibles en Tokuyama Corporation. SEC System Dept., Tokio). El agua marina (a aproximadamente el 3% en peso de sal) se alimentó a la unidad de OI. Se produjo agua purificada en la corriente de permeado desde la unidad de OI, todo el retenido de OI se alimentó a la unidad de ED, que produjo una corriente de diluido y un concentrado. El contenido de sal de las corrientes seleccionadas se midió con un Analizador de Humedad CEM labware 9000, que proporcionó una medición real de los sólidos disueltos totales (sdt). Debido a que sustancialmente todos los sólidos disueltos en el agua marina eran sales, la medición de sdt puede ser sustancialmente la misma que el contenido de sal.

45 Cuando la presión de alimentación de OI era 4,43 mPa/g (933 psi), la corriente de retenido de OI contenía un 6,0% en peso de sal. La densidad de corriente a la unidad de ED era 46,25 mA/cm<sup>2</sup>, y la tensión c-c aplicada a la pila de membranas de ED era 10,7 voltios. La temperatura de la solución era 28 °C. La concentración de sal del concentrado de ED era del 23,0% en peso.

50 El funcionamiento repetido del mismo sistema en condiciones de operación ligeramente diferentes dio como resultado concentrados de ED con concentraciones de sal que variaban del 20,25% al 24,74% en peso. Se cree que estas concentraciones de sal son inesperadamente mayores que el límite superior en aproximadamente un 20% de lo que se describe en la bibliografía. Al interpretar los datos bibliográficos debe observarse que no es preciso igualar el 20% en peso de solución de sal con una solución que contiene 200 g/l de sal. Esto se debe a la diferencia de densidad de las soluciones de sal y la del agua pura. La traducción correcta de "% en peso" a "g/l" en datos puede encontrarse, por ejemplo, en CRC Handbook, 5,6ª Ed, R. C. Weast, Ed, páginas D-252-253, CRC Press, Cleveland, OH. Por consiguiente, las descripciones bibliográficas de concentrados de ED que contienen 195 g/l de sal serían igual a aproximadamente un 17,3% en peso. Un 20% en peso de sal en la solución (suponiendo que la mayor parte de la sal era cloruro sódico) contendría aproximadamente 229,6 g/l de sal.

En vista de lo anterior, se verá que se consiguen las diversas ventajas de la invención y que se obtienen otros resultados ventajosos. Como podrían hacerse diversos cambios en los procedimientos anteriores y composiciones sin alejarse del alcance de la invención, se pretende que toda la materia contenida en la descripción anterior y mostrada en los dibujos adjuntos se interprete como ilustrativa y no en un sentido limitante.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir agua purificada y cloruro sódico a partir de agua salada que contiene cloruro sódico, comprendiendo el procedimiento:

- 5 alimentar el agua salada a una unidad de ósmosis inversa;  
 hacer funcionar la unidad de ósmosis inversa para separar el agua salada en un permeado de agua purificada que se recupera y un retenido que contiene cloruro sódico que está concentrado con referencia al agua salada;  
 alimentar el retenido a una unidad de electrodiálisis que tiene una pluralidad de membranas, en el que al menos una membrana de electrodiálisis es una membrana selectiva para aniones univalentes y al menos otra membrana de electrodiálisis es una membrana selectiva para cationes univalentes;  
 10 hacer funcionar la unidad de electrodiálisis para separar el retenido en un diluido que está agotado en cloruro sódico con referencia al retenido, y un concentrado que está concentrado en cloruro sódico con referencia al retenido, en el que al menos una porción del diluido se recicla de vuelta a la alimentación a la unidad de ósmosis inversa;  
 alimentar el concentrado a una unidad de recuperación de sal, comprendiendo la unidad de recuperación de sal una unidad de cristalización; y  
 15 hacer funcionar la unidad de recuperación de sal para recuperar cloruro sódico de alta pureza del concentrado y unas aguas madre saladas.

2. Un aparato para recuperar cloruro sódico y agua purificada a partir de agua salada que contiene cloruro sódico, comprendiendo el aparato:

- 20 una bomba que está diseñada para alimentar agua salada desde una fuente de agua salada hasta una unidad de ósmosis inversa que está diseñada para producir un permeado de agua purificada y un retenido que contiene cloruro sódico que está concentrado con referencia al agua salada, en el que la unidad de ósmosis inversa está conectada operativamente para transferir el retenido a una unidad de electrolisis que comprende una pluralidad de membranas de intercambio de iones, en el que al menos una membrana es una membrana selectiva para iones univalentes y al menos otra membrana es una membrana selectiva para cationes univalentes, y en el que la unidad de electrodiálisis está diseñada para separar el retenido en un diluido que está agotado en cloruro sódico con referencia al retenido, y un concentrado que está concentrado en cloruro sódico con referencia al retenido, en el que la unidad de electrodiálisis está conectada operativamente para transferir al menos una porción del diluido a la alimentación a la unidad de ósmosis inversa, y también está conectado operativamente para transferir el concentrado a una unidad de recuperación de sal que está diseñada para recuperar cloruro sódico del concentrado, comprendiendo la unidad de recuperación de sal una unidad de cristalización, produciendo la unidad de cristalización cristales de cloruro sódico y unas aguas madre saladas.

3. El aparato de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el agua salada es agua marina o un agua salada que es diferente del agua marina y que contiene cloruro sódico, y magnesio y bromo o sales de los mismos.

4. El aparato de acuerdo con la reivindicación 2, en el que las membranas de electrodiálisis incluyen al menos una membrana de intercambio de aniones, al menos una membrana de intercambio de cationes, al menos una membrana selectiva para aniones univalentes y al menos una membrana selectiva para cationes univalentes.

5. El aparato de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la unidad de electrodiálisis comprende un ánodo y un cátodo, y en el que al menos cuatro membranas de electrodiálisis adyacentes están dispuestas en el siguiente orden desde el ánodo hasta el cátodo: intercambio de aniones, intercambio de cationes, selectiva para aniones univalentes y selectiva para cationes univalentes, en el que el orden puede repetirse opcionalmente en todo o en parte dentro de la pluralidad de membranas de electrodiálisis.

6. El aparato de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la unidad de ósmosis inversa está conectada operativamente para alimentar el retenido a la unidad de electrodiálisis entre la membrana de intercambio de aniones y la membrana de intercambio de cationes, y también entre la membrana selectiva para aniones univalentes y la membrana selectiva para cationes univalentes, en la que la unidad de electrodiálisis está conectada operativamente para reciclar la solución que sale entre la membrana de intercambio de aniones y la membrana de intercambio de cationes a la alimentación a la unidad de ósmosis inversa, y también está conectada operativamente opcionalmente para transferir todo o una parte de la solución que sale entre la membrana selectiva para aniones univalentes y la membrana selectiva para cationes univalentes a una unidad de recuperación de magnesio o reciclarla por combinación de la misma con el agua salada para constituir la corriente de alimentación a la unidad de ósmosis inversa.

7. El aparato de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende adicionalmente:

- 55 una conexión operativa para transferir una corriente de purga desde cualquiera del retenido o el diluido a una unidad de recuperación de magnesio.

8. El aparato de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la unidad de cristalización que está conectada operativamente para recibir el concentrado produce una salmuera que está concentrada en bromo con respecto a la corriente que se alimenta a la unidad de cristalización.
- 5 9. El aparato de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende adicionalmente un evaporador que está conectado operativamente para recibir el concentrado y que está diseñado para concentrar la corriente de concentrado en la extensión en que la corriente está saturada en cloruro sódico, y en el que el evaporador está conectado operativamente para alimentar a la unidad de cristalización.
10. El aparato de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el aparato comprende adicionalmente:
- 10 una conexión operativa para transferir las aguas madre saladas a una unidad de recuperación de bromo que está diseñada para recuperar bromo de las aguas madre saladas.

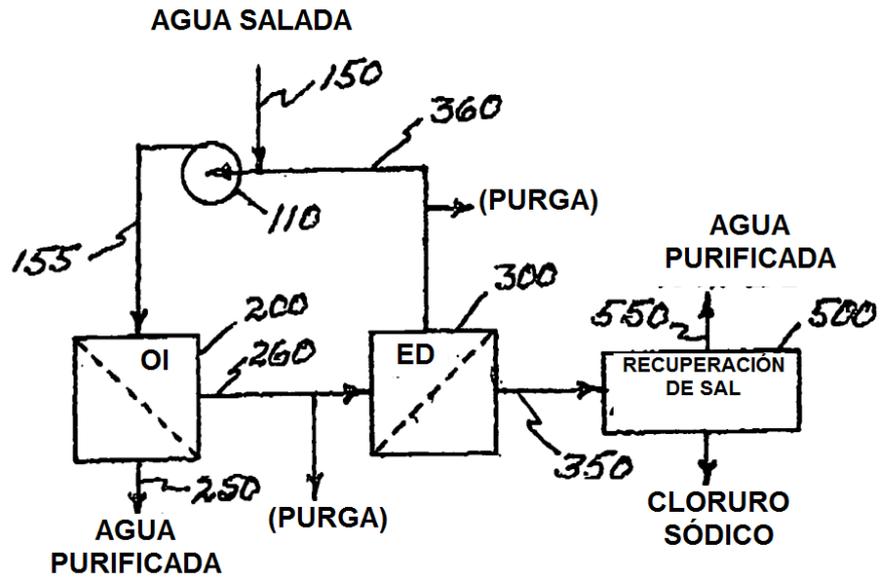


Figura 1.

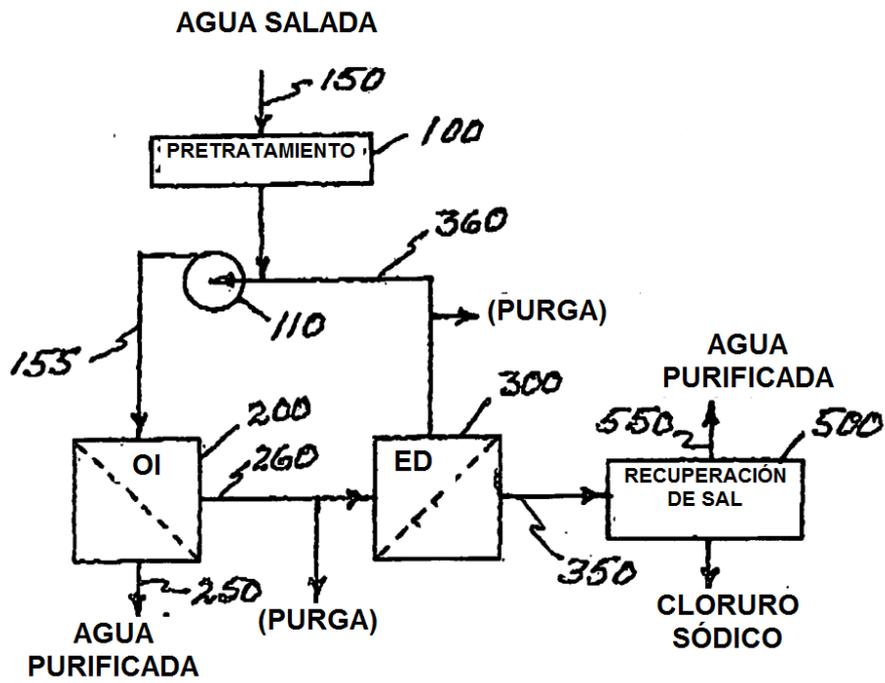


Figura 2.

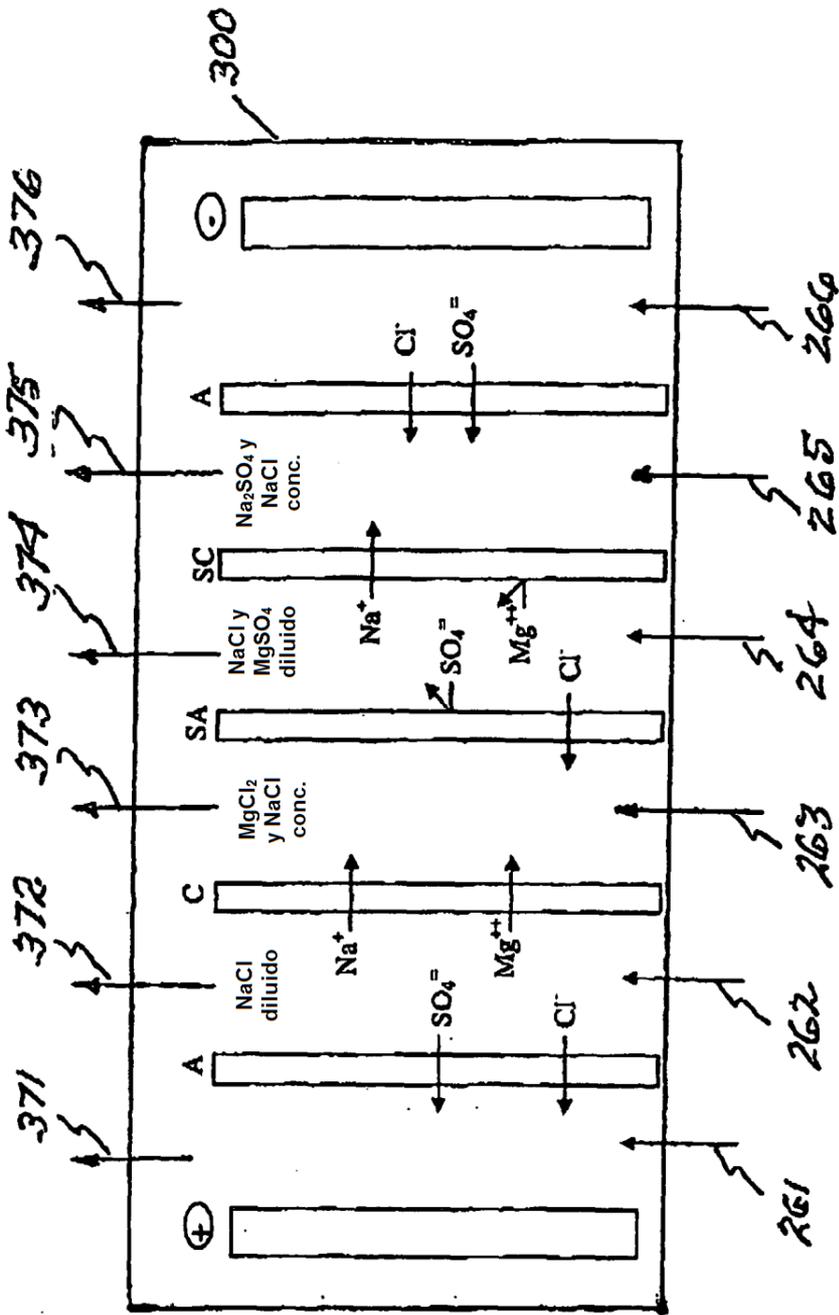


Figura 3.

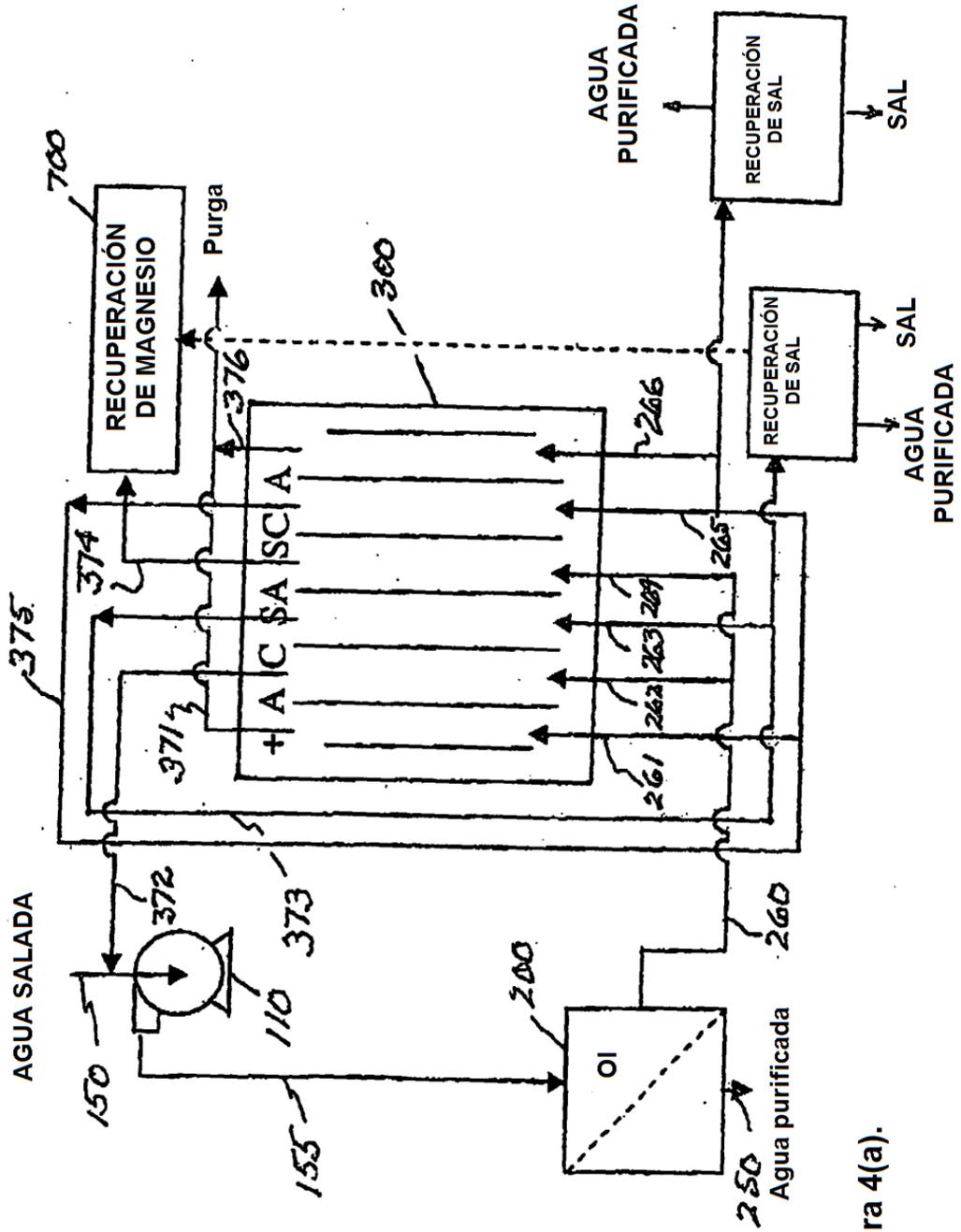


Figura 4(a).

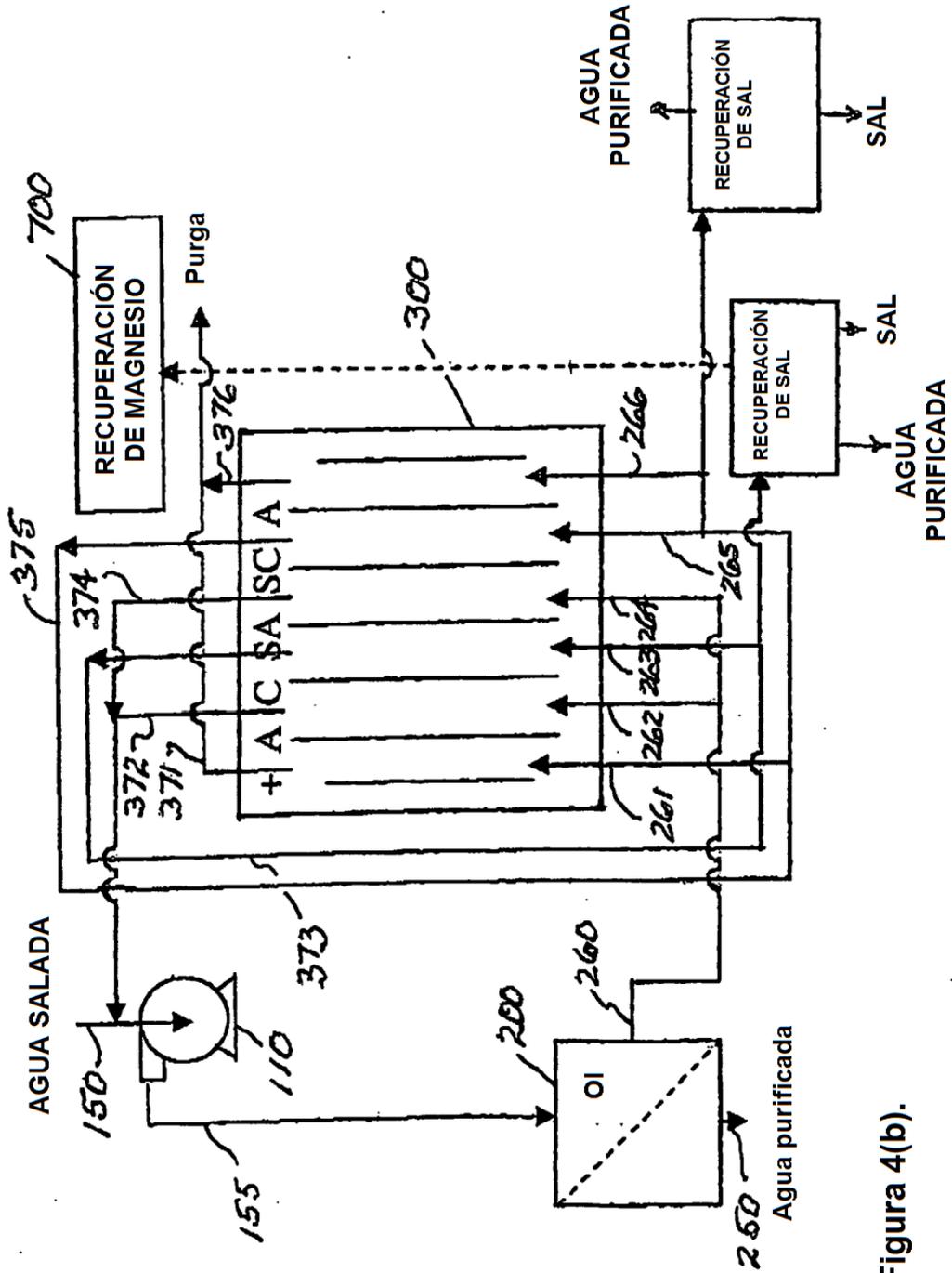


Figura 4(b).

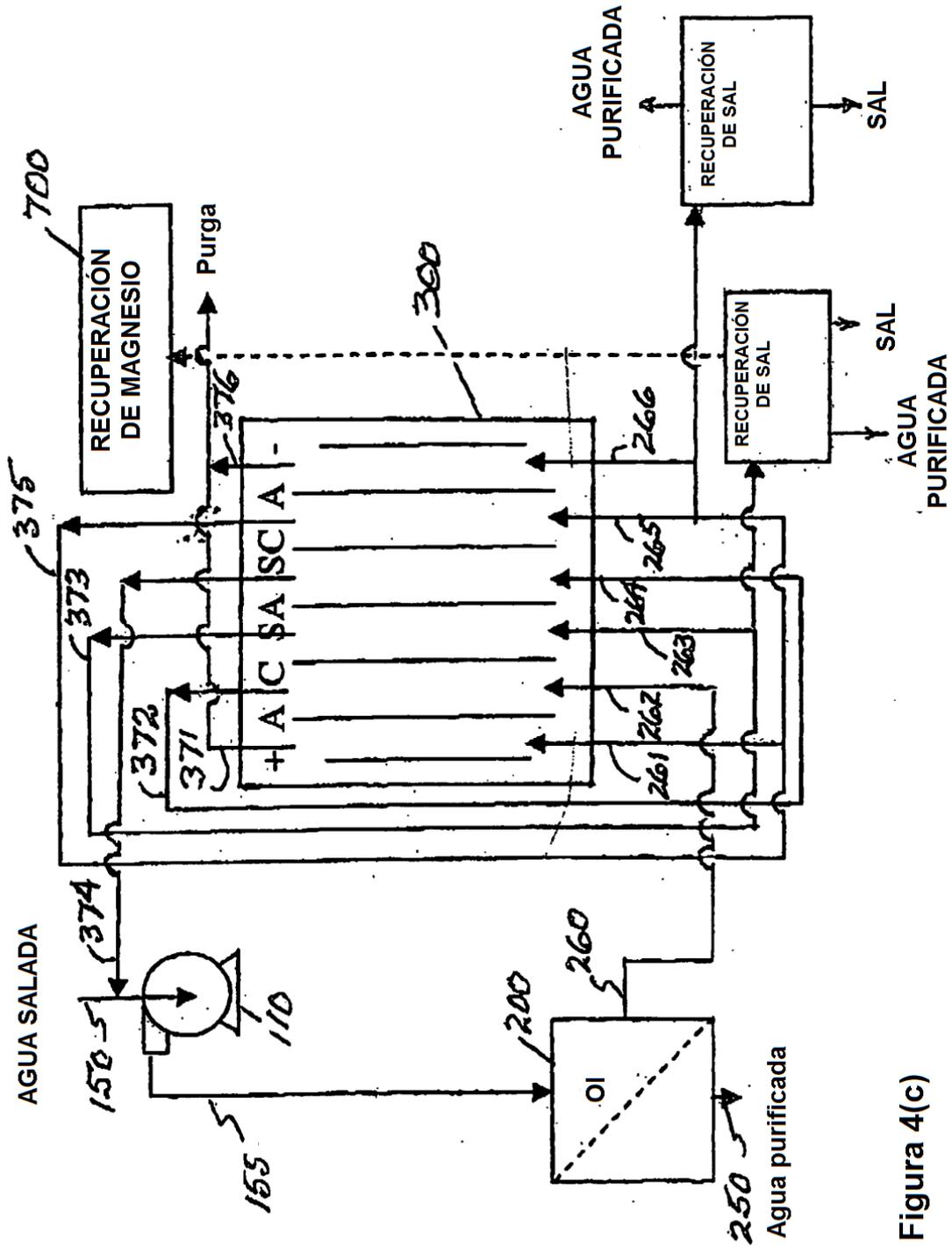


Figura 4(c)

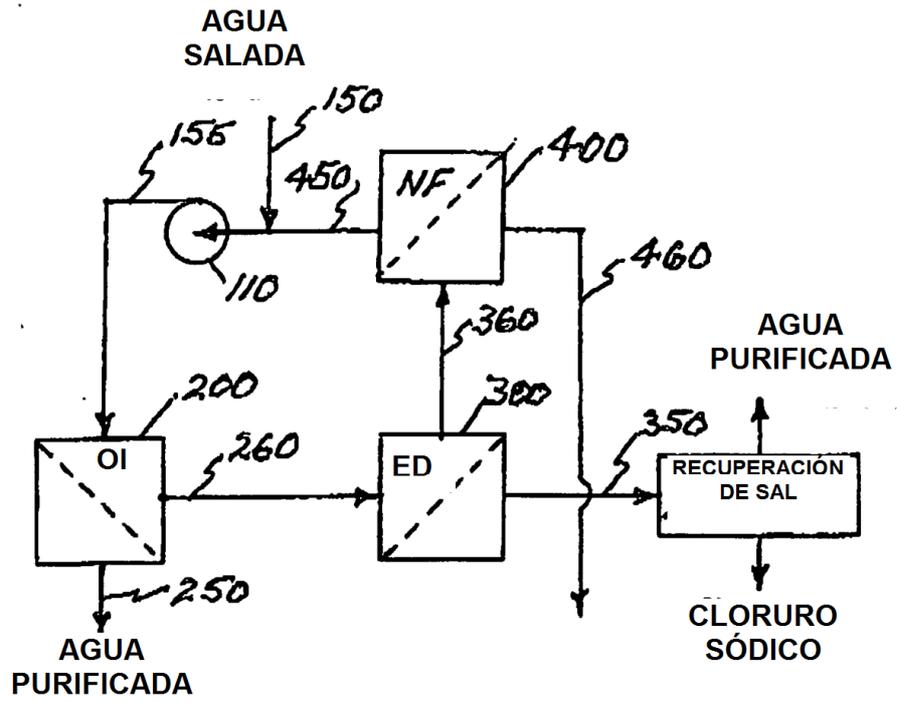


Figura 5.

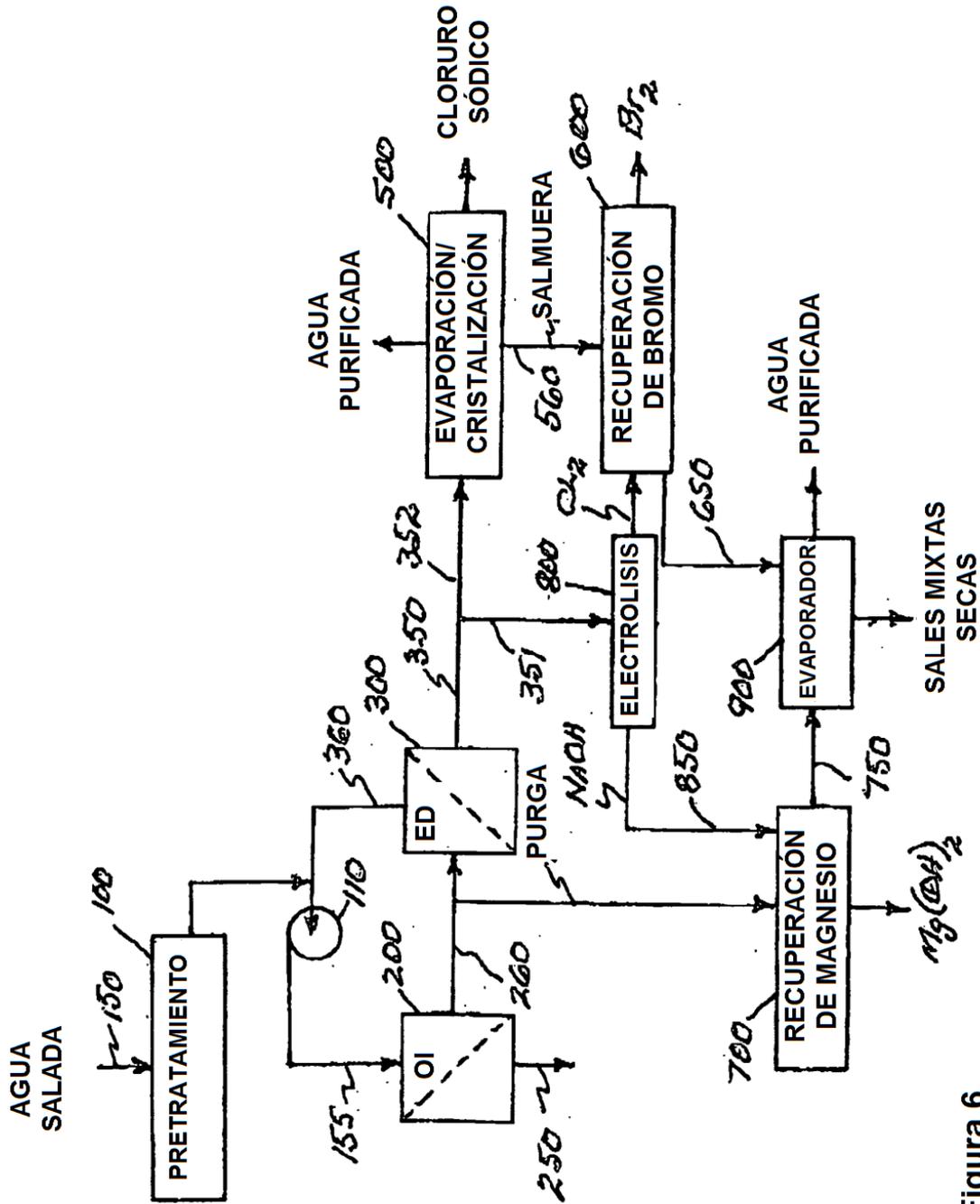


Figura 6.

