

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 506**

21 Número de solicitud: 201100900

51 Int. Cl.:

C02F 1/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

02.08.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

10.04.2013

71 Solicitantes:

**DR CANICIO CONSULTING CHEMIST, S.L.
(100.0%)
CANIGÓ, 74 1º 2ª
08570 TORELLÓ (Barcelona) ES**

72 Inventor/es:

**CANICIO CHIMENO, Jose Alfonso;
CANICIO BARDOLET, Ruth;
ÁLVAREZ GONZÁLEZ, Nancy;
ONUKI ESTEBAN, Olga y
CAMPAS CASALI, Mª Mercè**

54 Título: **PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA ELIMINACIÓN DE NITRATOS DEL AGUA POR REDUCCIÓN ELECTROLÍTICA A NITRÓGENO GAS**

57 Resumen:

Procedimiento y dispositivo para la eliminación de nitratos del agua por reducción electrolítica a Nitrógeno gas.

Se describe un dispositivo y procedimiento electroquímico para convertir nitratos disueltos en agua en nitrógeno gas. El procedimiento opera reduciendo los nitratos en el cátodo mayoritariamente a N₂ y minoritariamente a amonio. Los cloruros naturales del agua son oxidados a hipocloroso en el ánodo; la reacción de este con el amonio producido en competencia, rinde nitrógeno gas.

El procedimiento utiliza condiciones específicas para promover la reducción casi selectiva de nitrato a Nitrógeno gas y un electrodo de superficie determinada por la conductividad del agua, para garantizar el mínimo consumo eléctrico.

ES 2 400 506 A2

Procedimiento y dispositivo para la eliminación de nitratos del agua por reducción electrolítica a nitrógeno gas

5 Descripción

Sector de la técnica

La invención se encuadra en el sector de la remediación medioambiental, el tratamiento y potabilización de aguas, la regeneración de aguas en acuicultura y la Ecotecnología en general.

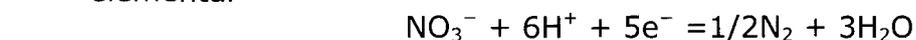
La invención contempla como objeto la eliminación del agua de compuestos nitrogenados oxidados y en concreto de nitratos presentes en el agua. La invención, transforma específicamente los nitratos disueltos en agua en nitrógeno gas sanitaria y medioambientalmente inocuo. Específicamente, la invención se aplicará a los tratamientos de agua para eliminar nitratos y por ende, a procesos de tratamiento de agua para eliminación de excesos de nitratos mediante su conversión en nitrógeno gas.

En suma, a la potabilización, a la depuración de aguas residuales para vertido a cauce publico, la remediación de acuíferos, lagos y embalses contaminados, a la reutilización de las aguas urbanas y de las empleadas en acuicultura y a la destrucción de los residuos de tratamiento (salmueras de nitrato) de las plantas de desnitrificación por membrana que operan por ósmosis, electrodiálisis u otros medios.

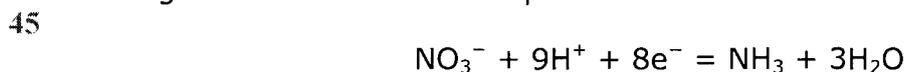
Estado de la técnica

La legislación europea permite un máximo de 50 ppm de nitrato en agua de uso de boca. Existen al presente, diversos procedimientos conocidos para la eliminación del exceso de nitratos disueltos en agua: destilación, intercambio iónico, ósmosis inversa y numerosos procesos biológicos en los que se eliminan los nitratos mediante microorganismos cultivados en al agua a tratar. Empero, ninguno de los procedimientos es, en realidad, totalmente satisfactorio y eficiente y la eliminación económica de nitratos del agua, a gran escala, constituye aún un problema solo parcialmente resuelto.

Una alternativa es la reducción química del nitrato a nitrógeno elemental



Sin embargo, la reducción química del nitrato no transcurre de forma unívoca; a menudo el producto de reducción no es el nitrógeno gas elemental sino que conjunta o alternativamente, se produce un producto nitrogenado aún mas tóxico que el nitrato: el amoniaco, NH_3 , según:



El amoniaco es un producto extremadamente tóxico e indeseable en agua, por lo que si la reducción química del nitrato no transcurre de forma unívoca hasta nitrógeno gas, inocuo, la reducción química de los nitratos agrava en realidad el problema de la toxicidad del agua derivada de la presencia de

aquellos. La toxicidad del producto de reducción, el amoníaco, es mucho mayor que la del producto a eliminar: el ion nitrato.

Este problema ocurre asimismo cuando se pretende sustituir la reducción química del nitrato a nitrógeno gas por reducción electroquímica: se genera amonio en competencia.

La invención para la que se solicita protección legal, opera mediante la reducción electrolítica, catódica, del ion nitrato, en condiciones específicas que permiten que el producto mayoritario sea el nitrógeno gas. Se obtienen también y simultáneamente, pequeñas cantidades de amonio como inevitable producto de reducción en competencia. Este amonio es oxidado a nitrógeno gas, en el mismo proceso, mediante dos vías:

1.- vía cloramina, mediante hipoclorito generado en el ánodo a partir del propio contenido en cloruros del agua a tratar.

2.- por oxidación anódica del ion amonio a nitrógeno gas.

En suma, el resultado del proceso es la total conversión de los nitratos en nitrógeno gas, incluso el amonio generado en competencia.

Que los nitratos pueden ser reducidos electrolíticamente a amonio y aún a nitrógeno gas, por reducción catódica, es arte conocido. Por ejemplo, Miao Li y otros¹, en 2010, utilizan un cátodo de hierro y un ánodo de titanio dopado con óxido de iridio y platino para obtener reducciones medias de nitrato² de 0,008 a 0,016 min⁻¹ a densidades de corriente entre 10 y 60 mA/cm². Barada Prasanna Dash y Sanjeev Chaudhari³ investigaron en 2005 el uso de diversos materiales en electrodos para maximizar velocidad y minimizar consumos en la reducción de nitratos a nitrógeno gas en aguas de pozo. Concluyen que el titanio es el material más selectivo para la conversión de nitrato en nitrógeno gas, mientras que el hierro y el aluminio son proclives a rendir amonio como producto principal. La constante de reducción media para densidades de corriente del orden de 50 mA/cm², medida es, a pH 9, del orden de 0,3 h⁻¹ es decir 0,005 min⁻¹ y muy similar para el aluminio y para el titanio; en el caso del titanio, empero, el producto principal es nitrógeno gas y no amoníaco.

H. Cheng, K. Scott y P.A. Christensen⁴, describen un dispositivo para la reducción de nitratos en aguas residuales utilizando como electrodo una micro malla de Paladio / Rodio 1,5 frente a titanio.

I. Katsounaros, D. Ipsakis, C. Polatides, y G. Kyriacou⁵, describen en 2006 la reducción de nitrato a nitrógeno gas mediante cátodo de estaño a alto potencial catódico. A 2,9 voltios, la constante de primer orden de reducción del nitrato observada es de 0,10 min⁻¹, con un rendimiento en nitrógeno gas del orden del 94%. En 2005, previamente, algunos de los

¹ Miao Li, Chuanping Feng, Zhenya Zhang, Shengjiong Yang, Norio Sugiura; *Treatment of nitrate contaminated water using an electrochemical method*; *Bioresource Technology* **101**, (2010) 6553-6557

² la constante descrita corresponde a la ecuación cinética: $d[\text{NO}_3^-]/dt = K [\text{NO}_3^-]$; $K = (d[\text{NO}_3^-]/dt) / [\text{NO}_3^-]$ en min⁻¹; $\ln(C/C_0) = K \times t$; $K = \ln(C/C_0)/t$ en min⁻¹.

³ Barada Prasanna Dash, Sanjeev Chaudhari; *Water research*. 2005 Oct; **39**(17): 4065-72

⁴ H. CHENG*, K. SCOTT and P.A. CHRISTENSEN; *Application of a solid polymer electrolyte reactor to remove nitrate ions from wastewater*; *Journal of Applied Electrochemistry* (2005) **35**:551-560

⁵ I. Katsounaros, D. Ipsakis, C. Polatides, G. Kyriacou; *Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen on tin cathode at very high cathodic potentials*; *Electrochimica Acta* **52** (2006) 1329-1338

autores, C. Polatides, M. Dortsiou, y G. Kyriacou⁶ habían descrito la reducción electrolítica de nitratos mediante ondas de potencial cuadradas, sinusoidales y triangulares sobre electrodos de cobre (60%), zinc (40%).

5 En el arte industrial, la USP 6,083,377, describe y reivindica un dispositivo de remediación medioambiental in situ de aguas contaminadas por nitratos con espacios catódico y anódico separados, en donde se modula el potencial de los electrodos de suerte que en los espacios inmediatos a ánodo y cátodo, el potencial redox de la solución sea el que corresponde, -
10 al pH de trabajo - al nitrógeno gas como producto estable en el diagrama de Pourbaix de formas de nitrógeno acuoso. Reivindica el uso de ánodos de hierro o magnesio.

La WO 99/58,452, reivindica el uso de electrodos de fibra de carbono recubierta de metales preciosos para la conversión electrolítica del nitrato en nitrógeno gas.

15 La JP 2000,117259 y la US 2003,168,411, reivindican la reducción electrolítica como procedimiento de tratamiento de aguas residuales que contengan simultáneamente nitrato y fósforo. Usan un ánodo de carbón o de metal precioso. En tal procedimiento se adiciona hierro en forma de sal y cloruro cálcico para promover la eliminación de los contaminantes.

20 La patente China, CN 101,746,871 elimina nitratos para potabilizar el agua en entre una y cinco horas a densidades de corriente de entre 10 y 50 mA/cm², en ánodo de Pt, Ir, Ru o Plomo. La japonesa, JP 2007, 105,673, propone para tratar aguas residuales contaminadas por nitratos, la conversión de estos en nitrógeno gas vía la reducción electrolítica completa
25 del nitrato a amonio y la posterior oxidación de este a nitrógeno gas mediante hipocloroso asimismo generado electrolíticamente en el ánodo desde cloruro.

Así pues, a nuestro conocimiento, el arte para el que se solicita protección legal, que a continuación se caracteriza, no ha sido ni descrito, ni
30 utilizado, ni reivindicado. El nuevo arte que se reivindica se caracteriza por minimizar el consumo eléctrico mediante dos estrategias:

-primero favoreciendo mediante la operación a determinado potencial efectivo para reacciones electroquímicas, E⁰, la reducción de nitrato directamente a nitrógeno gas, obviando así posteriores
35 reoxidaciones anódicas de nitrito y reducciones reiteradas del nitrato en el cátodo. Ello se consigue mediante la aplicación de las oportunas condiciones de potencial eléctrico efectivo, E⁰, para que el producto de reducción del nitrato sea nitrógeno mayoritariamente y solo algo de amonio en competencia.

40 -utilizando un especial diseño de electrodo, adaptado a las características del agua a tratar, que permite operar a voltajes mínimos - quiere decir ello costes mínimos- aún en los bajos contenidos de cloruro propios de aguas de pozo y consustanciales al deseado uso para boca del agua tratada. No se añaden sales en concentración incompatible para el
45 agua de boca.

En suma la tecnología que se reivindica no ha sido ni descrita, ni utilizada, ni reivindicada.

⁶ C. Polatides, M. Dortsiou, G. Kyriacou; *Electrochemical removal of nitrate ion from aqueous solution by pulsing potential electrolysis*; *Electrochimica Acta* 50 (2005) 5237-5241

El proceso para el que se solicita protección legal, se caracteriza pues por operar a determinado potencial efectivo, E^0 , que permite la reducción directa del nitrato a nitrógeno gas con escasa producción de amonio. De otro lado, opera usando como materia prima para oxidar el amonio en competencia formado en la reducción del nitrato, los propios cloruros contenidos en las aguas de pozo. En atención a que la conductividad estándar de tales aguas es solo del orden de 1000 a 1400 micro Siemens/cm ($\mu\text{S cm}^{-1}$) la ejecución de la invención exige la utilización de electrodos de superficie y distancia interlaminar adaptados a la conductividad y concentración en cloruros del agua a tratar. En suma, a adaptar la resistencia y caída óhmica del sistema a las características ordinarias de las aguas de pozo, de suerte que E^0 , potencial efectivo deseado, $E^0 = V - AR$, donde V el potencial aplicado (voltios), A. la intensidad (amperios) y R la resistencia en ohmios del sistema se obtenga a potencial aplicado (V) mínimo, en virtud de que la conductividad del electrodo (1/R) se ha minimizado y adaptado a las características del agua.

El amoníaco (amonio) producido en competencia en la reducción catódica de los nitratos es asimismo reducido a nitrógeno gas. Para ello se usan preferentemente ánodos comerciales de titanio dopado con óxido de rutenio, del tipo comercial y estándar utilizado en los dispositivos de cloración salina de uso en desinfección y mantenimiento de piscinas. En los tales ánodos, convenientemente adaptados y dimensionados para operar en las condiciones de salinidad del agua a tratar, los cloruros naturales del agua son oxidados a hipocloroso (principio de la cloración salina). La reacción espontánea de tal hipocloroso /hipoclorito con el ion amonio convierte este en nitrógeno gas. Sin embargo este proceso no se efectúa en las condiciones ordinarias de potencial y consumo propias de la cloración salina. La geometría del electrodo (superficie de electrodo y distancia entre electrodos, en suma su resistencia eléctrica) se adapta a las condiciones naturales de conductividad y contenido en cloruros del agua a tratar, de suerte que la reacción de oxidación de los cloruros a cloro (hipoclorito /hipocloroso) se produzca a un potencial compatible con la reducción mayoritaria del nitrato a nitrógeno y con la economía del proceso.

35 Problema técnico planteado:

El agua potable es un bien progresivamente escaso. A ello coadyuva la contaminación de los acuíferos por nitratos provenientes de la percolación tanto de abonos nitrogenados como del exceso de deyecciones ganaderas, purines, vertidas como abono en los campos. En muchas zonas del planeta, la contaminación de los acuíferos coarta el desarrollo económico y social. En la Unión Europea, una muy reciente publicación⁷ cifra en el orden de 200,000 millones de euros el coste anual de la contaminación por nitrógeno en la Unión Europea.

45 Un 80 % de la población depende para su subsistencia e industria del agua subálvea.

Un 80% de los acuíferos están contaminados por nitratos.

En tales circunstancias, de lo antedicho, la utilidad del procedimiento resulta manifiesta

7 "Evaluation européenne pour l'azote"; Le Monde, Abril, 2011, Laetitia Van Eeckhout

Memoria descriptiva de la invención

La presente invención, se refiere a un método y procedimiento para eliminar nitratos del agua caracterizado por la novedad del imaginario y la simplicidad del maquinario:

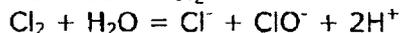
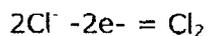
- no utiliza ningún tipo membrana sobre la que puedan depositarse sales
- no produce residuo ninguno: el nitrato es convertido al 100% en nitrógeno gas sanitaria y medioambientalmente inocuo. No hay por tanto salmuera de nitratos como residuo
- el procedimiento opera usando cómo materia prima el propio contenido en cloruro del agua de los pozos.

Desde el punto de vista técnico las características de la invención son:

1.- ser un procedimiento electroquímico de remediación y potabilización de aguas contaminadas por nitratos que opera transformando estos cuantitativamente en nitrógeno gas.

2.- el nitrato es reducido en el cátodo –o en su entorno, el espacio catódico– mayoritariamente a nitrógeno gas y en competencia, algo hasta amonio. Para que ello sea así, y para minimizar el consumo eléctrico, es del todo conveniente que el potencial efectivo para las reacciones electroquímicas, E^0 , siendo $E^0 = V - AR$, donde V es el potencial aplicado entre placas en voltios, A, la intensidad en amperios, R la resistencia del sistema en ohmios y E^0 el potencial efectivo para las reacciones electroquímicas, sea el preciso para potenciar la reducción catódica de nitrato a nitrógeno gas y no a nitrito y la reducción de nitrato mayoritaria a nitrógeno gas y no a amonio, a la vez que permita la oxidación anódica del cloruro a cloro gas.

3.- los cloruros naturales del agua son oxidados a hipoclorito mediante el uso de ánodos de geometría adaptada a la conductividad y salinidad del agua. El amonio presente es oxidado por el ion hipoclorito (hipocloroso) hasta nitrógeno gas. El hipoclorito (ClO^-) se genera por descarga anódica del ion cloruro que conlleva la formación de cloro que reacciona con el agua (desproporción) para rendir cloruro e hipoclorito.



El hipoclorito reacciona con el amoníaco según la secuencia conocida como vía cloramina.



4.- el procedimiento se caracteriza porque preferentemente, el material utilizado en el cátodo es chapa de hierro vulgar; alternativamente puede utilizarse titanio, acero inoxidable, aluminio y en principio cualquier metal cuya corrosión no produzca iones metálicos en cantidad incompatible con el RD 140/2003 de calidad de aguas potables.

5.- el procedimiento se caracteriza porque los ánodos se construyen desde plancha comercial estándar de Titanio-rutenio de la utilizada comúnmente

Descripción de las figuras

Figura 1: Potencial efectivo para la producción de nitrógeno en función del pH. En ordenadas se expresa el potencial efectivo en voltios y en abscisas el pH.

Figura 2: Constante de primer orden de reducción de nitrato a nitrógeno. En ordenadas se representa el $\ln(C/Co)$ y en abscisas el tiempo en minutos.

Figura 3: Evolución de nitrógeno gas y amonio en el ejemplo 1º. En ordenadas se representa la evolución de la concentración de nitrógeno gas formado y la concentración de amonio.

Figura 4: Evolución de pH, potencial redox y concentración de oxígeno en el Ejemplo 1º. En ordenadas se representa el potencial redox en mV, las ppm de oxígeno y el valor de pH, en abscisas se representa el tiempo expresado en minutos.

Figura 5: Esquema de dispositivo de ejecución de la invención, en donde: 1a y 1b representa la alimentación de corriente continua; 2 representa el contenedor-reactor de polipropileno; 3 representan los pares de electrodos hierro-titanio; 4 representa la bomba de circulación y expulsión; 5 representa los elementos de control de pH, potencial redox, oxígeno, cloro y sonda nitrato; 6 representa el filtro de partículas; 7 representa las válvulas de admisión y recirculación; 8 representa el circuito de recirculación de nitrógeno; 9 representa la eventual absorción de oxígeno y cloro en recirculación de nitrógeno mediante solución de sulfito.

Figura 6: Evolución de la concentración de nitrato en el ejemplo 2º. En ordenadas se representa el $\ln(C/Co)$ y en abscisas el tiempo en minutos.

Figura 7: Evolución de las concentraciones de nitrato, amonio y evolución de nitrógeno gas en el ejemplo 2º. En ordenadas se representa la evolución de la concentración de nitrato, la concentración de nitrógeno gas formado, y la concentración de amonio.

Figura 8: Evolución de pH, del potencial redox, la conductividad y la concentración de oxígeno en el Ejemplo 2º. En ordenadas se representa el pH, el potencial redox, la conductividad y la concentración de oxígeno. En abscisas se representa el tiempo expresado en minutos.

para los dispositivos de cloración salina de piscinas, de titanio o de cualquier otro material dopado que prime la oxidación del cloruro sobre la producción de oxígeno.

5 6.- el procedimiento se caracteriza porque la densidad de corriente catódica utilizada, medida en miliamperios / cm², es de entre 2 y 5 mA /cm². Preferentemente entre 2 y 4 mA. /cm² y más preferentemente 3 mA/ cm². Diez veces menor que la utilizada de ordinario en el arte previo para conseguir el mismo orden de constante de velocidad de reducción del
10 nitrato.

7.- el procedimiento se caracteriza porque la densidad de corriente anódica utilizada, medida en miliamperios / cm², es de entre 2 y 5 mA /cm². Preferentemente entre 2 y 4 mA. /cm² y más preferentemente 3 mA/ cm².
15 La densidad de corriente anódica afecta a la velocidad de producción de cloro por oxidación de cloruro y consecuentemente a la velocidad de reoxidación del amonio formado. Puede ser conveniente aumentar la densidad de corriente anódica disminuyendo la superficie del ánodo respecto a la del cátodo.

20 8.- el procedimiento se caracteriza porque la velocidad de reducción del nitrato es proporcional a la propia concentración de nitrato, según la conocida cinética de primer orden:

25
$$C = C_0 k e^{(-kt)}, \quad \text{Ln} (C/C_0) = -K t ,$$

Donde C, es la concentración de nitrato en un momento t, C₀ la concentración inicial, Ln denota logaritmo neperiano, K, la constante en min⁻¹, y a la vez la pendiente de la recta ln (C/C₀) contra t.

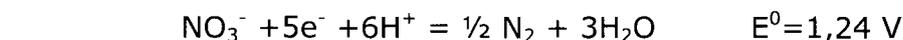
30 Para las densidades de corriente preferente y más preferente, descritas en los epígrafes anteriores 6 y 7, la constante de primer orden medida (K, min.⁻¹) es del orden de -0,01 min.⁻¹ a - 0,015 min.⁻¹ (Figura 2)

9.- el procedimiento se caracteriza por operar a un potencial efectivo para la realización de las reacciones electroquímicas, E⁰, es decir el potencial aplicado menos la caída óhmica, A x R, donde A la intensidad eléctrica en amperios y R la resistencia óhmica, del orden de 2,2 a 2,3 voltios; el potencial mínimo a mantener entre placas preciso para efectuar las reducciones catódicas y la oxidación anódica del cloruro es:

40
$$V = E^0 + A R, \text{ siendo } E^0 \text{ 2,2 a 2,3 voltios}$$

Donde V (voltios) es el potencial entre placas en voltios, A, (amperios) la intensidad eléctrica en amperios, E⁰ (voltios) el potencial preciso para efectuar las reducciones catódicas y la oxidación anódica del cloruro. R (ohmios) es la resistencia eléctrica del sistema.

Las semi reacciones catódica y anódica deseadas son:



La aplicación respectiva de la ecuación de Nerst, da el potencial en función de pH y concentraciones de reactivos:

$$E = E^0 - (0,059/5) \log(P_{N_2}/([NO_3^-][H^+]^6)$$

5

Para $[NO_3^-] = 0,6E-4$ M/l y $P_{N_2} = 1$ atm.

$$E_{NO_3^-} = 1,28 - 0,0708 \text{ pH}$$

10 Para la oxidación del cloruro a cloro,

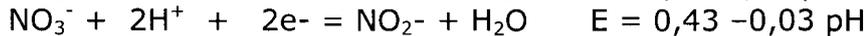
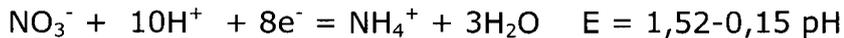
$$E = E^0 - (0,059/2) \log ([Cl_2])/[Cl^-]$$

Para $[Cl^-]$ del orden de $1E-3$ M (mol/l)

$$15 \quad E_{Cl^-} = -1,36 + 0,0295 \log [Cl^-] = -1,45 \text{ V}$$

La reacción catódica puede ser la reducción de nitrato a nitrógeno gas pero también, en competencia y despilfarrando energía, a nitrito y /o amonio.

20



25 El potencial efectivo E^0 para que se realice cada una de las reacciones conjuntamente con la oxidación de cloruro anódica viene explicitado en la Figura 1.

Se observa en la Figura 1 que, al pH ordinario de operación en aguas, para garantizar la conversión del nitrato en nitrógeno gas directamente, es preciso aplicar un potencial E^0 del orden de 2,2 a 2,3 voltios.

30

Menos potencial E^0 , promueve la formación de nitrito y amonio a reoxidar y más potencial supone un dispendio de energía. El procedimiento para el que se solicita protección legal se caracteriza por operar a un potencial E^0 , el potencial efectivo para las reacciones electrolíticas, de entre 2,2 y 2,3 voltios para conseguir el mínimo coste eléctrico.

35

10.- el procedimiento se caracteriza por operar, para conseguir el dicho mínimo coste eléctrico, mediante un electrodo de superficie tal que permita – según la conductividad y contenido el cloruros del agua a tratar – el correcto funcionamiento del sistema a un potencial E^0 , efectivo para las reacciones electrolíticas, de entre 2,2 y 2,3 voltios.

40

El potencial en voltios aplicado a la máquina, V , incide de forma directa en el coste de operación. Es por ello que tal potencial, V , debe ser minimizado. Ello puede conseguirse minimizando la caída óhmica $A \times R$, de suerte que el sistema pueda operar entre 3 y 2,8 voltios aplicados entre placas anódicas y catódicas de suerte que la caída óhmica sea del orden de 0,7 voltios o inferior.

45

$$V = E^0 + A R;$$

$$AR = V - E^0 = 3 - 2,3 \text{ v.}$$

50

$$AR = 0,7 \text{ v.}$$

$$\text{Entonces, } R < 0,7/ A \text{ ohm}$$

Puesto que $R = 1E6 \times d / (\lambda \times S)$

5 Donde R, la resistencia óhmica, en ohmios, 1E6, un millón, d, la distancia en centímetros entre cátodos y ánodos, λ la conductividad del agua en tratamiento en micro Siemens cm^{-1} , y S la superficie catódica en cm^2 . De ello se infiere que la superficie mínima del electrodo preciso para operar en las condiciones óptimas para la remediación es:

10 $S > 1E6 \times d / (\lambda \times R)$; $S > 1E6 \times d \times A / (\lambda \times 0,7)$
 $S > (1.428.571 d \times A / \lambda) \text{ cm}^2$

Para una distancia d, preferentemente utilizada, de 0,35 cm entre ánodos y cátodos

15 $S > 500.000 (A/\lambda) \text{ cm}^2$

20 Experimentalmente se ha encontrado que la velocidad del proceso es función de los amperios por litro pasados por la célula. La constante de primer orden $K > 0,01 \text{ min}^{-1}$, exige cantidades de corriente (de amperios /l) del orden de 0,5-0,6 amp/l. Así que, para la intensidad preferente de 0,54 Amp/l: $A = 0,54 \text{ amp /l} \times L \text{ (l.)}$, siendo L el volumen de agua tratado.

25 $S > 500.000 \times 0,54 \times L / \lambda = 270.000 L / \lambda \text{ (cm}^2\text{)}$
 $(S/L) > 270.000 / \lambda \text{ (cm}^2\text{/ l.)}$

30 El proceso se caracteriza pues por utilizar un electrodo formado por láminas paralelas, ánodo frente a cátodo, separadas entre 2 y 0,2 cm; de preferencia 0,35 cm., cuya superficie anódica, viene determinada por la conductividad del agua según la anterior expresión. Para conductividades estándar del orden de $1300 \mu\text{S cm}^{-1}$,

35 $S > 200 \text{ cm}^2 / \text{l.}$

Es decir del orden de 20 m^2 de superficie catódica por metro cúbico de reactor de remediación constituido por placas separadas entre si 0,35 mm.

40 dispositivo para la ejecución de la invención:

La invención puede ser ejecutada en régimen continuo o de batch.

45 El régimen de batch aporta la ventaja de una mayor velocidad de reducción y consecuentemente economía eléctrica; efectivamente, la velocidad de reducción del nitrato es proporcional a la propia concentración de nitrato, según la conocida cinética

$$C = C_0 k e^{(-\Delta t)}, \quad \text{Ln} (C/C_0) = - K t ,$$

50 Donde C es la concentración de nitrato en un momento t, C_0 la concentración inicial, Ln denota logaritmo neperiano, K, la constante en min^{-1} , y a la vez la pendiente de la recta $\text{Ln} (C/C_0)$ contra t, que expresa la velocidad de la reacción.

En un reactor continuo perfectamente agitado, la concentración del reactivo en el reactor es la concentración de salida. Así, en los reactores continuos, C_0 tiene que ser considerada como la concentración de salida. Siendo la velocidad de reducción función de la concentración inicial, un sistema en continuo resulta notablemente más lento que uno en batch y frecuentemente de mayor coste.

La figura 5, muestra un esquema para la realización de la invención tanto en régimen de batch como en régimen continuo. El agua a tratar es introducida en la célula provista de ánodos comerciales de titanio-rutenio y cátodos de hierro respectivamente conectados entre sí, formando un electrodo de superficie $n \times S$, donde n es el número de pares de placas y S la superficie, en cm^2 , de cada una de ellas. Las placas están separadas entre si una distancia d , regulable mediante arandelas de Teflón, PVC. Polipropileno o Nylon, intercaladas en vástagos de soporte.

El electrolito en la célula, bien en régimen de batch, bien en continuo se mantiene agitado mediante una bomba de recirculación.

El maquinario del sistema es extraordinariamente simple. Precisa de una fuente de corriente continua (1ª y 1b, Figura 5), un contenedor de volumen L (litros) fabricado en polipropileno (2 en Figura 5), un electrodo (3 en figura 5) formado por pares enfrentados de placas anódicas y catódicas de superficie total adaptada a la conductividad del agua a tratar, una bomba de circulación (4 en Figura 5) que sirve de agitación en régimen de batch forzando la circulación del agua a tratar entre las placas del electrodo. En régimen continuo, la bomba 4 impulsa la admisión de agua a tratar y la expulsión del agua tratada mediante el conjunto de válvulas (7 de la Figura 5). En el circuito de agitación- recirculación se dispone un módulo de control para monitorizar el pH, el potencial redox, la temperatura, la concentración de O_2 (oxímetro), la de cloro libre y la de nitrato (5 en Figura 5).

El agua tratada es filtrada en un filtro de partículas (6 de la Figura 5) de una micra hasta 20 micras para eliminar ocasionales residuos de hierro férrico eventualmente desprendidos de los cátodos.

El sistema puede operar, o no, con una corriente de gas para eliminar por arrastre la deposición de burbujas sobre losl electrodos, lo que induce polarización. El gas puede ser aire, nitrógeno, oxígeno o argón. El circuito de gas puede ser abierto o cerrado. En caso de utilizar nitrógeno o argón, es recomendable para mayor economía del proceso operar en circuito cerrado (8 en Figura 5). En este caso es conveniente el uso de un *trapp* de sulfito (9 en figura 5) para eliminar el oxígeno generado en los ánodos y trazas de cloro gas que pasan al nitrógeno por *stripping*.

EJEMPLOS

A modo de ejemplos, que en ningún caso deben ser considerados cómo de carácter limitativo, se incluyen los siguientes modos de ejecución de la invención.

Ejemplo primero: ejecución de la invención en batch con superficies catódica y anódica iguales.(exp. 1757) y en corriente de nitrógeno en circuito abierto.

Se trata en el dispositivo explicitado en la figura 5 un agua con las características:

- 5 Conductividad: 1375 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
 $[\text{NO}_3^-] = 2,0 \text{ mM/l} = 125 \text{ ppm}$. de nitrato
 cloruros : 5,6 mM/l = 199 ppm de Cl^- ,
 alcalinidad: 3,2 mM/l de bicarbonato $[\text{CO}_3\text{H}^-]$
 oxígeno: 8,4 ppm, 0,26 mM/l

10

electrodo:

placas : 6 x 2: 6 ánodos de titanio-rutenio y 6 cátodos de hierro
 $\text{S cm}^2/\text{placa} : 360 \text{ cm}^2$

15

$\text{S cm}^2 : 360 \times 6 = 2160 \text{ cm}^2$.

Distancia entre placas: 0,2 cm

Resistencia teórica: 0,067 ohmios

Flujo bomba recirculación: 200 l /h

Potencial aplicado entre placas: 3,1-3,2 voltios

20

Intensidad: 12,8 amperios

Volumen lleno del dispositivo: 22 litros

$\text{A/V} = 0,58 \text{ amperios/litro}$

Densidad corriente: 5,9 mA cm^{-2}

E^0 teórico: $3,15-12,8 \times 0,067 = 2,3 \text{ V}$

25

Se carga la célula con 22 l de agua a tratar y se pone en marcha la recirculación; la concentración de oxígeno inicial es de 8,4 ppm y el pH de 7,3. Se conecta el circuito de nitrógeno gas y la concentración de oxígeno baja a 1,3 ppm. El potencial redox es -16 mV y el pH 8,2. Se conecta la corriente a 12,8 amperios y a entre 3,1 y 3,2 voltios entre placas.

30

La evolución de la concentración de nitrato se explicita en la Figura 2.

La evolución de la concentración de amonio y el nitrógeno gas formado se explicita en la Figura 3.

La evolución de la concentración de O_2 , pH y potencial redox se explicita en la Figura 4.

35

Los datos analíticos del agua tratada se explicitan en la tabla 1

Ejemplo 2º: ejecución de la invención en batch con superficies catódica y anódica diferentes (exp. 1792) y en corriente de aire

40

Se trata en el dispositivo explicitado en la figura 5 un agua con las características:

Conductividad: 1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

45

$[\text{NO}_3^-] = 1,99 \text{ mM/l} = 123 \text{ ppm}$. de nitrato

cloruros : 5,46 mM/l = 194 ppm de Cl^- ,

alcalinidad: 3,2 mM/l de bicarbonato $[\text{CO}_3\text{H}^-]$

oxígeno: 7,1 ppm, 0,22 mM/l

50

electrodo:

Superficie cátodo: 7.200 cm^2 .

Superficie ánodo: 6.000 cm².

Distancia entre placas: 0,35 cm.

Resistencia teórica: 0,045 ohmios

Flujo bomba recirculación: 200 l/h

5 Potencial aplicado entre placas: 2,9-3 voltios

Intensidad: 15,2 amperios

Volumen lleno del dispositivo: 26 litros

A/ V = 0,58 amperios/ litro

Densidad corriente cátodo: 2,15 mA cm⁻²

10 Densidad de corriente ánodo: 2,58 mA cm⁻²

E⁰ teórico: 2,95-15,2 x 0,045 = 2,27 V

Se carga la célula con 26 l de agua a tratar y se pone en marcha la recirculación; la concentración de oxígeno inicial es de 7,1 ppm y el pH de 7,8. Se conecta una corriente de aire comprimido a difusores situados debajo del electrodo de suerte que se establezca una corriente de gas entre las placas. El potencial redox inicial es 419 mV y el pH 7,1. Se conecta la corriente a 15,2 amperios y a entre 2,9 y 3 voltios entre placas.

15

La evolución de la concentración de nitrato (K, min.⁻¹) se explicita en la Figura 6.

20

La evolución de la concentración de amonio y el nitrógeno gas formado se explicita en la Figura 7.

La evolución de la concentración de O₂, pH, conductividad en μS cm⁻¹ y potencial redox en mV, se explicita en la Figura 8.

25

Los datos analíticos del agua tratada se explicitan en la tabla 1.

Reivindicaciones

- 1.- Procedimiento electroquímico para eliminar nitratos del agua en el que el agua a tratar se somete a un proceso electroquímico de reducción caracterizado porque el potencial efectivo aplicado (E°) es de 2,2 a 2,3 voltios.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la densidad de corriente catódica es de entre 2 y 5 mA/cm².
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la densidad de corriente anódica es de entre 2 y 5 mA/cm².
- 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resistencia óhmica es igual o inferior a 0,7 voltios.
- 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material utilizado en el cátodo se selecciona entre hierro vulgar, titanio, acero inoxidable y aluminio.
- 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material utilizado en el ánodo es titanio-rutenio, o titanio.
- 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la distancia entre el ánodo y el cátodo es entre 2 y 0,2 cm.
- 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se ejecuta en régimen continuo o de batch.
- 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea una corriente de gas en circuito abierto o cerrado para eliminar por arrastre la deposición de burbujas en los electrodos.
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el gas es aire, nitrógeno, oxígeno o argón.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la corriente de gas se opera en circuito cerrado cuando el gas es nitrógeno o argón.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque se emplea un trapp de sulfito.
- 13.- Uso del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para la potabilización, a la depuración de aguas residuales para vertido a cauce público, la remediación de acuíferos, lagos y embalses contaminados, a la reutilización de las aguas urbanas y de las empleadas en acuicultura y a la destrucción de los residuos de tratamiento (salmueras de nitrato) de las plantas de desnitrificación por membrana que operan por ósmosis, electrodiálisis u otros medios.
- 14.- Dispositivo para llevar a cabo el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque comprende:

- a) un contenedor fabricado en polipropileno;
- b) una fuente de corriente continua;
- c) un electrodo formado por pares enfrentados de placas anódicas y catódicas;
- d) una bomba de circulación que sirve de agitación.

15.- Dispositivo según la reivindicación 14, caracterizado porque comprende un módulo de control para monitorizar el pH, el potencial redox, la temperatura, la concentración de oxígeno, la concentración de cloro libre y la concentración de nitrato.

16.- Dispositivo según la reivindicación 14 ó 15, caracterizado porque comprende un filtro de partículas.

17.- Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizado porque comprende un trapp de sulfito.

18.- Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, caracterizado porque tiene una superficie catódica de 20 m² por metro cúbico de reactor.

FIGURAS Y TABLAS

Figura 1

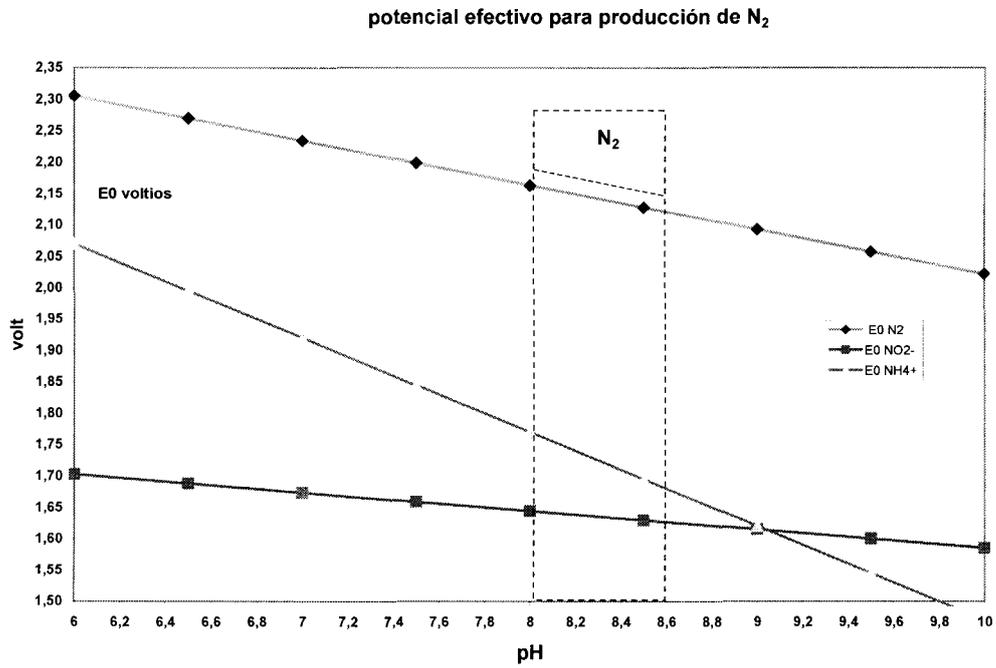


Figura 2

Constante de primer orden de reducción de nitrato

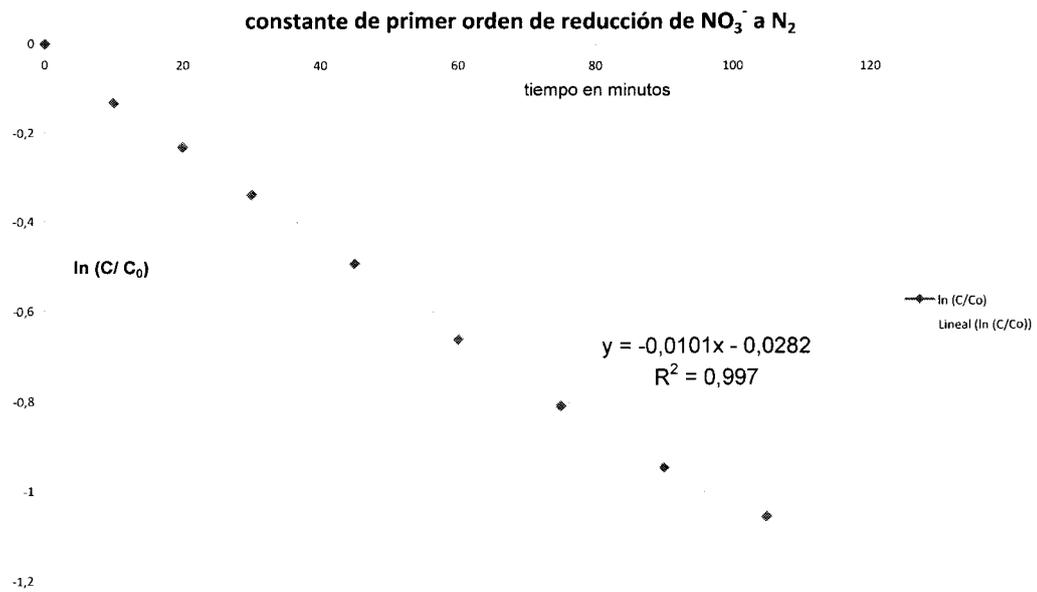


Figura 3:

Evolución de nitrógeno gas y amonio en el ejemplo 1º

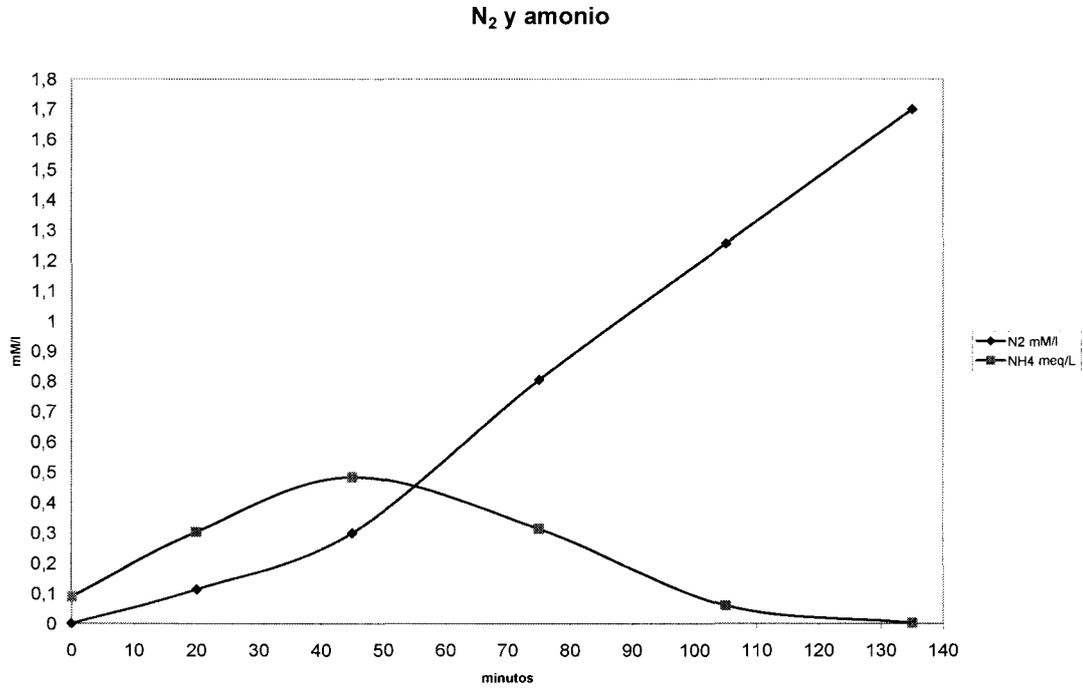


Figura 4

Evolución de pH, P. redox y [O₂] en el Ejemplo 1º,

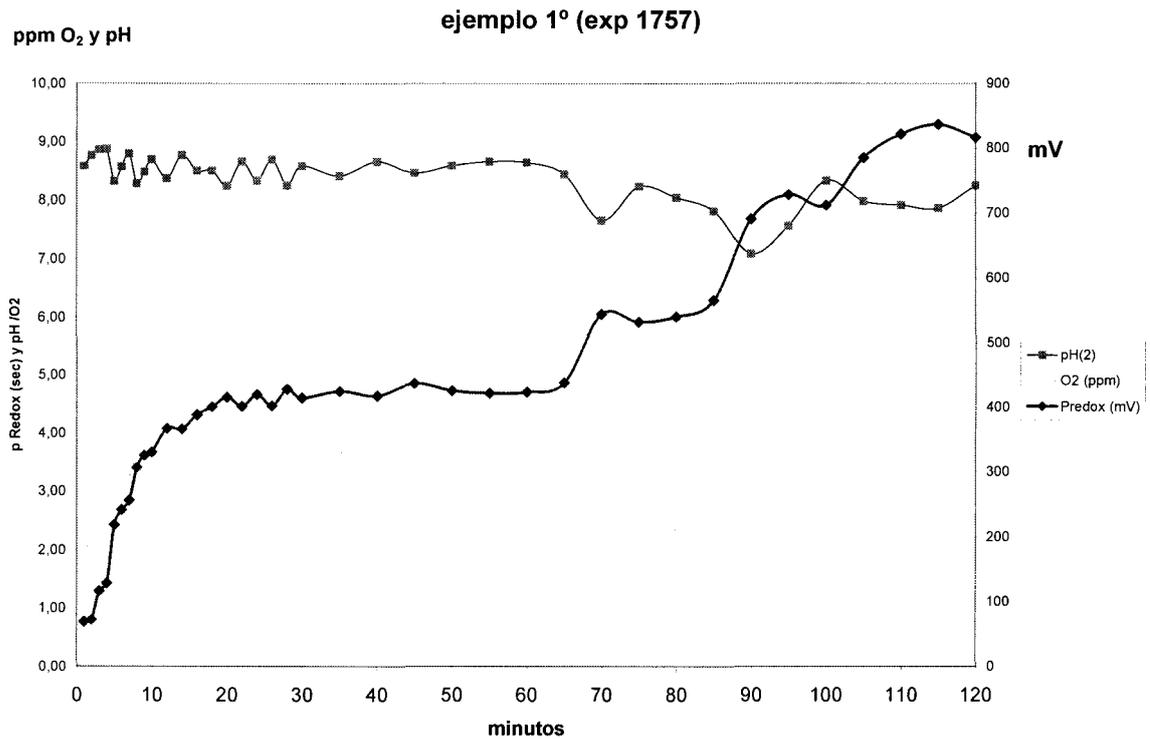
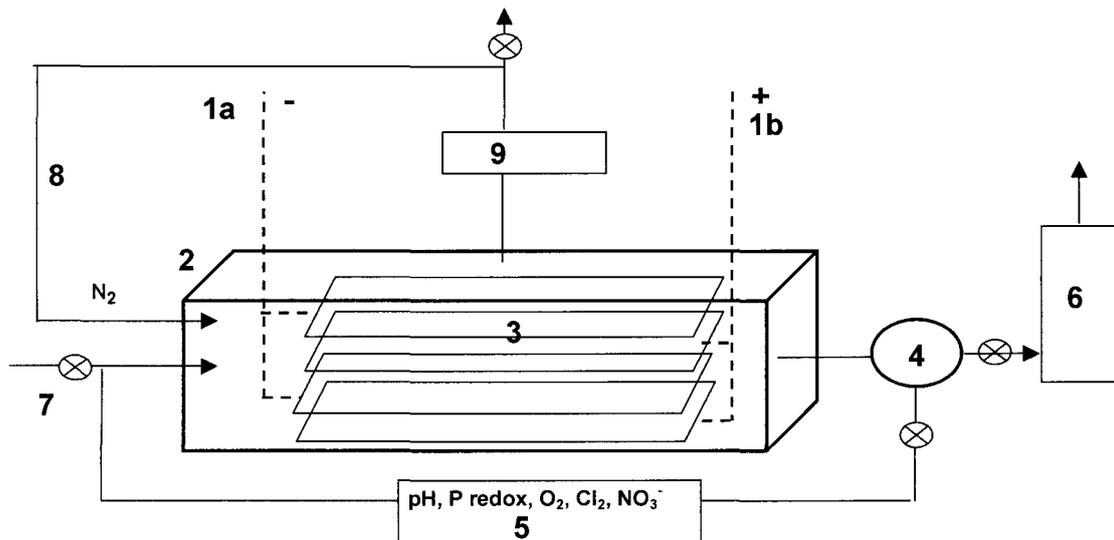


Figura 5 :

esquema de dispositivo de ejecución de la invención



- 1a y 1 b : alimentación de corriente continua**
- 2 : contenedor-reactor de polipropileno**
- 3 : pares de electrodos hierro-titanio**
- 4 : bomba de circulación y expulsión**
- 5 : elementos de control. PH, P redox, O₂, Cl₂ y sonda nitrato**
- 6 : filtro de partículas**
- 7 : válvulas de admisión y recirculación**
- 8 : circuito recirculación N₂**
- 9 : eventual absorción de O₂ y Cl₂ en recirculación de N₂ mediante solución de sulfito.**

Figura 6

Evolución de la concentración de nitrato en ejemplo 2º

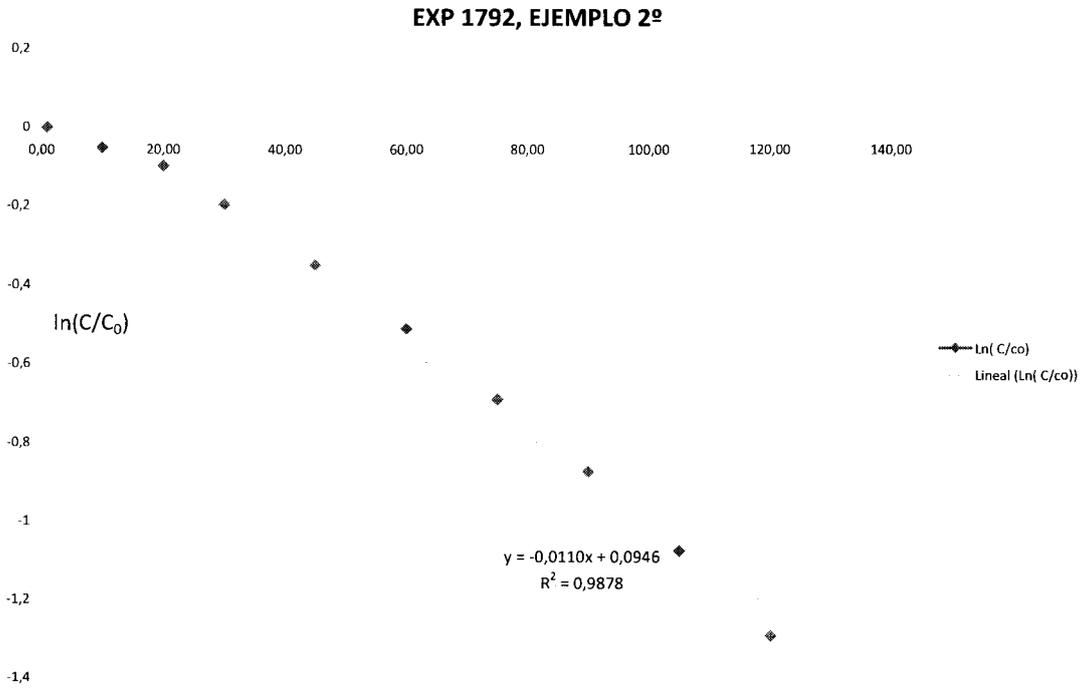


Figura 7ª

Evolución de las concentraciones de nitrato, amonio y evolución de nitrógeno gas en ejemplo 2º

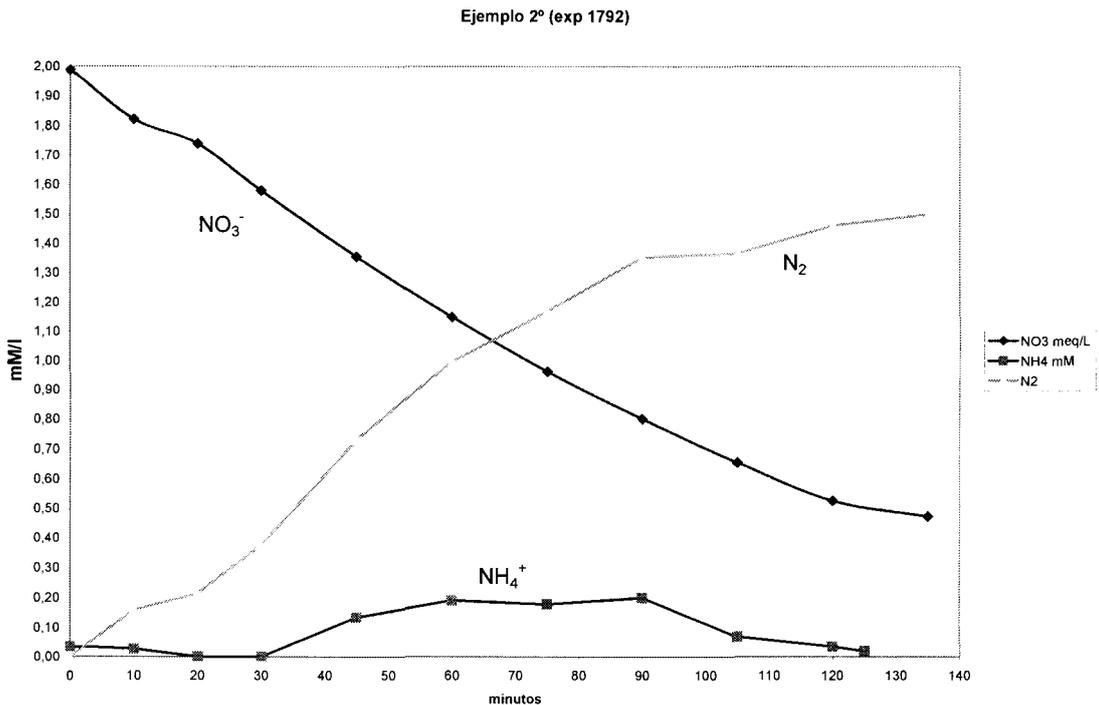


Figura 8a

Evolución de pH, P. Redox, conductividad y [O₂] en el Ejemplo 2º,

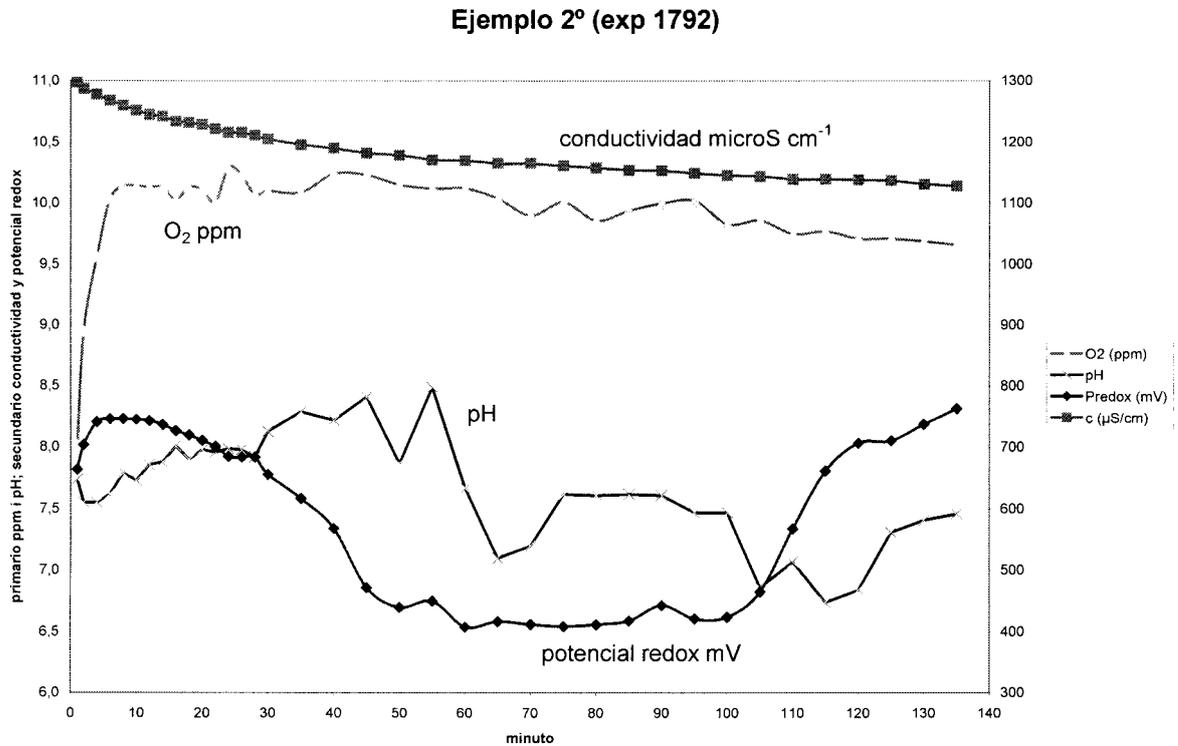


TABLA 1a

Calidad del agua antes y después del tratamiento en los ejemplos 1º y 2º.

		ENTRADA							
		NO ₃ ⁻	amonio	cloruro	cloro combinado	conduct	pH	Fe	Ti
		ppm	ppm	mm/l	ppm	microS cm ⁻¹		ppm	ppm
ejemplo 1º		124	1,6	5,58	0	1352	7,3	0,1	<0,01
ejemplo 2º		123	2	5,46	0	1303	7,3	0,1	<0,01
		SALIDA							
		NO ₃ ⁻	amonio	cloruro	cloro combinado	conduct	pH	Fe	Ti
		mm/l	ppm	mm/l	ppm	microS cm ⁻¹		ppm	ppm
ejemplo 1º		39	0	5	1,8	1275	7,9	<0,1	<0,01
ejemplo 2º		29	0	5,2	1,7	1128	7,5	<0,1	<0,01
		LIMITE DE 240/2003							
		NO ₃ ⁻	amonio	cloruro	cloro combinado	conduct	pH	Fe	Ti
		mm/l	ppm	mm/l	ppm	microS cm ⁻¹		ppm	ppm
		50	0,5	7,04	2	< 1500	6,5-9,5	0,2	