

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 276**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/44** (2006.01)

**B01D 53/22** (2006.01)

**B01D 61/02** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2010 E 10751211 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2406189**

54 Título: **Método para usar dióxido de carbono fijado a partir de agua de mar en la remineralización de agua de proceso**

30 Prioridad:

**09.03.2009 US 400765**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**12.03.2015**

73 Titular/es:

**DOOSAN HEAVY INDUSTRIES &  
CONSTRUCTION CO., LTD. (100.0%)  
22 DoosanVolvo-ro, Seongsan-gu  
Changwon, Gyeongnam 642-792, KR**

72 Inventor/es:

**CHOI, YOUNG, CHUL;  
LEE, CHUNWOO y  
SANCHIS, ELVIRA, FERNANDEZ**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ LÓPEZ-MENCHERO , Álvaro Luis**

**ES 2 531 276 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**

Método para usar dióxido de carbono fijado a partir de agua de mar en la remineralización de agua de proceso

**5 Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere la remineralización de agua de proceso en un proceso de desalinización. Más particularmente, la presente invención se refiere al uso de dióxido de carbono fijado a partir de agua de mar, o concentrados denominados salmueras, para remineralizar el agua desalinizada producida usando procesos de membrana, procesos térmicos u otros procesos alternativos.

**15 Descripción de la técnica anterior**

Los sistemas de desalinización conocidos usan filtros de ósmosis inversa (RO), o energía térmica, o corriente eléctrica, para crear agua pura ( $H_2O$ ) a partir de agua de mar. No obstante, el agua desalinizada, por sí misma, no resulta apropiada para consumo humano y es altamente corrosiva para los sistemas de distribución, tales como tuberías y cañerías. Esto es porque el agua procesada pura tiene un pH bajo por medio de disolución del dióxido de carbono de la atmósfera y se encuentra desprovista de minerales esenciales. De este modo, los sistemas de desalinización conocidos requieren un proceso de pos-tratamiento o remineralización. En este proceso se añaden los minerales, tales como calcio y carbonatos, de nuevo al agua desalinizada. Esta etapa de remineralización añade sabor y reduce los efectos corrosivos del agua.

25 Los procesos de remineralización conocidos añaden dióxido de carbono gaseoso ( $CO_2$ ) y bien hidróxido de calcio ( $Ca(OH)_2$ ) o carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ). Estos reaccionan con el agua ( $H_2O$ ) para formar un bicarbonato soluble ( $Ca(HCO_3)_2$ ). Bicarbonato de calcio ( $Ca(HCO_3)_2$ ) aumenta el pH y añade tanto alcalinidad como dureza al agua. El resultado es agua que tiene mejor sabor y es menos corrosiva. Las técnicas actuales de remineralización proporcionan el dióxido de carbono gaseoso ( $CO_2$ ) por medio de suministradores comerciales o la combustión in situ de combustibles fósiles. No obstante, los suministros de dióxido de carbono comercial ( $CO_2$ ) pueden resultar costosos y pueden aumentar sustancialmente el precio por galón del agua resultante. La combustión in situ de los combustibles fósiles tampoco es una alternativa aceptable debido a la generación de gases de efecto invernadero nocivos.

35 El documento US 6.267.891 divulga en la figura 1 un sistema de ósmosis inversa que tiene en la corriente de alimentación una membrana de transferencia de gases para retirar dióxido de carbono de la corriente de alimentación a un gas de ventilación. Para desplazar el equilibrio del carbono hacia la fase gas, se proporciona un ácido. No obstante, la fracción permeada no se somete a re-carbonización.

40 El documento JP 2008-043868 muestra que se puede re-utilizar  $CO_2$  en el sistema por medio de la inyección de ácido sulfúrico en la fracción retenida, retirando el gas resultante en una torre de descarboxilación y re-introduciendo el gas en la fracción permeada por medio de una torre de absorción. En la torre de absorción, se puede usar hidróxido de calcio para mejorar la retirada del gas.

45 El documento DE 103 36 755 divulga que se puede lograr la re-carbonización de agua por medio de un agente de contacto de membrana mediante el uso de una fuente de  $CO_2$  gaseoso.

50 De este modo, existe la necesidad en la técnica de procesos de remineralización que no requieren un suministro externo de dióxido de carbono ( $CO_2$ ). También es necesario en la técnica un proceso de remineralización que sea más rentable y que no resulte nocivo para el medio ambiente. La presente invención va destinada a satisfacer estas necesidades.

**Sumario de la invención**

55 Por tanto, uno de los objetivos de la presente invención es permitir la remineralización del agua de proceso sin la necesidad de un suministro externo de dióxido de carbono.

Es un objetivo adicional de la presente invención remineralizar agua de proceso sin quemar combustibles fósiles.

60 También uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar un sistema de desalinización en el que el dióxido de carbono usado para la remineralización se fija a partir de agua de mar o corrientes residuales a partir de procesos de desalinización de agua de mar.

65 Otro objetivo de la presente invención es reducir las incrustaciones y obstrucciones inorgánicas sobre las membranas usadas en los procesos de desalinización.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método de remineralización de agua de proceso en una planta de desalinización de agua como se reivindica en las reivindicaciones adjuntas.

5 Lo anterior ha destacado de forma bastante amplia las características más pertinentes e importantes de la presente invención con el fin de que la descripción detallada de la invención siguiente pueda comprenderse mejor, de forma que la presente contribución a la técnica pueda apreciarse de manera más completa. A continuación, se describen características adicionales de la invención que forman el objeto de las reivindicaciones de la invención. Debería apreciarse por parte de los expertos en la técnica que la concepción y la realización específica divulgada se pueden llevar a cabo de forma práctica como base para modificar o designar otras estructuras para llevar a cabo los mismos fines de la presente invención. Los expertos en la técnica deberían también apreciar que dichas construcciones equivalentes no se apartan del espíritu y alcance de la invención que se explica en las reivindicaciones adjuntas.

**Breve descripción de los dibujos**

15 Para una comprensión completa de la naturaleza y objetivos de la invención, se debería hacer referencia a la siguiente descripción detallada tomada junto con los dibujos adjuntos, en los cuales:

- 20 La Figura 1 es un diagrama de proceso que ilustra el sistema de remineralización de la presente invención.
- La Figura 2 es un diagrama de proceso que ilustra un sistema de remineralización alternativo de la presente invención.
- La Figura 3 es un diagrama de proceso que ilustra un sistema de remineralización alternativo de la presente invención.
- La Figura 4 es un diagrama de proceso que ilustra un sistema de remineralización alternativo de la presente invención.
- 25 La Figura 5 es un diagrama de proceso que ilustra un sistema de remineralización alternativo de la presente invención.
- La Figura 6 es un diagrama de proceso que ilustra un sistema de remineralización alternativo de la presente invención.
- 30 La Figura 7 es un diagrama de proceso que ilustra una realización alternativa en la que se fija dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a partir de salmuera.
- La Figura 8 es un diagrama de proceso que ilustra una realización alternativa en la que se fija dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a partir de salmuera.
- La Figura 9 es un diagrama de proceso que ilustra una realización alternativa en la que se fija dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a partir de salmuera.
- 35 La Figura 10 es un diagrama de proceso que ilustra una realización alternativa en la que se fija dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a partir de salmuera.

Los caracteres de referencia similares se refieren a partes similares en todas las diversas vistas de los dibujos.

**40 Descripción detallada de la realización preferida**

La presente invención se refiere a un método mejorado para remineralización en un sistema de desalinización que prefiere una fracción permeada de ósmosis inversa (RO). De acuerdo con el método, se fija gas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a partir de agua de mar o el concentrado de los procesos de desalinización por medio de una membrana de transferencia de gas. Posteriormente, se usa el gas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en la producción de bicarbonato de calcio soluble (Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). El bicarbonato de calcio (Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) añade dureza y alcalinidad al agua desalinizada para dar lugar a agua potable. Los diversos detalles de la presente invención, y la manera en la que se inter-relacionan, se describen con más detalle a continuación.

50 Haciendo referencia a la Figura 1, se muestra una realización específica del método de la presente invención, junto con los componentes básicos de un sistema 20 de desalinización de agua. El sistema de desalinización incluye un filtro 22 de ósmosis inversa convencional (RO), que incluye una entrada 24 aguas arriba para el agua de mar y una salida 26 aguas abajo para la fracción permeada de RO.

55 La presente invención además incluye un aparato 28 de transferencia de gas hidrófobo. Membrana Corporation of Charlotte, Carolina del Norte comercializa un aparato de transferencia de gas apropiado con el nombre de Liqui-Cel®. Los expertos en la técnica apreciarán otros dispositivos apropiados de transferencia de gas considerando la invención. De manera ideal, el aparato de transferencia 28 incluye un alojamiento 32 con dos canales de flujo en contra corriente (34 y 36). No obstante, los expertos en la técnica apreciarán que también se pueden usar canales de flujo en co-corriente. Estos canales de flujo (34 y 36) están separados por una o más membranas 38. Las membranas 38 incluyen poros que son de tamaño suficiente para permitir únicamente la transferencia de gas de CO<sub>2</sub> a través de los mismos. Cada canal de flujo de la membrana tiene extremos aguas arriba y aguas abajo. Es decir, el primer canal de flujo 34 tiene un extremo 42 aguas arriba y un extremo 44 aguas abajo. De igual forma, el segundo canal de flujo 36 incluye un extremo 46 aguas arriba y un extremo 48 aguas abajo. Como resulta evidente a partir de la Figura 1, se suministra agua de mar, que se puede extraer a partir del océano, al extremo 42 aguas arriba del primer canal de flujo 34. Se acopla el segundo canal de flujo 36 a la salida del filtro de RO 22. De este

modo, se suministra la fracción permeada RO al extremo 46 aguas arriba del segundo canal de flujo 36.

De acuerdo con el método preferido, se añade ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) al agua de mar. También se pueden aplicar otros ácidos para rebajar el pH. Como se ilustra en la realización de la Figura 1, se añade el ácido al extremo 42 aguas arriba del primer canal de flujo 34. La adición del ácido crea una disolución acidificada de agua de mar. La presente invención también se puede usar junto con una disolución de salmuera, en cuyo caso la adición de ácido crea una disolución de salmuera acidificada. Posteriormente, el bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) del agua de mar reacciona con el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) para producir gas de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Esta reacción se lleva a cabo de acuerdo con la Ecuación 1 siguiente:



Posteriormente, el dióxido de carbono gaseoso ( $\text{CO}_2$ ) creado de acuerdo con la Ecuación 1 queda retenido dentro del agua de mar. El agua de mar y el gas de dióxido de carbono retenido se hacen pasar posteriormente a través del primer canal de flujo 34 y las membranas de choque 38. A medida que el gas de dióxido de carbono retenido atraviesa el canal de flujo 34, pasa a través de los poros de las membranas 38 y, de este modo, pasa desde el primer al segundo canal de flujo (34 y 36). Posteriormente, se disuelve el dióxido de carbono gaseoso ( $\text{CO}_2$ ) dentro de la fracción permeada RO haciéndolo pasar a través del segundo canal de flujo 36. De este modo, aumenta la alcalinidad resultante de la fracción permeada RO, de manera ideal hasta un nivel que es más elevado que 50 a 70 miligramos por litro.

En la siguiente etapa, se añade hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) al extremo 48 de aguas abajo del segundo canal de flujo 36. El dióxido de carbono fijado ( $\text{CO}_2$ ), disuelto en agua desalinizada, posteriormente reacciona con el hidróxido de calcio añadido ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) para producir bicarbonato de calcio ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ) de acuerdo con la siguiente ecuación:



Posteriormente, se saca el bicarbonato de calcio resultante ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ) y se mezcla con la fracción permeada RO. El bicarbonato de calcio ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ) añade la dureza necesaria y alcalinidad para preparar el agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) potable y no corrosiva. Idealmente, la concentración de alcalinidad de la fracción permeada RO debería estar por encima de 50 a 70 miligramos por litro.

A continuación, se describen diversas realizaciones alternativas de la presente invención. Con respecto a la Figura 2, los solicitantes han descubierto que aumentando el pH de la fracción permeada aumenta la velocidad de transferencia de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a través de las membranas 38. De este modo, en la presente realización, se añade hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) al extremo 46 aguas arriba del segundo canal de flujo 36 para aumentar de este modo el pH de la fracción permeada y facilitar velocidades de transferencia mayores a través de las membranas 38. El sistema mostrado en la Figura 3 es el mismo en todos los aspectos que el sistema de la Figura 2, no obstante, se usa hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) en lugar de hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) para aumentar el pH.

El sistema mostrado en la Figura 4 incluye dos trenes de RO (22a y 22b). En el presente sistema, el primer tren 22a produce una fracción permeada de RO de pH elevado (es decir, pH de 7,0 a 8,0) y el segundo tren 22b produce una fracción permeada de bajo pH (es decir, pH de 4,5 a 6,0). A continuación, se hacen pasar el agua de mar de pH más bajo y la fracción permeada RO de pH más elevado desde el primer tren de RO 22a a través del conjunto 28 de transferencia de gas, en el que se hace pasar dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) desde el primer al segundo canales de flujo (34 y 36). Este método además incluye un filtro de caliza 52 para remineralizar la salida del segundo filtro de RO 22b. Se sabe que la caliza es un medio para la remineralización y se puede usar para complementar la remineralización provista por el presente sistema.

Las Figuras 5 y 6 son ejemplos adicionales de los sistemas en los cuales se lleva a cabo la remineralización por medio de un filtro de caliza. Concretamente, en la Figura 5, el filtro de caliza 52 se ubica en el extremo aguas abajo 48 del segundo canal de flujo 36. En la Figura 6, se incluye el filtro de caliza 52 en la salida del filtro de RO 22. Adicionalmente, en la Figura 6, se rebaja el pH de la fracción permeada antes del paso a través del filtro de caliza 52.

Las Figuras 7-10 ilustran realizaciones alternativas adicionales de la presente invención. En estas realizaciones alternativas, se fija dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a partir de salmuera concentrada al contrario que agua de mar. Concretamente, en cada una de las realizaciones divulgadas, se acopla la entrada al primer canal de flujo 34 a la salida de salmuera del filtro de RO 22. Como en la realización principal, se añade ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) para producir dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) de acuerdo con la Ecuación 1 anterior. No obstante, en el caso de las realizaciones mostradas en las Figuras 7-10, el bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) necesario para la reacción se encuentra en la fracción 22 concentrada de salmuera y no en el agua de mar.

En la realización de la Figura 7, se añade hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) al lado de aguas arriba del segundo canal de flujo 36 para, de este modo, aumentar el pH de la fracción permeada y, así, crear la velocidad de transferencia del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a través de las membranas de transferencia de gas. La realización de la Figura 8 es la

misma en todos los aspectos que la realización de la Figura 7, no obstante, se usa hidróxido de sodio (NaOH) en lugar de hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). En la realización de la Figura 9, se logra la dosificación de hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) aguas abajo del segundo canal de flujo. Finalmente, en la realización de la Figura 10, se usa un filtro de caliza 52 en lugar de la dosificación de hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ).

5

## REIVINDICACIONES

1. Un método para re-mineralizar agua de proceso de una planta de desalinización de agua de mar que comprende las siguientes etapas:

5 proporcionar un filtro (22) de ósmosis inversa que incluye una entrada (24) aguas arriba para agua de mar y una salida (26) aguas abajo para la fracción permeada;  
 proporcionar una membrana (38) de transferencia de gases, incluyendo la membrana primeros y segundos canales de flujo (34, 36), teniendo cada canal de flujo extremos de aguas arriba y aguas abajo, proporcionándose  
 10 agua de mar al primer canal de flujo (34) y suministrándose dicha fracción permeada al segundo canal de flujo (36), estando el extremo (44) aguas abajo del primer canal conectado a la entrada (24) del filtro de ósmosis inversa,  
 añadir un ácido al extremo (42) aguas arriba del primer canal para producir una disolución acidificada de agua de mar, de manera que el ácido reacciona con bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) presente en el agua de mar para producir gas  
 15 de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ );  
 hacer pasar el gas de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a través de la membrana, de modo que el gas de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) se fije desde el primer hasta el segundo canal de flujo y se disuelva en la fracción permeada;  
 añadir una base al extremo (48) aguas abajo del segundo canal de flujo, en el que el dióxido de carbono fijado ( $\text{CO}_2$ ) disuelto en la fracción permeada reacciona con la base para producir bicarbonato de calcio ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ),  
 20 añadiéndose el bicarbonato de calcio ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ) producido a la fracción permeada para, de este modo, añadir dureza y alcalinidad al agua resultante ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

2. El método que se describe en la reivindicación 1, en el que el ácido añadido al extremo (42) aguas arriba del primer canal de flujo (34) es ácido sulfúrico y en el que el gas de dióxido de carbono se produce de acuerdo con la  
 25 siguiente ecuación:



3. El método descrito en la reivindicación 1, en el que la base añadida al extremo (48) aguas abajo del segundo canal de flujo (36) es hidróxido de calcio y en el que el bicarbonato de calcio se produce de acuerdo con la siguiente  
 30 ecuación:



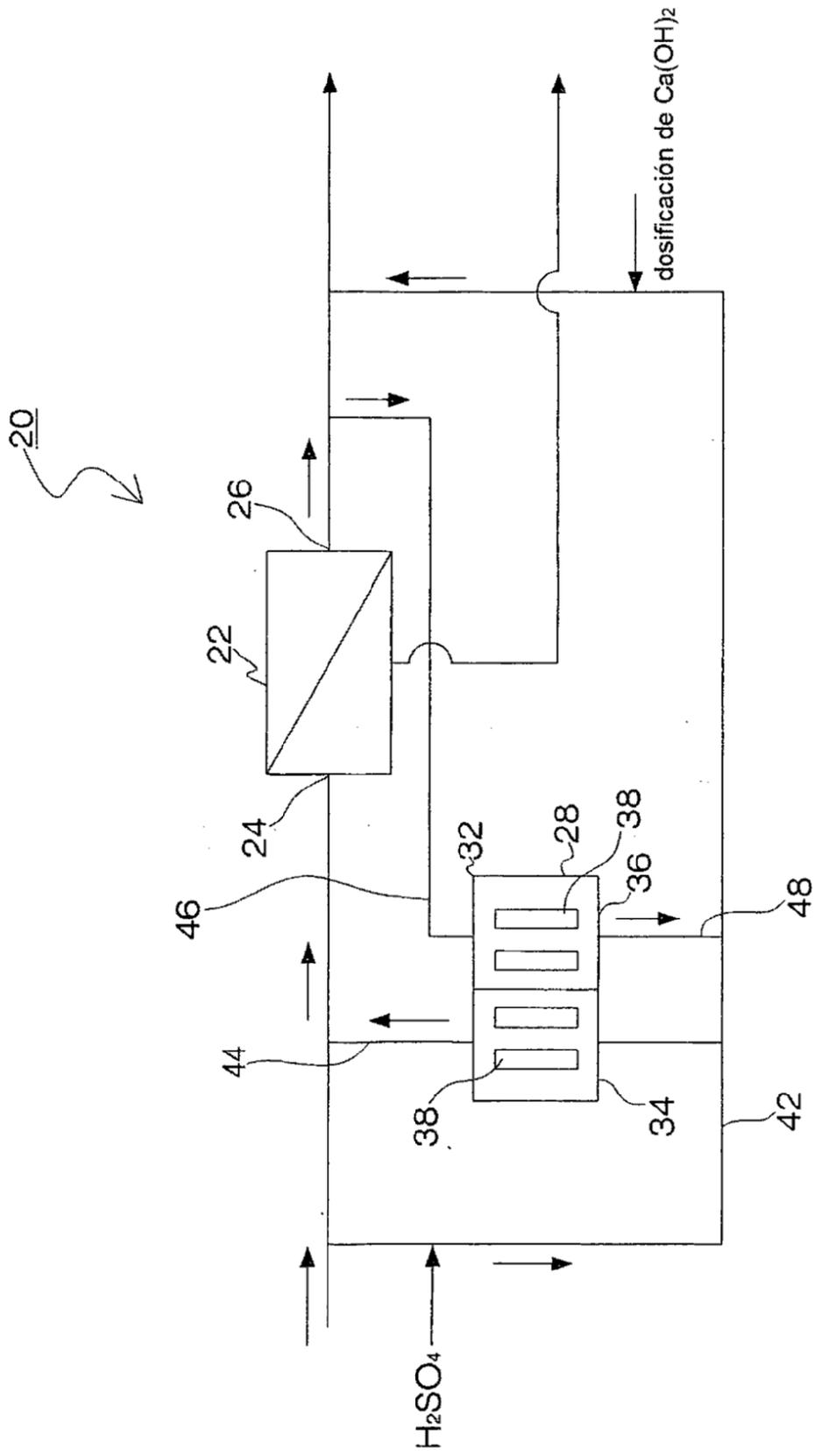


FIG. 1

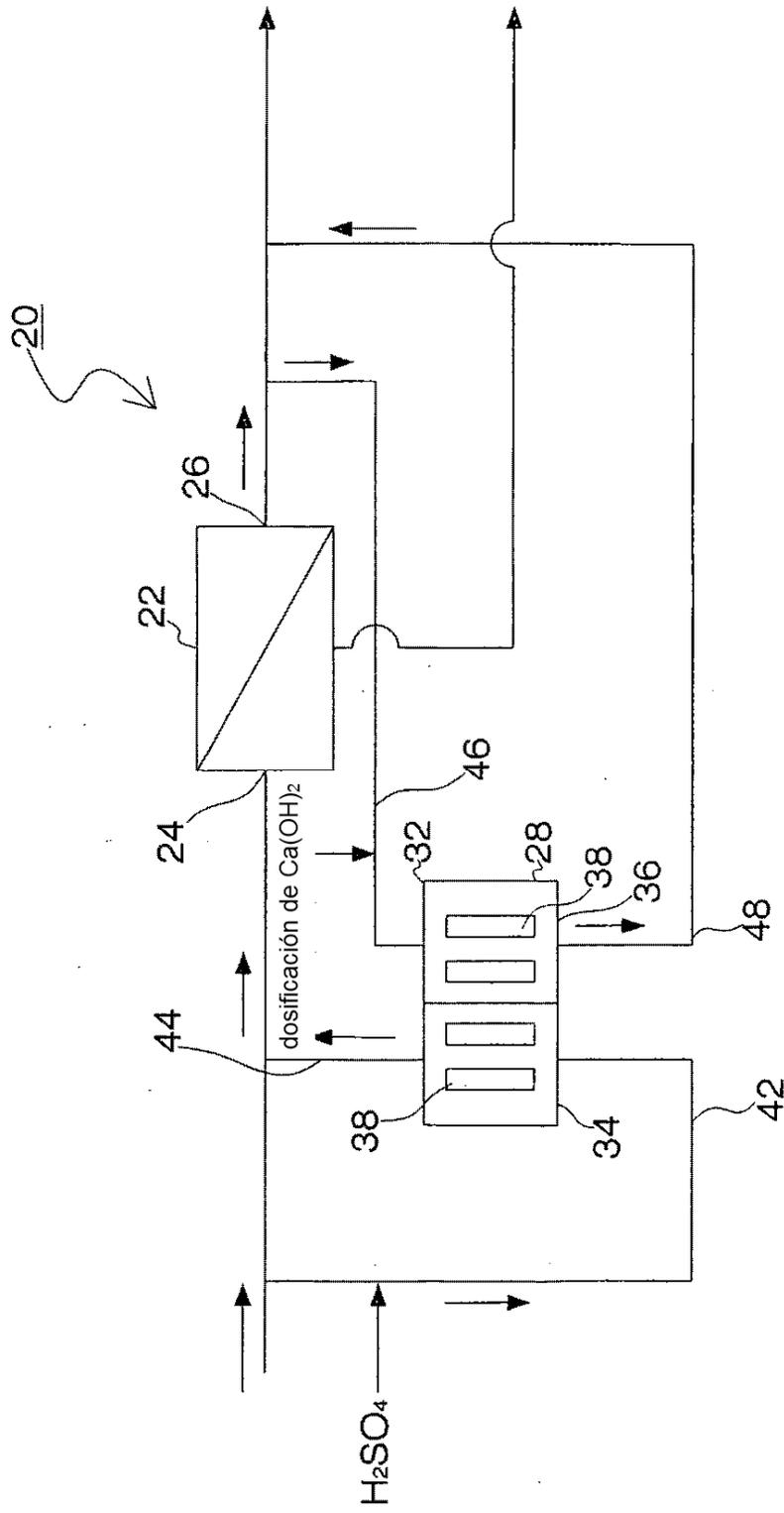


FIG. 2

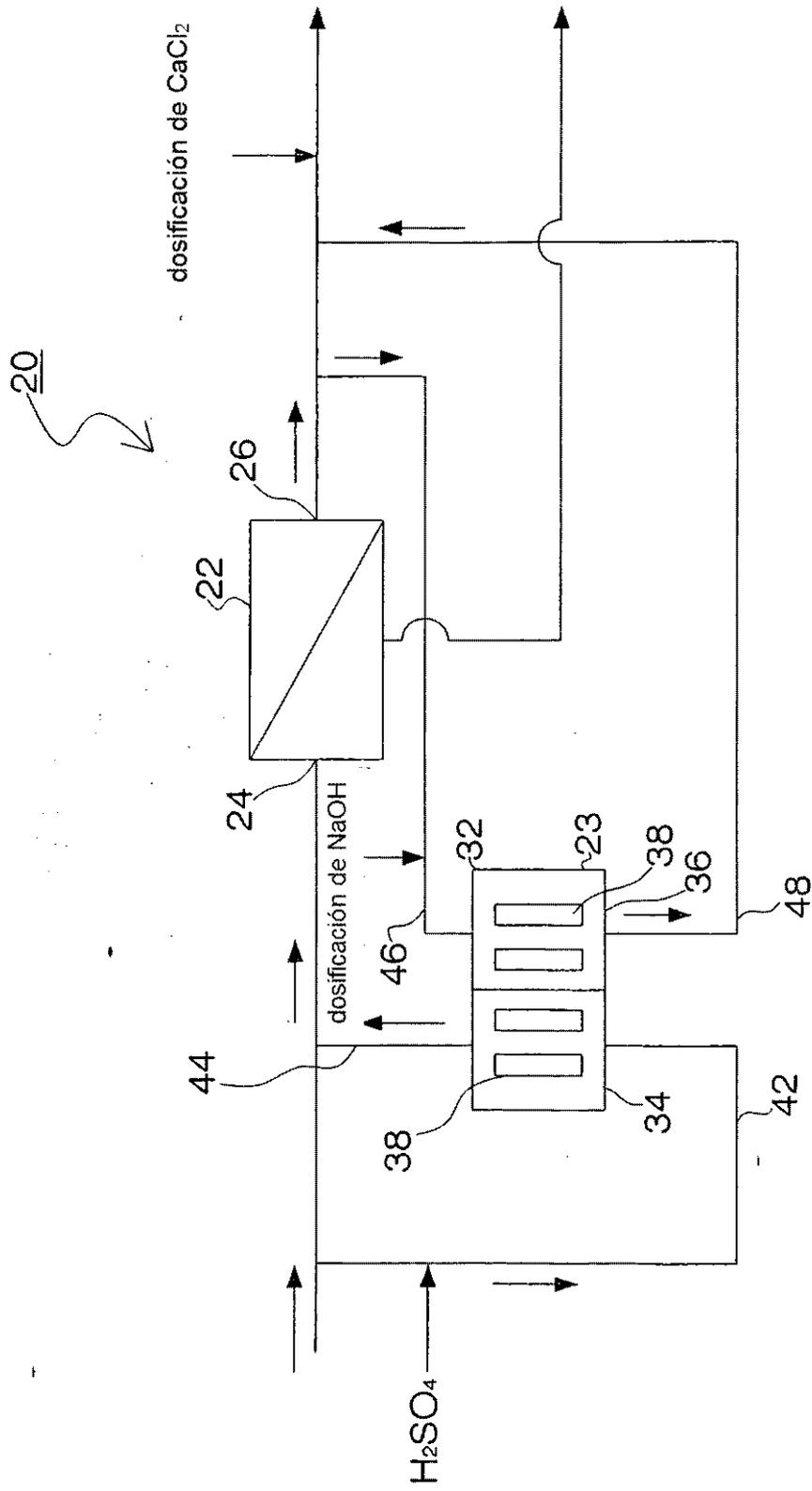


FIG. 3

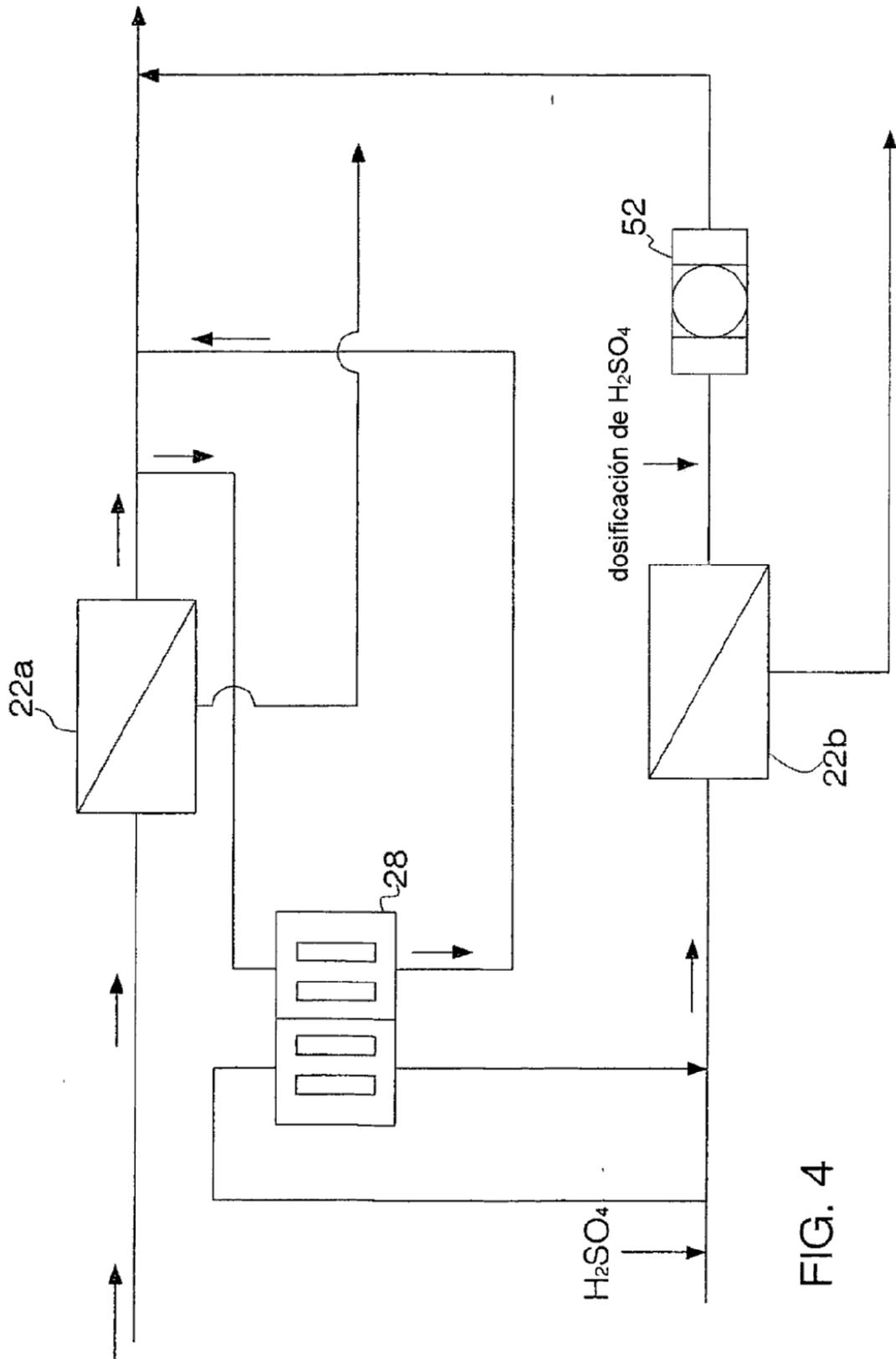


FIG. 4

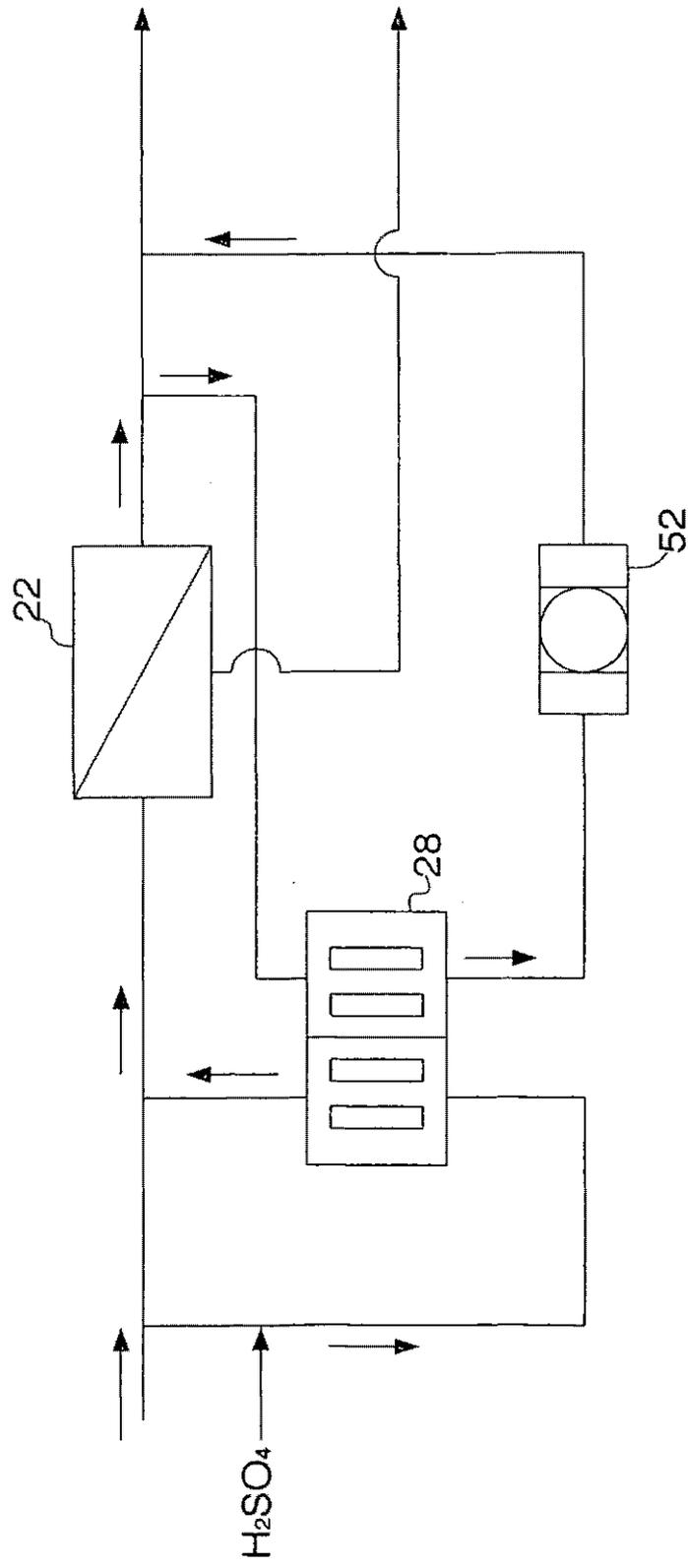


FIG. 5

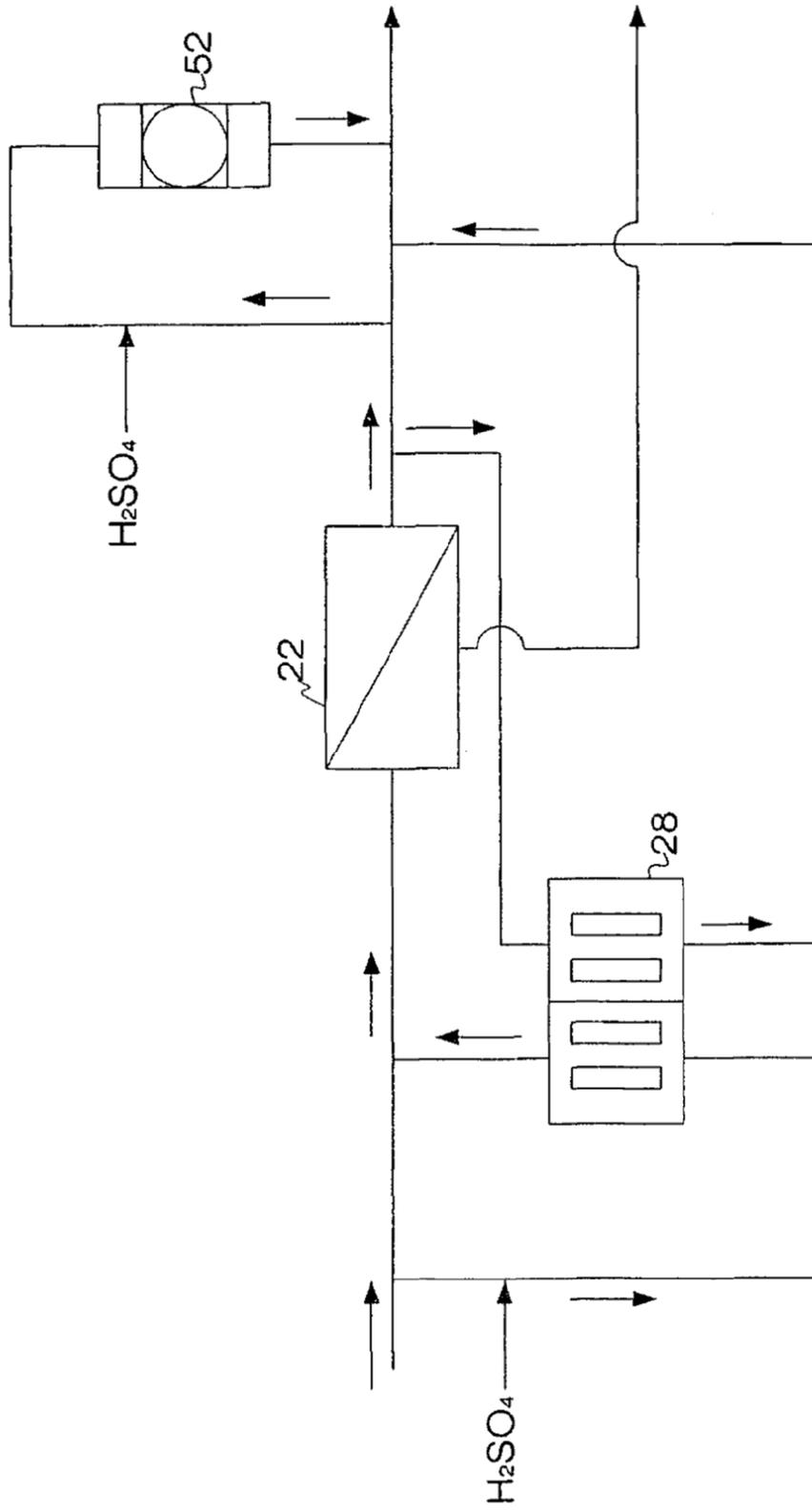


FIG. 6

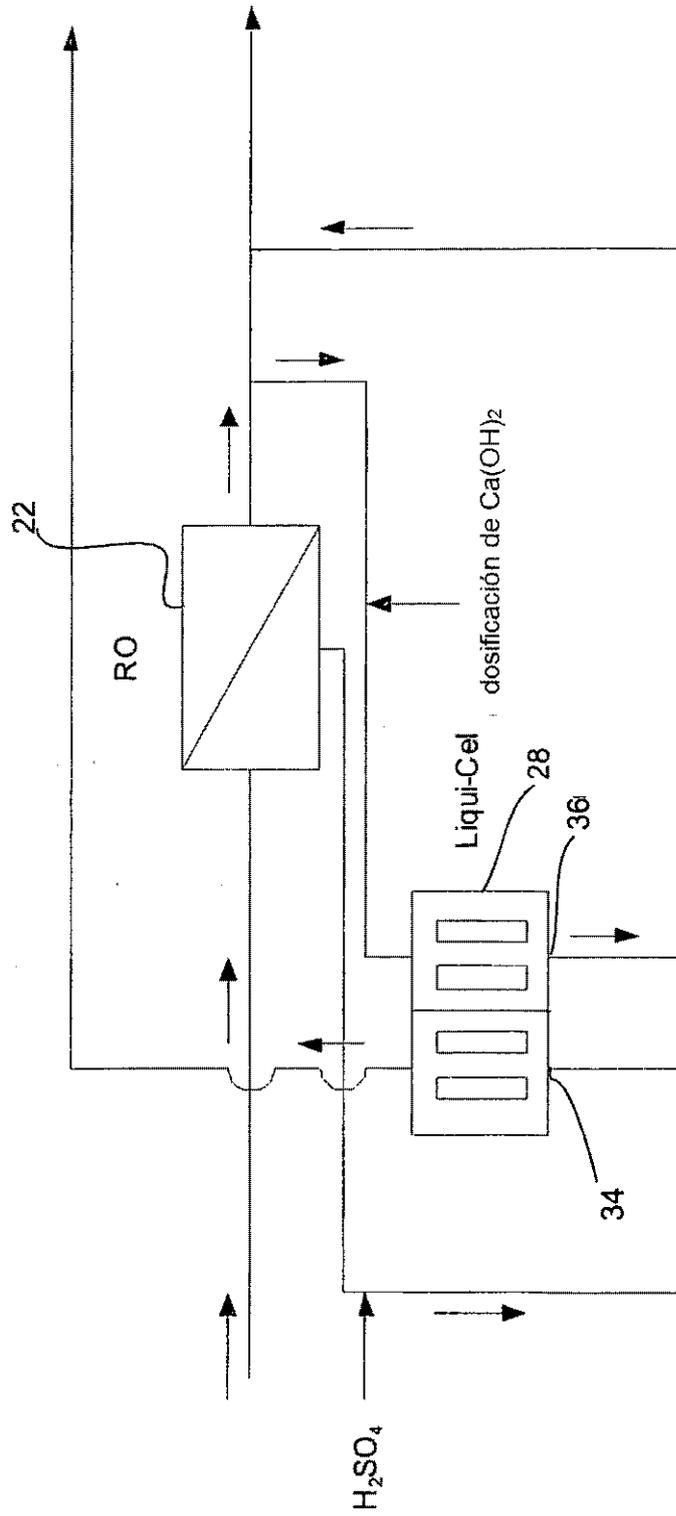


Fig. 7

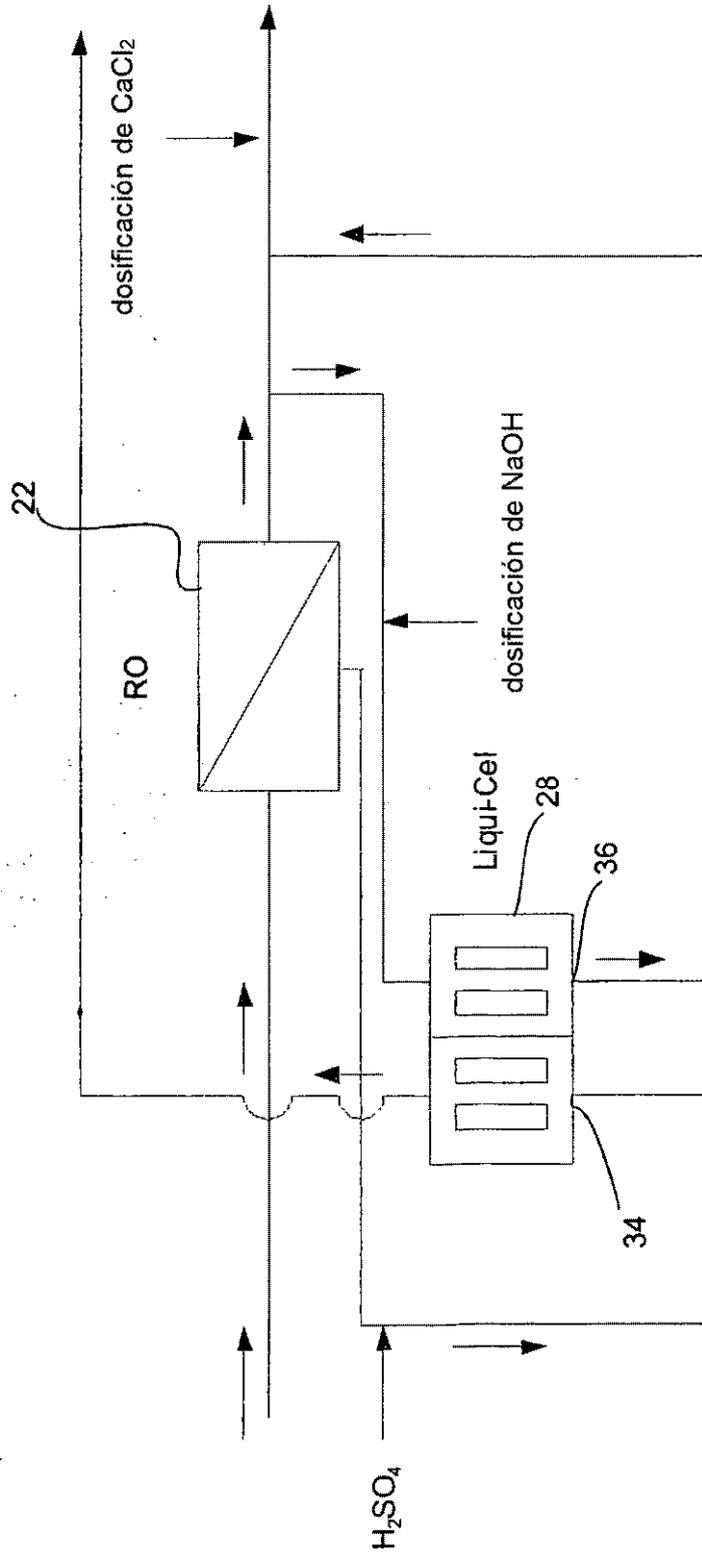


Fig. 8

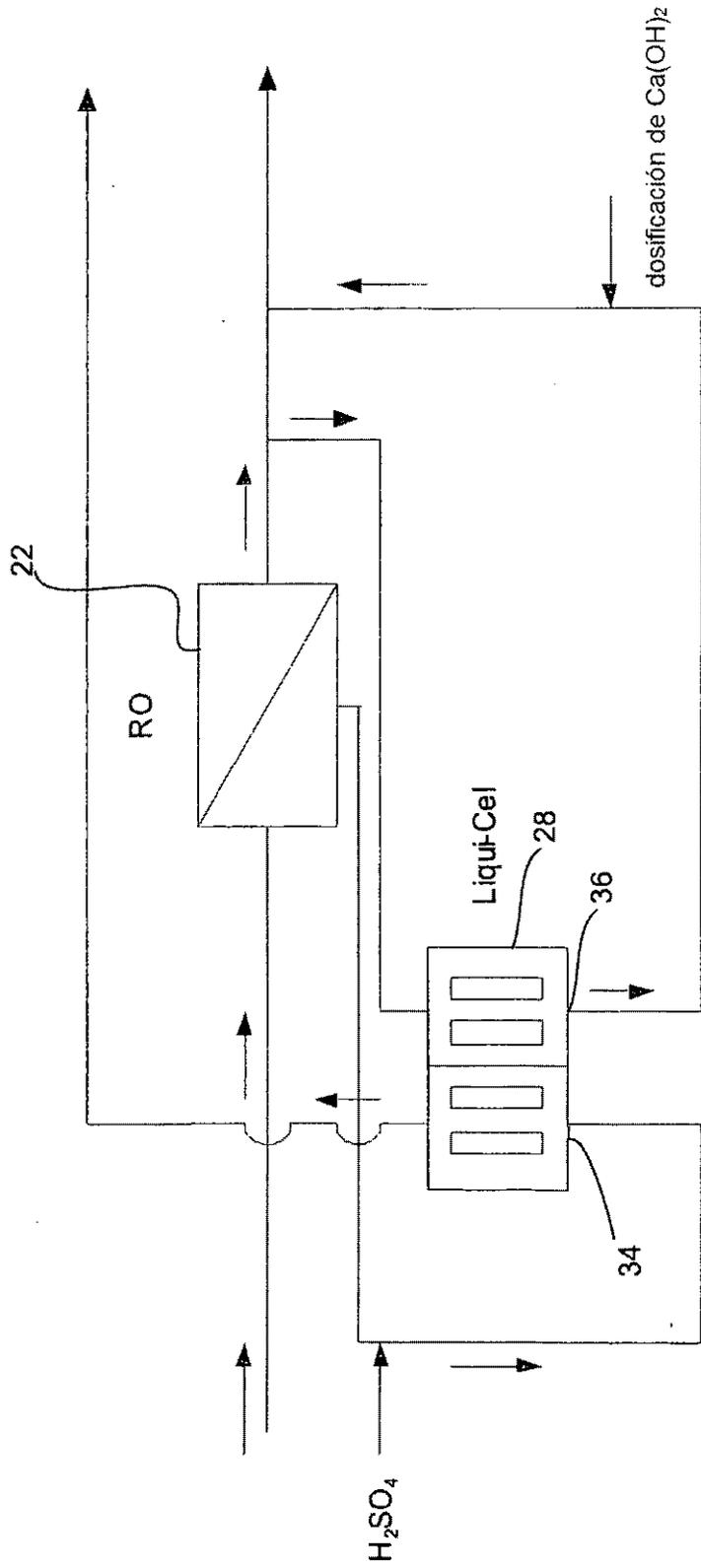


Fig. 9

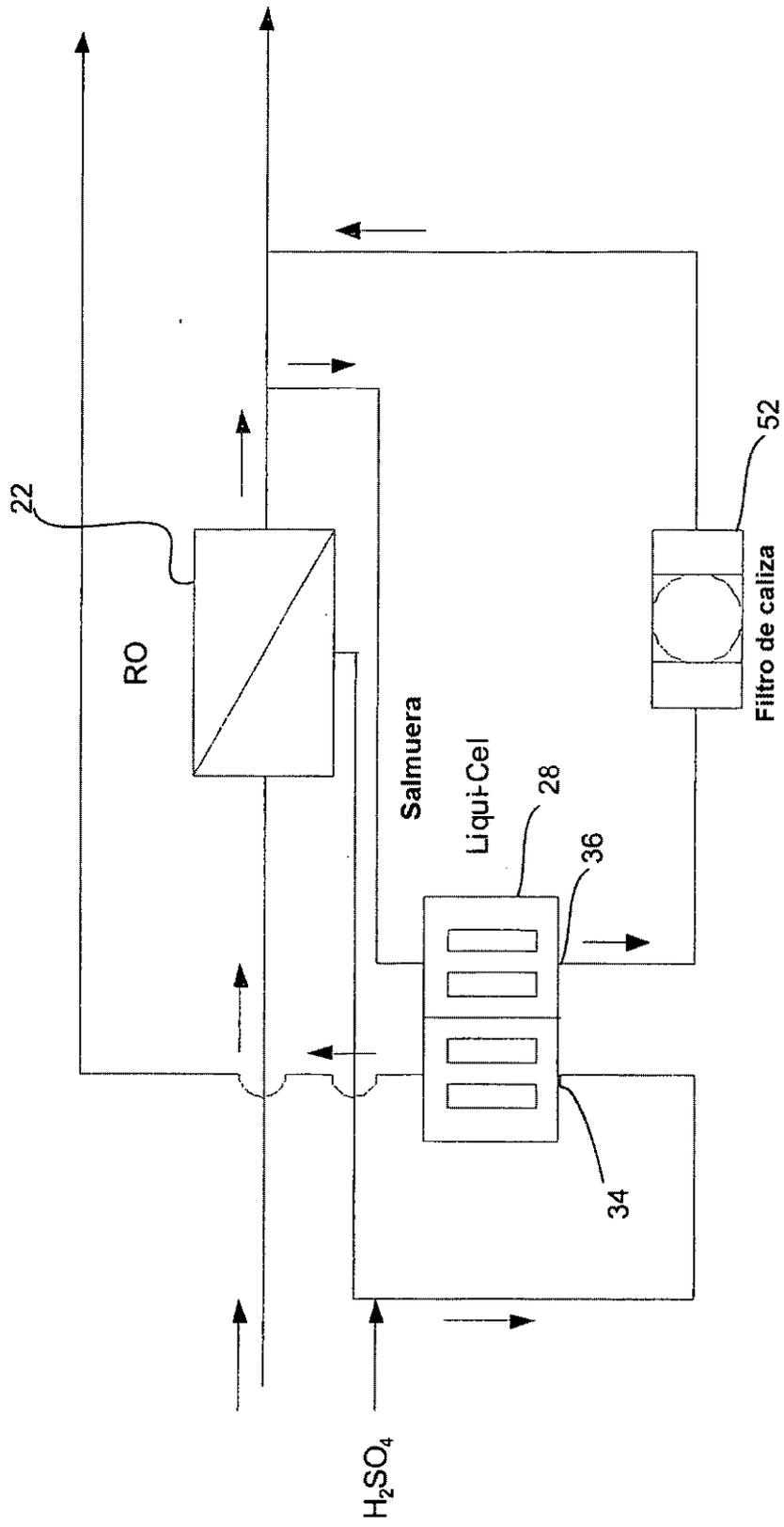


Fig. 10