

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 327**

51 Int. Cl.:

C02F 1/68 (2006.01)

C02F 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2008 E 08838304 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2209746**

54 Título: **Proceso de re-endurecimiento de agua y el sistema correspondiente**

30 Prioridad:

10.10.2007 US 960692 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.06.2015

73 Titular/es:

**I.D.E. TECHNOLOGIES LTD. (100.0%)
Hamatechet Street P.O. Box 5016 Hasharon
Industrial Park
60920 Kadima, IL**

72 Inventor/es:

**LIBERMAN, BORIS;
ILEVICKY-OZEL, MAYA;
EGOZY, YARON;
FAIGON, MIRIAM;
DVORNIKOV, VICTOR y
PINHAS, YOSEF**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 537 327 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

Proceso de re-endurecimiento de agua y el sistema correspondiente

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a los procesos de re-endurecimiento líquido, en particular de re-endurecimiento de agua.

10 Antecedentes de la invención

15 Del estado de la técnica se conocen procesos de re-endurecimiento de agua adaptados para la mejora de la calidad del agua mediante el aumento del nivel de pH de la misma y añadiendo a la misma sustancias específicas, tales como minerales (Ca, Mg, HCO₃). Un proceso de re-endurecimiento conocido incluye pasar el agua a través de un filtro de disolución de piedra caliza (CaCO₃) en presencia de CO₂ libre disuelto en el agua. La piedra caliza no se disuelve fácilmente en agua y sólo una pequeña cantidad de CaCO₃ disuelto está presente en un volumen dado de agua en un momento dado. Mientras el agua pasa a través de la piedra caliza, la piedra caliza disuelta reacciona químicamente con el agua y el CO₂ en una reacción representado por la siguiente ecuación:



Al comienzo de la reacción anterior, cuando todo el calcio disuelto está en su forma de CaCO₃ ninguna (aunque sea una muy pequeña) cantidad de CO₂ es capaz de desencadenar la reacción, y la reacción se llevará a cabo hasta que se alcance un estado de equilibrio donde no más CaCO₃ se transforme en Ca(HCO₃)₂ y vice versa. Este estado se caracteriza por una cierta cantidad de CO₂ aún presente en la solución en forma libre, correspondiente a la cantidad de Ca(HCO₃)₂ ya producida por la reacción. Este CO₂ se conoce normalmente como CO₂ de equilibrio. Si la cantidad de CO₂ libre supera la cantidad de CO₂ en equilibrio, la piedra caliza (CaCO₃) se transformara para convertirse en Ca(HCO₃)₂, es decir, la reacción funcionará hacia el lado derecho de la ecuación Este adicional CO₂ que es capaz de causar tal transformación se conoce normalmente como CO₂ agresivo.

30 Así, durante la reacción anterior, la cantidad del CO₂ agresivo tiende a disminuir mientras se produce HCO₃ de acuerdo con la ecuación anterior, mientras que la cantidad de CO₂ en equilibrio aumentará en consecuencia. Dado un tiempo ilimitado y una cantidad ilimitada de CaCO₃ para el proceso, esencialmente ningún CO₂ agresivo quedaría en el extremo del mismo, dejando sólo el CO₂ de equilibrio en una cantidad exactamente suficiente para equilibrar la cantidad de HCO₃ producido por la reacción, y prevenir que el Ca(HCO₃)₂ se transforme de nuevo en CaCO₃. En la práctica, sin embargo, el tiempo para el proceso es limitado de manera que el exceso de CO₂ restante en el extremo de la misma, comprende el CO₂ de equilibrio y el resto del CO₂ agresivo.

40 También se apreciará que el proceso tiene una eficiencia, es decir la capacidad para transformar CaCO₃ hasta Ca(HCO₃)₂, que cae en correspondencia a la disminución en la cantidad del CO₂ agresivo. Por lo tanto, la eficiencia del proceso de disolución disminuye en proporción directa al tiempo de contacto entre el agua con el CO₂ agresivo y la piedra caliza.

45 En los procesos de re-endurecimiento industriales conocidos, en su extremo, el exceso de CO₂ (en forma agresiva y de equilibrio) se retira del agua por un proceso adicional, que generalmente incluye la introducción de soda, por ejemplo, NaOH, para producir Na(HCO₃). Sin embargo, debido a lo costoso del NaOH requerido para disponer del exceso de CO₂, por lo general es deseable llevar a cabo el proceso de disolución de una manera tal que se eviten altos niveles de exceso de CO₂. Para este propósito, el tiempo de contacto entre el agua y la piedra caliza se incrementa tanto como sea económicamente razonable, para disminuir el nivel de exceso de CO₂ libre para ser eliminado al final del proceso, donde este exceso de CO₂ comprende una cantidad menor de CO₂ agresivo y una cantidad importante de CO₂ de equilibrio.

50 El tiempo de contacto es generalmente determinado por el volumen de piedra caliza, por la velocidad de flujo de agua con el CO₂ libre o el ácido. En la práctica, con el fin de producir grandes cantidades de agua tratada que requieren grandes cantidades de CO₂, evitando al mismo tiempo altos niveles de exceso de CO₂, es común aumentar el tiempo de contacto correspondientemente incrementando la cantidad de piedra caliza de acuerdo con las mayores cantidades de CO₂.

55 Por lo tanto, se suele buscar un compromiso en el proceso anteriormente descrito, el cual proporcionará un óptimo entre el costo de NaOH y el tamaño de las columnas (tiempo de contacto) de re-endurecimiento (piedra caliza) como se demuestra en las Figs. 1A a 1C de los dibujos. Con referencia a la línea D en estas figuras, la cantidad de exceso general de CO₂ a ser removido (designado B₁) con respecto a la cantidad inicial (designado A₁) se minimiza por el aumento del tiempo de

contacto. Esto permite la reducción de los costes de NaOH, sin embargo conlleva un aumento inadvertido en el coste de la columna.

Resumen de la invención

5

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la producción de agua re-endurecida, que incluye:

10

a) una etapa de infusión en la cual al menos el CO₂ se introduce en el agua para ser re-endurecida para producir una primera solución que contiene CO₂ libre de una concentración C₁;

15

b) una etapa de re-endurecimiento que incluye pasar dicha primera solución a través de un material de re-endurecimiento para realizar un proceso de disolución que tiene un tiempo de contacto t durante el cual en la que se disuelve dicho material de re-endurecimiento en dicha primera solución y se lleva a cabo una reacción química entre el material re-endurecedor disuelto y una parte de CO₂ que constituye el CO₂ agresivo, para producir una segunda solución de agua que contiene al menos los productos en disolución, el CO₂ agresivo de concentración reducida durante la etapa de re-endurecimiento a partir de la cual dicha aproximadamente C₁ hasta C_{2a}, y CO₂ de equilibrio de una concentración incrementada durante la etapa de re-endurecimiento desde aproximadamente cero hasta C_{2e}, en donde al menos se satisfacen una de las siguientes condiciones:

20

$$C_{2a} C_{2e} \text{ y } (C_{2a} + C_{2e}) < C_1;$$

$$C_2 \geq 0.25 C_1;$$

$$t \leq 15 \text{ min; y}$$

25

c) una etapa de separación que incluye la separación de dicha solución de un exceso de CO₂ libre constituido por el CO₂ agresivo de concentración C_{2a} y del CO₂ de equilibrio de concentración C_{2e}, y remoción de este en forma de gas, para producir dicha agua re-endurecida, el proceso además comprende una etapa de utilización en donde dicho CO₂ en gas formado en la etapa (c) es usado en dicha etapa de infusión (a).

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención se proporciona un aparato para la producción de agua re-endurecida, y para desempeñar el proceso anterior, y el aparato comprende:

30

(a) un absorbedor de dióxido de carbono en comunicación fluida con una primera entrada para recibir el agua permeada, una segunda entrada para recibir el dióxido de carbono y una tercera entrada para recibir el dióxido de carbono del desorbedor, un absorbedor que tiene una salida para la remoción de una primera solución que contiene CO₂ libre a una concentración C₁;

35

(b) al menos una columna de re-endurecimiento que comprende un cuerpo de columna que contiene un material de re-endurecimiento adaptado para participar en el proceso de disolución con la primera solución, el cuerpo de columna tiene una entrada adaptada para recibir la primera solución desde el absorbedor y una salida adaptada para remover la segunda solución que contiene los productos de disolución y conteniendo CO₂ libre a una concentración C₂ menor que C₁;

40

(c) Un desorbedor que contiene una entrada para recibir una segunda solución y separar de esta el exceso de CO₂ libre en forma de gas en la primera salida y proporcionando el agua re-endurecida en una segunda salida para su remoción; el aparato además comprende:

(d) Una línea de reciclado (R1) de CO₂ para pasar el exceso de CO₂ libre desde la primera salida del desorbedor hasta la tercera entrada del absorbedor.

45

El hecho de que el proceso de disolución se realiza durante un tiempo de contacto relativamente corto asegura que la eficiencia del proceso de disolución sea relativamente alta, aunque esto es a costa de una cantidad relativamente grande de CO₂ libre que queda en la segunda solución.

50

Sin embargo, debido al hecho de que el exceso de CO₂ libre en forma de gas se puede remover de dicha segunda solución de manera eficiente a un costo extremado, por ejemplo, usando un desgasificador, una cantidad relativamente grande de exceso de CO₂ el cual se obtiene como una consecuencia directa del tiempo de contacto acortado, no es de interés. Por lo tanto, la concentración C₂ = (C_{2a} C_{2e}) de exceso de CO₂ libre dentro de la segunda solución después de pasar a través de dicha etapa de re-endurecimiento puede ser tan alta como aproximadamente 60% de la concentración C₁ en la primera solución. En otras palabras, menos del 75% de C₁ puede ser usado para producir la segunda solución, es decir 1-C₂/C₁ ≤ 0.75 (75%).

55

El potencial de reducción rentable en el tiempo de contacto en comparación con la práctica común (**CP** denotado por la línea D en las figuras 1A a 1C), en relación con la cantidad de agua re-endurecida producida por el proceso, se puede obtener, por uno o más de los siguientes:

60

- a un caudal constante dado Q_{CP} , una relativamente pequeña columna de piedra caliza, es decir, su relativamente pequeño volumen V_{Inv} , se puede usar; en este caso el coste de la columna se reducirá mientras se mantiene la misma cantidad de agua re-endurecida;
- a un volumen dado V_{CP} , una velocidad de flujo relativamente alta Q_{Inv} , del agua en las etapas del proceso puede ser usada; en este caso una mayor cantidad de agua re-endurecida será producida sin aumentar el costo de la columna; y
- a un determinado volumen V_{CP} y caudal Q_{CP} , una mayor concentración inicial C_1 de CO_2 se puede usar; en este caso, un aumento de la cantidad de agua re-endurecida se producirá sin aumentar el costo de la columna.

En la etapa de infusión, el CO_2 puede ser proporcionado en el agua para ser re-endurecida a partir de una fuente externa, por ejemplo un tanque de almacenamiento de CO_2 .

Alternativamente, el CO_2 se puede obtener inicialmente como resultado de una reacción química, por ejemplo, ocurrida dentro de la columna de re-endurecimiento durante un proceso continuo de producción de agua re-endurecida. Un ejemplo de este proceso puede comprender la introducción de ácido sulfúrico H_2SO_4 en el agua para ser re-endurecida, en donde cuando pasa a través de dicha columna de re-endurecimiento, tienen lugar las siguientes reacciones químicas:



La reacción (2) es esencialmente rápida, en donde el CO_2 y el agua pueden ser producidos por la reacción (3) para formar dicha primera solución, durante el comienzo del paso del ácido con el agua a través del material para re-endurecimiento, el CO_2 producido por reacción de (3) tiene la concentración C_1 de la primera solución. El proceso de disolución de dicha primera solución descrito por la reacción (1) que envuelve dicho CO_2 además se lleva a cabo para formar la segunda solución.

También se apreciará que los productos, tales como $CaSO_4$, obtenidos durante las reacciones anteriores pueden simplemente pasar a la etapa de separación junto con la segunda solución. Estos productos permanecen dentro del agua re-endurecida, ya que su presencia en ella es a veces deseable.

Debería destacarse además que las reacciones anteriores no se limitan al uso de ácido sulfúrico (H_2SO_4), y pueden ser utilizadas una gran variedad de sustancias, por ejemplo, ácido clorhídrico (HCl), etc.

El proceso para producir el agua re-endurecida como se ha descrito anteriormente puede comprender además una etapa de utilización, incluyendo la utilización de dicho exceso de CO_2 , en un proceso útil. Tal proceso puede ser cualquier proceso que hace un uso económicamente eficiente del exceso del CO_2 . Esto puede ser por ejemplo la inyección de CO_2 en la fase de pretratamiento del proceso de desalinización o comercialización del CO_2 para un uso externo e invertir el beneficio obtenido en una operación necesaria, por ejemplo, la eliminación de los sedimentos de dicho material para re-endurecimiento, si se crea durante dicha etapa de separación.

Alternativamente, dicho proceso puede implicar directamente dicho CO_2 en forma de gas, por ejemplo, o para el uso de los mismos en la remoción de sedimentos de dicho material para re-endurecimiento, si es creado durante dicha etapa de separación.

Con referencia a las reacciones químicas descritas previamente (2) y (3) para la obtención de CO_2 , se debe entender que en el caso de CO_2 es reciclado para ser utilizado en la etapa de infusión durante todo el proceso de re-endurecimiento continuo, la etapa de infusión puede de hecho ser una etapa en dos fases. Durante una primera fase de la etapa de infusión, el CO_2 obtenido durante la etapa de separación se utiliza para producir una solución preliminar, siendo la concentración de CO_2 C_1' . Durante una segunda fase de la etapa de infusión, que tiene lugar durante el comienzo del paso de la solución preliminar a través del material para re-endurecimiento, un CO_2 adicional de concentración C_1'' es creado por la reacción (3) produciendo así la primera solución con una concentración total C_1 .

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un sistema adaptado para la realización de cualquiera de las etapas y las operaciones descritas anteriormente.

En una modalidad particular, dicho sistema puede comprender las fases de infusión, re-endurecimiento y de separación para realizar las etapas respectivas (a), (b) y (c) descritas anteriormente, y al menos una línea de reciclaje adaptada para suministrar dicho exceso de CO_2 libre a partir de la fase de separación a la fase de infusión.

Dichas fases de infusión y separación del sistema pueden ser de una construcción esencialmente similar, en donde dicho

5 sistema puede ser adaptado para alternar entre al menos dos modos de funcionamiento durante el cual se cambia el flujo de agua que será re-endurecida de tal manera que una fase funciona tal que la fase de infusión en un modo de operación opera como la fase de separación en el otro modo de operación y viceversa. Deberá apreciarse que dado que la etapa de separación del proceso de la presente invención puede causar incrustaciones dentro de la fase de separación debido a la eliminación de CO₂ a partir de dicha segunda solución en forma de gas, la alternancia entre las funciones de dicha fase de infusión y dicha fase de separación puede proporcionar una manera costo-efectiva, sencilla y rápida para la eliminación de la incrustación.

10 Dichas fases de infusión, re-endurecimiento y separación del sistema pueden constituir parte de una sola cámara que tiene diferentes secciones en comunicación fluida directa entre las mismas o pueden estar en forma de cámaras separadas de infusión, re-endurecimiento y separación, conectadas por tuberías adecuadas.

15 La cámara de infusión puede ser en forma de un absorbente de CO₂ adaptado para recibir el agua para ser re-endurecida y CO₂, y causa que dicho CO₂ sea infundido en el agua debido a que el CO₂ tiene una mayor presión parcial fuera del agua que dentro de esta.

20 Dicha cámara de re-endurecimiento puede estar en forma de una columna de re-endurecimiento, y dicho material de re-endurecimiento contenido en la misma puede ser, por ejemplo, piedra caliza (CaCO₃), dolomita CaMg(CO₃)₂, etc. Además, varias columnas re-endurecimiento se pueden usar dentro de un único sistema que tiene una cámara de infusión y una cámara de separación. Tal diseño puede permitir la circulación de una mayor cantidad total de agua dentro del sistema, y por consiguiente, recibir una mayor cantidad de agua re-endurecida al final del proceso.

25 Como se mencionó anteriormente, dicha cámara de separación puede estar en la forma de un desgasificador de CO₂. Este último también puede ser denominado como 'desorbedor', y puede comprender un área de transferencia de masa contenida dentro de una carcasa, proporcionando un ambiente circundante para la segunda solución a ser introducida en el mismo.

30 Dicha área de transferencia de masa puede ser en forma de placas de gran superficie, anillos de precipitación, etc. Dicho dispositivo de desorción (desorbedor) puede estar adaptado para recibir dicha segunda solución y separar dicho CO₂ libre (agresivo y de equilibrio) de ésta en forma de gas debido a que tal CO₂ tiene una presión parcial inferior en el ambiente circundante que en el interior de dicha segunda solución.

35 A fin de proporcionar la diferencia deseada de presión parcial entre la segunda solución y su ambiente circundante en el interior del dispositivo de desorción, el medio ambiente dentro de la carcasa del desgasificador se puede mantener en una condición de vacío, que causa que el CO₂ libre simplemente sea emitido al medio ambiente, siendo facilitada dicha emisión por la extensa área de transferencia de masa. Alternativamente, el vacío no tiene que ser necesariamente requerido, y el aire se puede recircular dentro de dicha carcasa debido a que el CO₂ tiene una presión parcial baja. La re-circulación de aire permite el mantenimiento de una baja presión parcial de CO₂ en el medio ambiente circundante para permitir dicha emisión.

40 Dicho sistema puede comprender además una disposición de línea de tubería que comprende:

- una primera línea de alimentación conectada a dicho absorbedor adaptado para proporcionar agua a la misma, y una segunda línea de alimentación conectada a dicho absorbedor de CO₂; estas líneas se pueden combinar en una línea común;
- una primera línea de suministro que conecta dicho absorbedor con dicha columna de re-endurecimiento y adaptado para suministrar dicha primera solución a la misma, y una segunda línea de suministro que conecta dicha columna de re-endurecimiento con dicho 'desorbedor' y adaptado para suministrar dicha segunda solución a la misma;
- Una línea de productos conectada a dicho 'desorbedor' adaptada para eliminar el agua re-endurecida de la misma y
- una bomba asociada con dicha línea de reciclaje adyacente al lado del absorbedor, adaptado para transferir dicho CO₂ libre a través de dicha línea de reciclaje a dicho absorbedor.

50 El sistema puede comprender además una disposición de alternancia adaptada para permitir la alternancia entre el absorbedor y 'desorbedor' por cambio en el flujo de una manera esencialmente continua

55 Como se ha descrito anteriormente, el proceso de acuerdo de la presente invención puede tender a causar incrustaciones dentro de la fase de separación. En particular, el CaCO₃ formado a partir de Ca(HCO₃)₂ debido a la eliminación de CO₂ a partir de dicha segunda solución tiende a acumularse en el área de transferencia de masa del desgasificador. Por ejemplo, en el caso de los anillos de precipitación, un uso prolongado del desgasificador puede causar que los anillos corredizos se obstruyan totalmente con CaCO₃, haciendo que el desgasificador se inactive. Por lo tanto, cuando se requiere un proceso de limpieza para eliminar las incrustaciones desde el desgasificador, puede ser realizada mediante el uso alternativo del absorbedor y 'desorbedor' como se describe anteriormente.

Breve descripción de los dibujos

Con el objetivo de entender la invención y para ver cómo se puede llevar a cabo en la práctica, se describirán ahora las modalidades, a modo sólo de ejemplos no limitantes, con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

Las **Figs. 1A a 1C** son diagramas que ilustran diferentes parámetros de un proceso convencional de producción de agua re-endurecida;

Las **Figs. 2A a 2C** son diagramas que ilustran diferentes parámetros de un proceso de producción de agua re-endurecida de acuerdo con una modalidad de la presente invención;

La **Fig. 3** es un diagrama que representa la concentración (%) de HCO_3 como dependiente del pH del agua re-endurecida;

Las **Figs. 4A a 4C** ilustran un sistema de re-endurecimiento de acuerdo con un número de modalidades de la presente invención;

La **Fig. 5** es un sistema de re-endurecimiento de acuerdo con una modalidad adicional de la presente invención;

La **Fig. 6** es una ilustración esquemática de una modalidad adicional del sistema de acuerdo con la presente invención, que permite la alternancia entre el absorbedor y desorbedor y

La **Fig. 7** es una tabla que indica ejemplos de valores de parámetros del sistema y las concentraciones correspondientes de CO_2 y HCO_3 , en un sistema de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada de las modalidades

La Fig. 4A muestra, un sistema de re-endurecimiento básico generalmente designada como **1**, que comprende tres cámaras de proceso: un absorbente de CO_2 **10**, una columna de re-endurecimiento **20** y un desorbedor **30**.

El absorbente de CO_2 **10** comprende una carcasa **12** formada con una primera entrada **14** adaptada para recibir el agua permeada W_{Per} a través de una primera línea de suministro S_1 , una segunda entrada **16a** adaptada para recibir CO_2 a través de una segunda línea de suministro S_2 , y una tercera entrada **16b**, también adaptada para recibir el CO_2 desde el desorbedor **30** como se explicará en detalle más adelante. Una primera solución L_1 de CO_2 disuelto en el agua W_{Per} , está adaptada para ser formada dentro de la carcasa **12**. La carcasa **12** está formada además con una salida **18** adaptada para la eliminación de la primera solución L_1 del mismo a través de una tercera línea de suministro S_3 . Con referencia a la Fig. 2A, la primera solución L_1 tiene una concentración C_1 de CO_2 libre.

El absorbedor **10** puede comprender una placa de agua **13** y una zona de transferencia de masa, por ejemplo, una serie de anillos corredizos **15**.

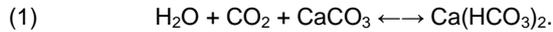
La columna de re-endurecimiento **20** comprende un cuerpo de columna **22** que contiene un material de re-endurecimiento, por ejemplo, piedra caliza CaCO_3 **24** en el mismo adaptado para acoplarse en un proceso de disolución con la primera solución de L_1 suministrada al mismo. El cuerpo **22** está formado con una entrada **26** adaptada para recibir la primera solución L_1 desde el absorbedor **10** a través de la línea de suministro S_3 , y una salida **28** adaptada para la eliminación de una segunda solución L_2 que contiene productos de disolución y una menor concentración C_2 de CO_2 del mismo a través de una cuarta línea de suministro S_4 .

El desorbedor **30** tiene una carcasa **32** adaptada para recibir la segunda solución L_2 a través de una entrada **34** de la misma, y separar del mismo el exceso de CO_2 libre en forma de gas en una segunda salida **36b** de la misma, para proporcionar agua re-endurecida en una primera salida **36a** de la misma. El exceso de CO_2 libre está adaptado para ser pasado en una línea de reciclaje de CO_2 R_1 mediante una bomba **38**, y el agua re-endurecida, es decir, el producto W_{Po} , está adaptado para ser retirado del dispositivo de desorción (desorbedor) **30a** a través de la salida **36b** y la línea de producto P_1 .

El dispositivo de desorción (desorbedor) puede ser de cualquier construcción convencional. Por ejemplo, similar al absorbedor **10**, este puede comprender una placa de agua **13** y el conjunto de anillos corredizos **15**.

En funcionamiento, el agua permeada W_{Per} se introduce en el absorbedor **10a** a través de la línea de suministro S_1 y la entrada **14** y el CO_2 se introduce en el absorbedor **10** a través de una línea de suministro S_2 y la entrada **16a** a una presión P_{in} . Dentro del absorbedor **10**, debido a que el gas CO_2 tiene una presión parcial más alta que cualquier CO_2 presente en el agua W_{Per} , el CO_2 se disuelve en el agua para formar una primera solución L_1 . La solución L_1 tiene una alta concentración C_1 de CO_2 y un bajo valor de pH pH_1 (Se muestra la Fig. 3) y se remueve del absorbedor **10** a través de una salida **18** a una línea de suministro S_3 .

La línea de suministro **S₃** transporta la primera solución **L₁** a la columna de re-endurecimiento **20**, en donde la primera solución **L₁** se pasa a través de piedra caliza (CaCO₃) causando un proceso de disolución en el que tiene lugar la reacción química siguiente (o una reacción similar que implica un ácido):



Dado que, al comienzo del proceso, la piedra caliza esta sólo en su forma CaCO₃, todo el CO₂ dentro de la solución **L₁** puede desencadenar la reacción hacia la producción de Ca(HCO₃)₂, y por lo tanto se considera que es agresivo, como puede verse a partir de la Fig. 2A, donde todo el CO₂ en esta fase se designa como **A₁**.

Después de un tiempo de contacto **t** determinado de acuerdo con el volumen **V** de piedra caliza en la columna de re-endurecimiento **20**, y el caudal **Q** del sistema **1**, el proceso de disolución genera una segunda solución **L₂** que tiene una concentración inferior **C₂** de CO₂ y un mayor nivel de **pH₂** (que se muestra en la Fig. 3). La concentración **C₂** de CO₂ en la segunda solución **L₂** es una combinación de la concentración **C_{2e}** de equilibrio CO₂ y la concentración **C_{2a}** remanente del CO₂ agresivo, como se puede observar en la Fig. 2A. También cabe destacar que **C_{2a} ≥ C_{2e}** y **C₂ < C₁**. La segunda solución **L₂** se retira entonces de la columna de re-endurecimiento **20** a través de una salida **28** y la línea de suministro **S₄** para ser introducida en el desorbedor **30** a través de la entrada **34**.

Dentro del dispositivo de desorción (desorbedor) **30**, un ambiente de vacío permite la separación del exceso de CO₂ libre disuelto (agresivo y equilibrio, designado **B₂** en la Fig. 2A) a partir de la segunda solución **L₂**, debido a que el vacío tiene una presión parcial de CO₂ menor que el CO₂ en la segunda solución **L₂**. La segunda solución **L₂** se pulveriza sobre los anillos corredizos **15** que proporcionan una mayor área de superficie, y por consiguiente una mejor eliminación del exceso de CO₂ libre. La eliminación del CO₂, a su vez, eleva el porcentaje de concentración de HCO₃, y por consiguiente aumenta el pH a un nivel aún más alto **pH₃** (que se muestra la Fig. 3). Debe ser mencionado, con referencia a la Fig. 2B, que el uso de un dispositivo de desorción (desorbedor) **30** es una forma efectiva extremadamente rentable de eliminar el exceso de CO₂ libre.

Retornando a la Fig. 3, se muestra el proceso de re-endurecimiento se puede observar en un diagrama de concentración (%) HCO₃ vs. pH del agua. Durante el tiempo de contacto **t** de la primera solución **L₁** con la piedra caliza **24**, aumenta la concentración de HCO₃ debido a su creación durante la reacción química (1) - el nivel de HCO₃ se denota por la curva **C** en el diagrama. Cuando se remueve de la columna de re-endurecimiento **20** y se traslada al desorbedor **30**, el CO₂ se remueve de la segunda solución **L₂**, haciendo que el porcentaje de concentración de HCO₃ aumente.

La remoción del CO₂ de la segunda solución **L₂** también hace que la reacción (1) opere en la dirección izquierda, es decir el Ca(HCO₃)₂ se transforma de nuevo en CaCO₃. El CaCO₃ forma un sedimento en los anillos corredizos **15**, y después de un tiempo, los anillos corredizos **15** pueden obstruirse totalmente con CaCO₃, haciendo que el dispositivo de desorción (desorber) **30** se inactive. Por lo tanto, se requiere un proceso de remoción de incrustación para limpiar el desorbedor **30**. Uno de tales procesos de remoción de incrustaciones será descrito en detalle más adelante.

Después de la separación, el exceso de CO₂ libre se remueve en forma de gas desde el dispositivo de desorción (desorbedor) **30** a través de una salida **36b** a una presión **P_{final} < P_{in}**. Una bomba **38** eleva la presión de nuevo a la original **P_{in}**, y devuelve el exceso de CO₂ libre a través de la línea de reciclaje de CO₂ **R₁**, de nuevo el absorbedor **10** a través de la entrada **16b** como CO₂ adicional.

Los niveles de exceso de CO₂ libre pueden ser muy altos ya que cualquier exceso de CO₂ libre se recicla de nuevo al absorbedor **10**. La realización de la fase de re-endurecimiento en un ambiente de alta saturación de CO₂ permite elevar la eficiencia de todo el proceso mediante la reducción del tiempo de contacto entre la solución **L₁** y la piedra caliza. La reducción del tiempo de contacto permite el uso de columnas más pequeñas **20**, lo que reduce sustancialmente el coste de los mismos. Sin embargo, se apreciará que el coste de la circulación de CO₂ puede parecer ser un factor limitante para la cantidad de CO₂ dentro del sistema.

Con referencia a la Fig. 7, la tabla muestra los posibles valores para varios parámetros del sistema **1** y los valores consecuentes para la concentración de CO₂ y HCO₃. Como se observa en la tabla anterior, la concentración **C₂** puede ser muy alta con respecto a la **C₁**, que varía de aproximadamente 0.3C₁ para el caso_1 hasta aproximadamente 0.6C₁ para el caso_3. Además, la concentración **C_{2a}** puede ser notablemente alta con respecto a la concentración **C_{2e}**, siendo en todos los ejemplos presentados más bajo que el doble de la concentración de **C_{2e}**, es decir, **C_{2a} > 2 C_{2e}**.

Además, el valor intermedio de pH, es decir, el valor de **pH₂** de la segunda solución a la salida de la columna de re-endurecimiento **20**, es tan bajo como 6.3. Esto demuestra aún más la intensidad del proceso de disolución.

Las mediciones de las concentraciones de CO₂ se pueden realizar por métodos conocidos *per se*, por ejemplo como se describe en: 'Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater' por Arnold E. Greenberg (Editor) ISBN: 0875532357:

- 5
- Ca⁺² - iones de calcio medido por métodos estándar; gm/litro;
 - HCO₃⁻ - iones bicarbonato medidos por métodos estándar; gm/litro;
 - pH - una medida de la acidez o alcalinidad de una solución;
 - CO₂^{libre} - el gas dióxido de carbono disuelto en el agua se puede medir por métodos estándar como CO₂ disuelto en agua;
 - CO₂^{eq} - El dióxido de carbono (equilibrio) gas disuelto en agua;
- 10
- CO₂^{ag} - El dióxido de carbono (agresivo) gas disuelto en agua;
 - K_s¹⁻ - Constante del producto de solubilidad de dilución infinita termodinámica para CaCO₃;
 - K₁¹⁻ - Constante de disociación primaria para H₂CO₃;
 - K₂¹⁻ - Constante de disociación secundaria para H₂CO₃;
- 15
- Los cálculos de las concentraciones se pueden obtener a partir de ecuaciones sobre la base de mediciones estándar como sigue:

(G) - CO₂^{libre} = (10^{-pH} x (HCO₃⁻))/(K₁¹) [gm/litro] basado en iones medidos por métodos estándar pH e iones bicarbonato (HCO₃⁻);

20

(K) - CO₂^{eq} = (K₂¹ x (HCO₃⁻) x (Ca⁺²))/(K₁¹ x K_s¹) [gm/litro] basado en medidas mediante Métodos Standar (HCO₃⁻) y (Ca⁺²);

(M) - CO₂^{ag} = CO₂^{libre} - CO₂^{eq} [gm/litro];

25

Volviendo a la Fig. 4B, se muestra una variación en el ejemplo anterior del sistema en la cual el sistema **1'** sirve como una primera fase de un sistema de re-endurecimiento de dos fases **100** (no mostrado), y está adaptada para trabajar en conjunto con el sistema descrito anteriormente **1**. El absorbedor **10** comprende además una salida adicional **11**, una bomba **17** y una línea de alimentación adicional **S₂'**, la cual está adaptada para ser eventualmente acoplada a la línea **S₂** del sistema **1**.

30

El sistema **1'** funciona de la misma manera como se describió anteriormente con respecto al sistema **1**, sin embargo el CO₂ se introduce en el absorbedor **10** a una presión inferior **P_m**, por ejemplo, 250 mm Hg, y la bomba **38** está adaptada para elevar el presión del exceso de CO₂ libre reciclado solo hasta 250mm Hg. A través de la línea de reciclaje **R₁** el CO₂ se recicla de nuevo al absorbedor **10**. Desde el absorbedor **10**, el exceso de CO₂ puede ser removido por la salida **11** y la bomba **17**, a **P_m** ≈ de 760 mm Hg.

35

Regresando a la Fig. 4C, se muestra otro ejemplo de un sistema **1''** que comprende un desorbedor no al vacío **30''**. El absorbedor **10** está formado con una salida adicional **11** y el desorbedor **30''** se forma con una entrada adicional **31**. Además, una segunda línea de reciclaje **R₂** está conectada entre la entrada **31** y la salida **11**. En funcionamiento, el dispositivo de desorción (desorbedor) **30''** funciona mediante la circulación de aire a su través y en donde el aire y CO₂ se remocionan del desorbedor **30''**, el aire que se separa en el absorbedor **10** para ser redirigido a través de **R₂** de regreso al desorbedor **30''**.

40

La Fig. 5 se refiere a otra variación del diseño en el que el sistema **1'''** comprende un absorbente **10**, un desorbedor **30**, y una pluralidad de columnas de re-endurecimiento, la primera, intermedia y última siendo designadas como **20_F**, **20_I** y **20_L** respectivamente. El agua de permeado **W_{Per}** se proporciona en el absorbedor **10** a través de la línea de suministro **S₁**, que se ramifica de la línea principal de productos **P_{1a}**. Como en los ejemplos anteriores, una primera solución **L₁** se remueve del absorbedor **10** y se introduce en la línea **S₃**. La línea de suministro **S₃** se ramifica desde las las columnas re-endurecimiento **20_F**, **20_I**, **20_L**. Cada columna de re-endurecimiento **20** está provista de una línea de suministro **S_{4F}**, **S_{4I}** y **S_{4L}** para la remoción de la segunda solución **L₂** de la misma. El resto del sistema **1'''** opera esencialmente de la misma manera como se describe previamente con respecto a los sistemas anteriores.

50

Volviendo a la Fig. 6, y con referencia al proceso de remoción de incrustaciones de los anillos de precipitación, como se mencionó anteriormente, se muestra una modalidad de un sistema **100** el cual permite una forma sencilla y rentable de remoción de incrustaciones. En este caso, el sistema **100** comprende un absorbedor **110** y un desorbedor **130** que son esencialmente similares constructivamente, un conjunto de columnas de re-endurecimiento **120a** a **120d** y una red de tuberías generalmente designada **PN** adaptado para cambiar el flujo a fin de alternar entre un primer modo de operación en el que operan como se describió previamente en el cual el absorbedor **110** y el desorbedor **130** operan como se describió previamente, y un segundo modo de funcionamiento en el que el dispositivo de desorción (desorbedor) **130** opera como el absorbedor **110** y vice versa.

55

La red de tuberías **PN** comprende:

60

- una línea de suministro S_1 , y un circuito de suministro S_{100} conectados a dos líneas de suministro S_{110} , S_{130} adaptados para proporcionar agua de permeado al absorbedor **110** y al desorbedor **130** respectivamente;
- Dos líneas de suministro S_{11} y S_{13} adaptados para proporcionar CO_2 en el absorbedor **110** y al desorbedor **130** respectivamente;
- 5 • Un conjunto de líneas de suministro S_{212} , S_{232} , and S_{120} adaptado para proporcionar la primera solución L_1 a las columnas de re-endurecimiento **120**;
- dos líneas de suministro S_{122} y S_{124} adaptadas para la eliminación de la segunda solución L_2 de las columnas de re-endurecimiento **120**;
- 10 • Dos líneas de productos P_{110} y P_{130} adaptadas para remover el agua re-endurecida (producto) del sistema **100**;
- Dos líneas de doble propósito S_{210} y S_{230} adaptadas para proporcionar alternativamente la primera solución L_1 a las líneas S_{212} y S_{232} agua producto W_{Pro} a las líneas de productos P_{110} y P_{130} respectivamente; y
- Un conjunto de válvulas designadas como X_1 a X_8 adaptadas para regular el flujo dentro de la red de tuberías **PN**.

15 En el primer modo de funcionamiento, las válvulas X_2 , X_4 , X_5 y X_8 están cerradas. Por lo tanto, el agua de permeado W_{Per} que entra a la red de tuberías a través de la línea de suministro S_1 se transfiere desde el circuito de suministro S_{100} al absorbedor **110** a través de la línea S_{110} y la entrada **114**.

20 El absorbedor **110** recibe también CO_2 desde una fuente exterior a través de la línea de suministro S_{11} y produce la primera solución L_1 la cual es removida del absorbedor **110** por la salida **118** hacia la línea de suministro S_{210} . Dado que la válvula X_5 está cerrada, la primera solución L_1 es transportada a la línea de suministro S_{212} , y desde allí, a través de la línea de suministro S_{120} hacia las columnas de re-endurecimiento **120a-120d**.

25 Dentro de las columnas de re-endurecimiento **120** se lleva a cabo un proceso de disolución, y la producción de una segunda solución L_2 que se entrega a través de las líneas de suministro S_{122} y S_{124} de regreso al circuito de suministro S_{100} . Con las válvulas X_2 and X_4 estando cerradas, la segunda solución L_2 se entrega en el dispositivo de desorción (desorbedor) **130** donde el exceso de CO_2 libre se separa de la segunda solución L_2 para producir el agua re-endurecida (producto) W_{Pro} y el CO_2 libre en forma de gas. El agua producto W_{Pro} se transfiere a la línea de productos P_{130} y el CO_2 en forma de gas es transportado a través de la bomba **139** y la línea de reciclaje R_{130} de regreso al absorbedor **110** donde se introduce en él a través de la entrada **116b**.

30 Durante todo este modo de operación, las líneas R_{110} y S_{232} están desactivadas.

35 Cuando el sistema **100** se conmuta al segundo modo de funcionamiento, las válvulas X_1 , X_3 , X_6 and X_7 se cierran primero, y luego se abren las válvulas respectivas X_2 , X_4 , X_5 and X_8 . En este modo de operación, el agua de permeado W_{Per} desde el circuito de suministro S_{100} entra en el desorbedor **130** a través de la línea S_{130} y no en el absorbedor **110**, y todo el proceso se repite, funcionando ahora el absorbedor **110** como desorbedor. Sin embargo, en este modo de operación, las líneas R_{110} y S_{232} están activas mientras las líneas R_{130} y S_{212} están desactivadas.

40 Durante la alternancia, cuando la función del desorbedor **130** se cambia a la del absorbedor **110**, las incrustaciones, es decir, el $CaCO_3$ precipitado sobre los anillos corredizos tiende a ser removido debido a su lavado desde esta primera solución L_1 y debido a la reacción (1) que tiene lugar en el lado derecho de la ecuación, la transformación del $CaCO_3$ de nuevo en $Ca(HCO_3)$. Esta alternancia se puede realizar, por ejemplo, cada 24 horas.

45 Los expertos en la técnica a la que pertenece esta invención apreciarán fácilmente que numerosos cambios, variaciones y modificaciones se pueden hacer sin apartarse del alcance de la invención, como se define por las reivindicaciones adjuntas, *mutatis mutandis*.

Reivindicaciones

1. Un proceso para la producción de agua re-endurecida que incluye:

- 5 a) una etapa de infusión en la cual al menos el CO₂ se introduce en el agua para ser re endurecida, para producir una primera solución que contiene CO₂ libre de una concentración C₁;
- 10 b) una etapa de re-endurecimiento que incluye pasar dicha primera solución a través de un material de re-endurecimiento para llevar a cabo un proceso de disolución que tiene un tiempo de contacto t durante el cual dicho material de re-endurecimiento se disuelve en dicha primera solución y tiene lugar una reacción química entre el material disuelto y una parte del CO₂ que constituye el CO₂ agresivo, para producir una segunda solución durante la etapa de re-endurecimiento de alrededor de dicha C₁ hasta C_{2a}, y un CO₂ de equilibrio de una concentración aumentada durante la etapa de re- endurecimiento desde aproximadamente cero hasta C_{2e};
- 15 c) una etapa de separación que incluye la separación de dicha segunda solución de un exceso de CO₂ libre constituido por el CO₂ agresivo de concentración C_{2a} y el CO₂ de equilibrio de concentración C_{2e} y la remoción de este en forma de gas, para producir dicha agua re-endurecida en donde la etapa (b) se lleva a cabo de modo que se cumple al menos una de las siguientes condiciones:
- 20 - C_{2a} ≥ C_{2e} y (C_{2a} + C_{2e}) < C₁;
- C₂ ≥ 0.25C₁; en donde C₂=C_{2a}+C_{2e}
- t ≤ 15 mins
- el proceso comprende además una etapa de utilización en donde dicho CO₂ gaseoso formado en la etapa (c) es usado en dicha etapa de infusión (a).

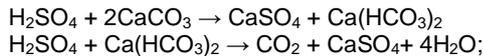
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho exceso de CO₂ libre se remueve en forma de gas usando un desgasificador.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde al menos uno de los siguientes se lleva a cabo durante la etapa (a):

- 30 - el CO₂ se proporciona en dicha agua para ser re-endurecida desde un tanque de almacenamiento de CO₂; y
- el CO₂ se obtiene como resultado de una reacción química que ocurre durante una etapa de re-endurecimiento precedente, en un proceso continuo de producción de agua re-endurecida.

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en donde dicho proceso comprende al menos uno de los siguientes:

- 35 - introducción de ácido sulfúrico(H₂SO₄) en el agua para ser re-endurecida para causar las siguientes reacciones químicas:



- 40 e - introducción de ácido clórico (HCl) en el agua para ser re-endurecida

5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la etapa de utilización incluye la remoción de cualquier sedimento de dicho material de re-endurecimiento si se ha creado durante dicha etapa de separación.

6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho proceso está adaptado para alternar entre al menos dos modos de funcionamiento durante el cual el flujo de agua a ser re- endurecida se cambia de tal manera que una fase que funciona como la fase de infusión en un modo de operación opera como la fase de separación en el otro modo de operación y vice versa

7. Un aparato (1) para la producción de agua re-endurecida para llevar a cabo el proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes; el aparato comprende:

- 55 (a) un absorbedor de dióxido de carbono (10) en comunicación fluida con una primera entrada (14) para recibir el agua de permeado, una segunda entrada (16a) para recibir el dióxido de carbono y una tercera entrada (16b) para recibir el dióxido de carbono del desorbedor (30), el absorbedor tiene una salida (18) para la remoción de la primera solución que contiene CO₂ libre a una concentración C₁;

- 5
- (b) al menos una columna de re-endurecimiento (20) que comprende un cuerpo de columna (22) que contiene un material de re-endurecimiento (24) adaptado para participar en el proceso de disolución con la primera solución, el cuerpo de columna tiene una entrada (26) adaptada para recibir la primera solución del absorbedor (10) y una salida (28) adaptada para la remoción de la segunda solución que contiene los productos de disolución y contiene CO₂ libre a una concentración C₂ menor que C₁;
- (c) un desorbedor (30) que tiene una entrada (34) para recibir la segunda solución (20,28) y separarla de este, una primera salida 36(b) para remover el exceso de CO₂ libre en forma de gas y proporcionando por tanto agua re-endurecida a una segunda salida (36a) para su remoción; el aparato además comprende:
- 10 (d) una línea de reciclado de CO₂ (R1) para pasar el exceso de CO₂ libre desde la primera salida (36b) del desorbedor (30) hacia la tercera entrada(16b) del absorbedor (10).
8. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 7, en donde dicho material de re-endurecimiento (24) es al menos uno de los siguientes:
- 15 - caliza (CaCO₃); y
- dolomita CaMg(CO₃)₂.
9. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 7, en donde dicho desorbedor (30) es un área de transferencia de masa opcionalmente constituida por anillos corredizos (15) contenidos dentro de una carcasa (32).
- 20 10. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 7 o 9, en donde el funcionamiento de dicho absorbedor se basa en al menos uno de los siguiente:
- vacío; y
- circulación de aire u otro gas el cual tiene una baja solubilidad en agua.
- 25 11. Un aparato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en donde dicho aparato comprende además una disposición de línea de tubería (PN) que comprende:
- 30 ▪ una primera línea de alimentación conectada a dicho absorbedor (10) adaptada para proporcionar agua a la misma, y una segunda línea de alimentación conectada a dicho absorbedor adaptada para proporcionar CO₂ al mismo; estas líneas se pueden combinar en una línea común;
- 35 ▪ una primera línea de suministros que conecta a dicho absorbedor (10) con dicha columna de re-endurecimiento (20) y adaptada para suministrar dicha primera solución a la misma, y una segunda línea de alimentación que conecta dicha columna de re-endurecimiento con dicho 'desorbedor' (30) y adaptada para suministrar dicha segunda solución al mismo;
- 40 ▪ una línea de producto conectada a dicho desorbedor adaptado para remoción del agua re-endurecida del mismo y
- una bomba (38) asociada a dicha línea de reciclaje (R1) adyacente al absorbedor, adaptada para transferir dicho CO₂ libre a través de dicha línea de reciclaje a dicho absorbedor.
12. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 11, en donde dicho aparato comprende además una disposición de alternancia adaptada para permitir la alternancia entre el absorbedor (10) y 'desorbedor' (30) por el cambio de la trayectoria de flujo del agua para ser re-endurecida.
- 45

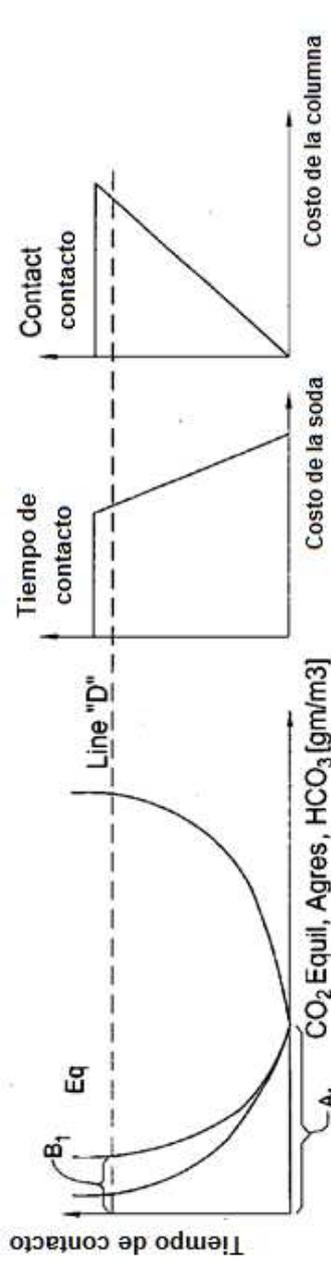


FIG. 1A (Arte anterior) **FIG. 1B (Arte anterior)**

FIG. 1C (Arte anterior)

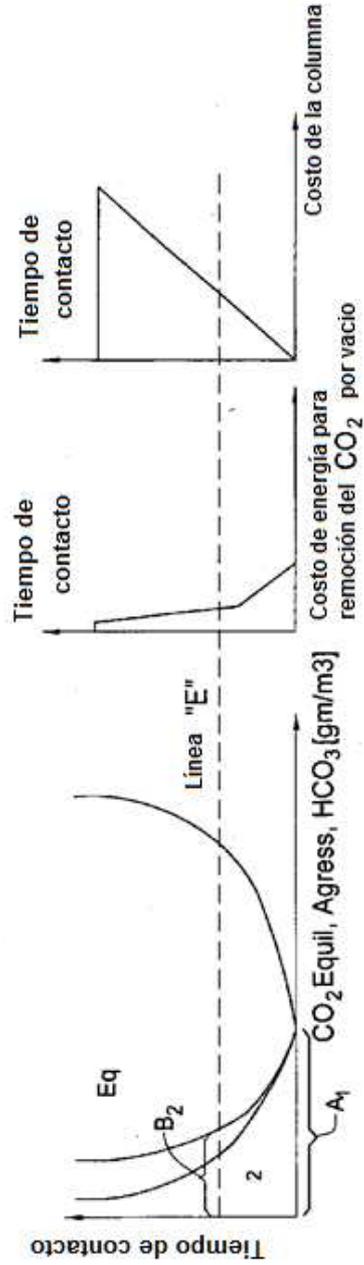


FIG. 2A

FIG. 2B

FIG. 2C

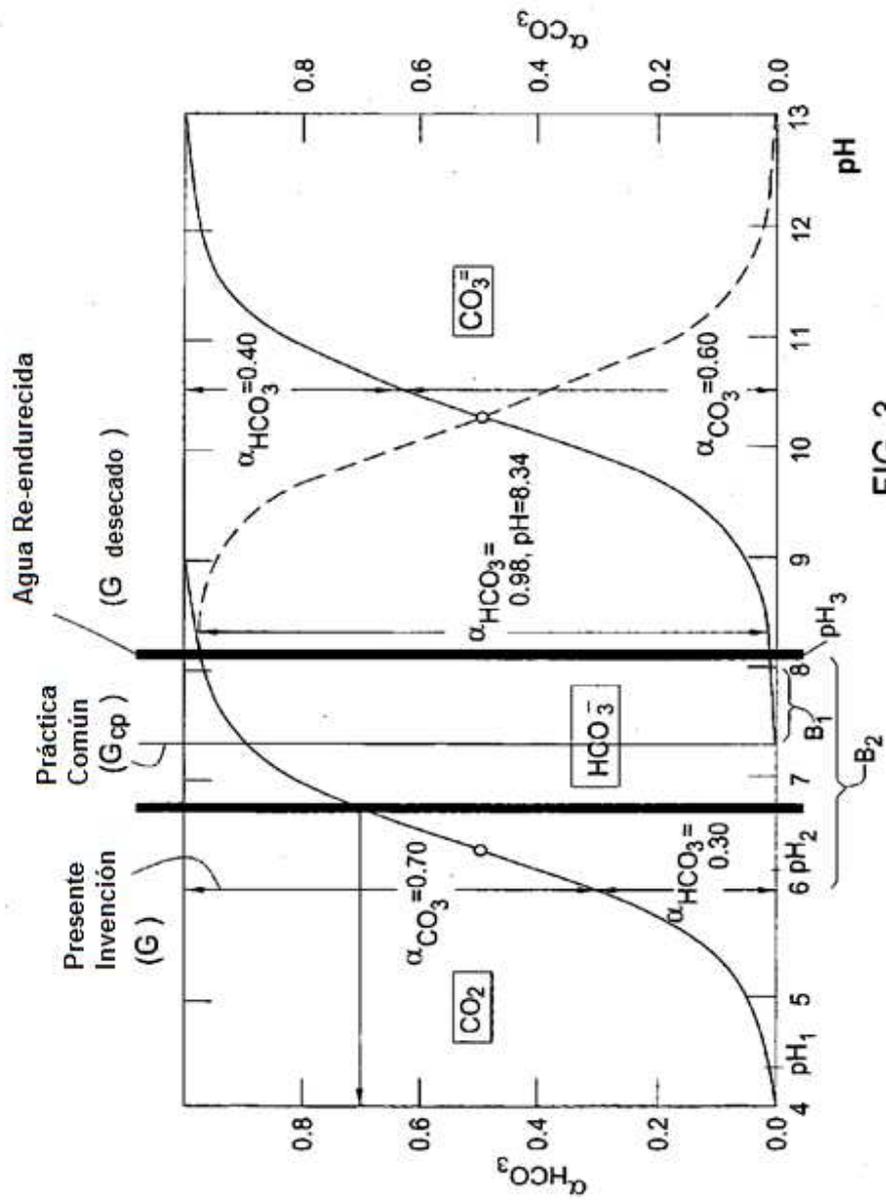


FIG. 3

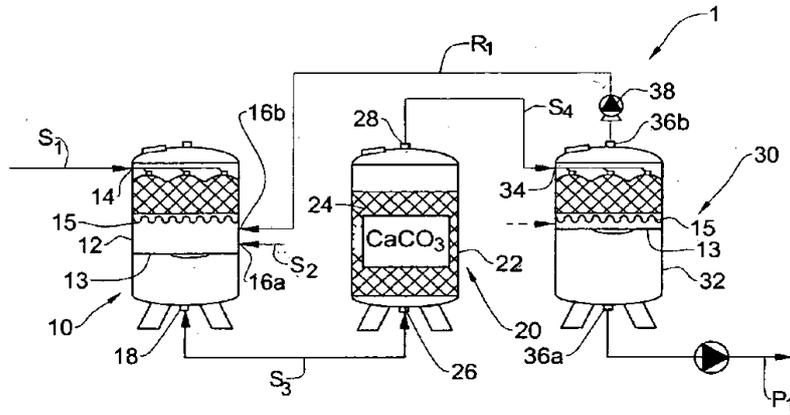


FIG. 4A

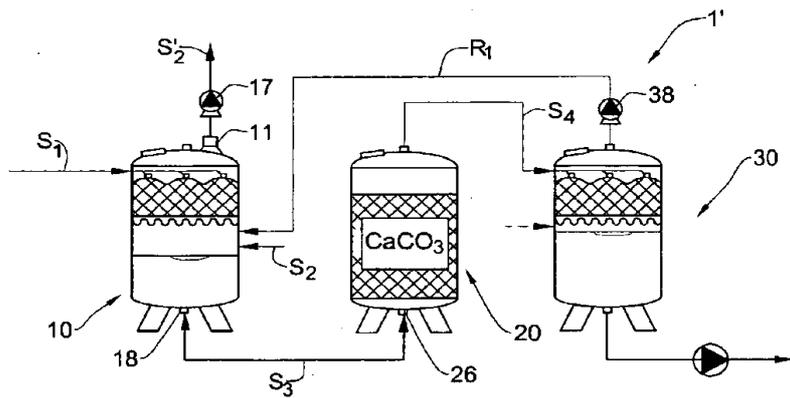


FIG. 4B

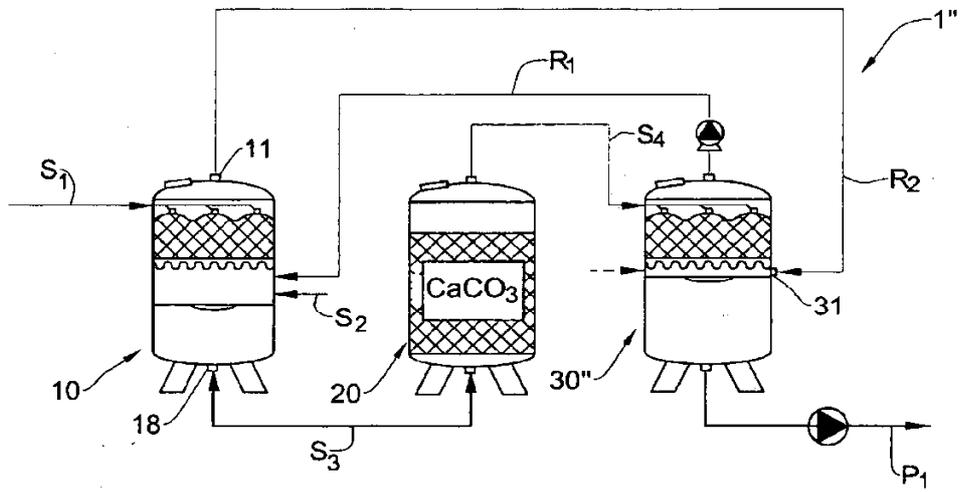


FIG. 4C

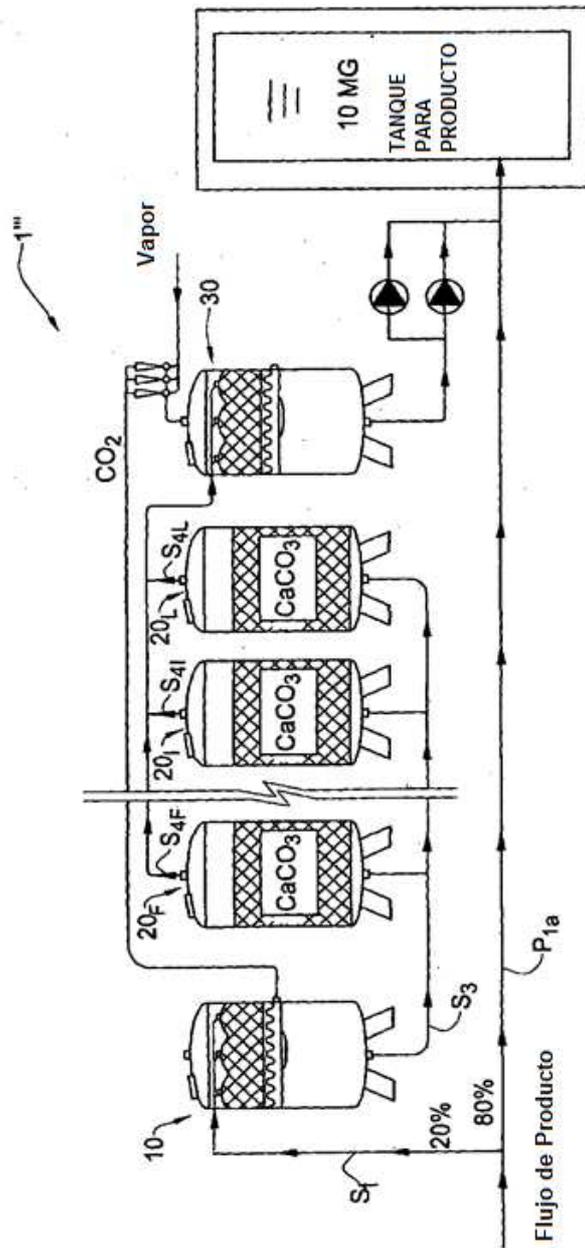


FIG. 5

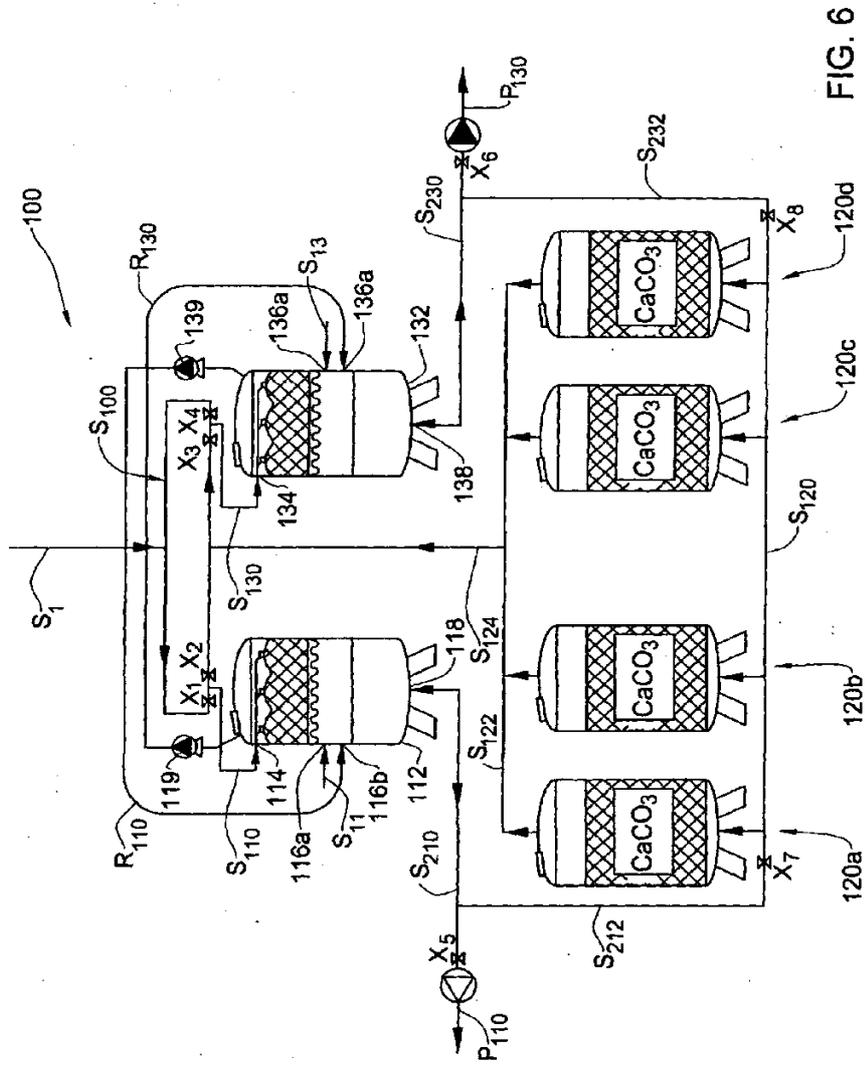


FIG. 6

	Flujo de agua Tratada Q m ³ /h	Diámetro de la columna m	Altura de la Columna H m	Volumen de la columna m ³	Tiempo en contacto min	C1	C2	C2a	C2e	1-C2/C1 %	HGO ₃	Rendimiento de HCO ₃ sobre 1 m ³ de volumen de la columna
Caso 1	C1< 0-50ppm	4.5	1.5	23.8	5.7	25	7.1	6.8	0.3	72%	62.3	553
Caso 2	C2< 50-100ppm	4.5	2	31.8	7.6	75	21.8	16.6	5.2	71%	153.8	1209
Caso 3	C3< 1000ppm	4.5	2	31.8	7.6	300	172.1	115	57.1	43%	360.9	2838

Para todos los casos anteriores :

P in [mm hg]	760
P sal [mm hg]	33
pH1	4.52
pH2	6.3
pH3	8.2

FIG. 7