

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 969**

51 Int. Cl.:

C01D 7/00 (2006.01)

C01D 7/12 (2006.01)

C01C 1/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2009 E 09827050 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 2361224**

54 Título: **Utilización de desechos de desalinización**

30 Prioridad:

21.11.2008 AU 2008906021

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

15.12.2015

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF SOUTH AUSTRALIA (100.0%)
North Terrace
Adelaide, SA 5000, AU**

72 Inventor/es:

ZOU, LINDA YUAN

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 553 969 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

Utilización de desechos de desalinización.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de ceniza de soda (carbonato de sodio, Na_2CO_3) utilizando corrientes salinas residuales y, opcionalmente, gases de desecho con dióxido de carbono (CO_2) procedentes de fuentes de combustión. Se conocen tecnologías relacionadas por los documentos
 10 WO 2008/110405 A2, WO 2007/094691 A1 y WO 2007/139392 A1.

Antecedentes de la invención

La adecuación de suministros adecuados de agua dulce es un problema permanente y creciente en todo el mundo.
 15 En muchos países, se utiliza un proceso de desalinización de agua salina, como agua de mar, agua salobre o aguas residuales salinas industriales, para suministrar agua dulce. Solo en Australia, se prevé que en el año 2013 se produzcan aproximadamente 460 gicalitros anuales de agua potable en plantas de desalinización.

Habitualmente, en las plantas de desalinización se utilizan membranas de ósmosis inversa (RO) para desalinizar
 20 agua de mar, aguas subterráneas salobres y/o aguas residuales salinas industriales. El principal objetivo del proceso de desalinización es reducir la concentración de sal (cloruro de sodio, NaCl) en el agua salina a menos de 0,5 gramos por litro (g/l), adecuados para el agua potable. Habitualmente, la concentración de sal del agua de mar es de 35-45 g/l.

Lamentablemente, la aplicación de procesos de desalinización para producir agua dulce a partir de agua salina
 25 presenta una serie de problemas medioambientales. Por ejemplo, uno de los subproductos del proceso de desalinización son los desechos de salmuera, que habitualmente presentan una concentración de sal de aproximadamente 70 g/l. La corriente líquida de desechos de salmuera altamente salina tiene que eliminarse, y entre los métodos habituales para hacerlo se incluyen la devolución al mar, el vertido en el alcantarillado, la inyección en
 30 pozos profundos, la aplicación a la tierra o el traslado a estanques de evaporación. En todos los casos, la eliminación de los residuos supone significativos costes económicos y/o medioambientales.

Idealmente, los desechos de salmuera procedentes de los procesos de desalinización debería utilizarse para formar
 35 otros materiales con valor añadido.

La referencia a cualquier técnica anterior en la presente memoria no es ni un reconocimiento ni cualquier otra forma
 de sugerencia de que dicha técnica anterior forme parte del conocimiento general común en ningún país, y no debe ser tomada como tal.

40 Características de la invención

La presente invención surge del descubrimiento de que los desechos de salmuera y, opcionalmente, los gases de
 desecho con dióxido de carbono procedentes de fuentes de combustión se pueden utilizar como materiales de
 45 partida en un procedimiento de producción de carbonato de sodio.

La presente invención da a conocer un procedimiento según se define en la reivindicación 1 para producir carbonato
 de sodio a partir de desechos de salmuera, que comprende hacer reaccionar desechos de salmuera con dióxido de
 carbono y amoníaco para obtener carbonato de sodio, en el que, por lo menos, una parte del amoníaco se regenera
 a partir del cloruro de amonio producido durante la reacción.
 50

El procedimiento comprende recoger el bicarbonato de sodio producido durante la reacción y calentarlo para
 producir el carbonato de sodio. Además, el cloruro de amonio producido durante la reacción se trata con una resina
 de intercambio aniónico básica (tal como una resina de intercambio aniónico de base débil) para regenerar el
 amoníaco. Esta regeneración tiene lugar tras un tratamiento adicional (tal como concentración) del cloruro de
 55 amonio producido durante la reacción.

Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "salmuera residual" se refiere a una solución salina con una
 concentración de cloruro de sodio comprendida entre aproximadamente 50 g/l y aproximadamente 250 g/l, ambos
 inclusive. Ventajosamente, los desechos de salmuera pueden ser una corriente de desechos procedente de una
 60 planta de desalinización, tal como una planta de desalinización por ósmosis inversa.

El procedimiento también puede comprender el tratamiento de los desechos de salmuera para eliminar, por lo
 menos, algunos de los cationes inorgánicos no deseados (tales como los iones de calcio, magnesio y estroncio)
 presentes en los desechos de salmuera antes de la reacción con dióxido de carbono y amoníaco. Los cationes
 inorgánicos no deseados presentes en los desechos de salmuera se pueden eliminar parcial o totalmente uniéndolos
 de forma selectiva a un agente aglutinante, tal como una resina de intercambio catiónico.
 65

Preferentemente, el dióxido de carbono que se utiliza en el procedimiento de la presente invención se obtiene a partir de una corriente de gas de desecho derivada, directa o indirectamente, de fuentes de combustión, tales como centrales eléctricas a carbón o a gas o a diésel, acerías o refinerías de petróleo. En esta forma de realización, el dióxido de carbono se puede tratar para eliminar algunos o todos los contaminantes gaseosos que puedan estar presentes en la corriente de gas.

La reacción de cloruro de sodio y dióxido de carbono para producir carbonato de sodio está catalizada por el amoníaco y, en la presente invención, por lo menos una parte del amoníaco que se utiliza como catalizador se regenera a partir del cloruro de amonio producido durante la reacción. Tal como se ha mencionado anteriormente, idealmente, el cloruro de amonio producido durante la reacción se filtra, tras recoger el bicarbonato de sodio, mediante un filtro de alta presión, tal como una membrana de ósmosis inversa, a fin de obtener agua purificada, que puede reutilizarse, y al mismo tiempo concentrar la solución de cloruro de amonio restante. Además, posteriormente la solución concentrada de cloruro de amonio se trata con una base para regenerar amoníaco adecuado para su reutilización en la reacción y, en una forma de realización, dicha base es una resina de intercambio aniónico.

Tal como se ha mencionado anteriormente, por lo menos una parte del amoníaco que se utiliza en la reacción de los desechos de salmuera y el dióxido de carbono es amoníaco regenerado. A este respecto, el amoníaco regenerado puede representar, por lo menos, el 10%, y preferentemente una cantidad comprendida entre el 20% y el 80%, del amoníaco necesario para la reacción. Idealmente, todo el amoníaco regenerado se devuelve al reactor y se añade una cantidad de amoníaco fresco para ajustar la fuerza de la solución de amoníaco a lo que requiere la reacción. Por consiguiente, se aprecia que la cantidad de amoníaco fresco utilizada en el reactor depende de los parámetros de funcionamiento de cada operación individual que utilice el procedimiento de la presente invención.

Las reacciones químicas básicas involucradas en el procedimiento de la presente invención son similares a las del proceso Solvay, que se utiliza actualmente a nivel industrial para producir carbonato de sodio. El proceso Solvay tradicional produce carbonato de sodio a partir de salmuera concentrada (como fuente de cloruro de sodio (NaCl)) y piedra caliza (como fuente de carbonato de calcio (CaCO₃)).

Lamentablemente, sin embargo, el proceso Solvay tradicional es un proceso con un gran coste energético. En primer lugar, el reactivo dióxido de carbono gaseoso se obtiene mediante el calentamiento de la piedra caliza en un horno para que se desprenda dióxido de carbono gaseoso. Esta etapa tiene un gran coste energético, no sólo porque consume mucha energía térmica (habitualmente, requiere 2,2-2,8 GJ/tonelada de carbonato de sodio), sino también porque genera un exceso de dióxido de carbono, un gas de efecto invernadero (habitualmente, 200-400 kg/tonelada de carbonato de sodio), que suele liberarse a la atmósfera.

Tal como se ha mencionado, la salmuera utilizada como material de partida en el proceso Solvay tradicional es una solución concentrada de salmuera, habitualmente con una concentración de sal de aproximadamente 300 g/l. Sin embargo, hemos descubierto que la salmuera con una concentración de sal significativamente menor puede utilizarse con éxito en un proceso Solvay modificado para producir carbonato de sodio. Esto lleva al resultado, positivo desde el punto de vista medioambiental, de que se puede utilizar desechos de salmuera como material de partida en la producción de carbonato de sodio.

Ventajosamente, en el procedimiento de la presente invención, los desechos de salmuera pueden ser una corriente de desechos procedente de una planta de desalinización. Las plantas de desalinización se utilizan para reducir la concentración de sal del agua de mar, el agua salobre, las aguas residuales salinas industriales y similares. La planta de desalinización puede ser una planta de desalinización por ósmosis inversa, en cuyo caso los desechos de salmuera pueden tener una concentración de cloruro de sodio mayor de aproximadamente 50 g/l y menor de aproximadamente 250 g/l. En algunas formas de realización de la presente invención, la concentración de cloruro de sodio de los desechos de salmuera es mayor de aproximadamente 50 g/l y menor de aproximadamente 250 g/l. En otras formas de realización, el límite inferior de este intervalo puede ser 60 g/l, 70 g/l, 80 g/l, 90 g/l o 100 g/l.

Por lo tanto, la presente invención también da a conocer un procedimiento para producir carbonato de sodio que comprende las siguientes etapas:

- a) proporcionar desechos de salmuera con una concentración de cloruro de sodio comprendida entre aproximadamente 50 g/l y aproximadamente 250 g/l;
- b) tratar los desechos de salmuera para eliminar, por lo menos, algunos de los cationes inorgánicos no deseados presentes, obteniéndose unos desechos de salmuera pretratados;
- c) hacer reaccionar los desechos de salmuera pretratados con dióxido de carbono en presencia de amoníaco, una parte del cual, por lo menos, es amoníaco regenerado en la etapa (g);

- d) separar el bicarbonato de sodio producido durante la reacción de los desechos de salmuera con dióxido de carbono de la mezcla de reacción para obtener bicarbonato de sodio recogido y un primer licor madre, que contiene cloruro de amonio;
- 5 e) calentar el bicarbonato de sodio recogido para obtener carbonato de sodio;
- f) filtrar el primer licor madre para obtener agua purificada y un segundo licor madre, que contiene cloruro de amonio concentrado; y
- 10 g) tratar el segundo licor madre para regenerar amoníaco adecuado para su utilización en la reacción de la etapa (c).

Por supuesto, mediante los procesos descritos anteriormente se produce carbonato de sodio. El carbonato de sodio es un producto químico importante en el sector industrial. Se utiliza para regular el pH en muchas corrientes de procesos químicos. Por ejemplo, es la sustancia alcalina más ampliamente utilizada en la fabricación de otros productos alcalinos, sales de sodio, vidrio, jabón, silicatos de sodio, detergentes, bicarbonatos, bicromatos, celulosa y rayón, hierro y acero, aluminio, compuestos de lavado, productos textiles y colorantes, fármacos y muchos otros materiales. También se utiliza como sustancia alcalina para usos domésticos y como producto de lavado en polvo para lavanderías. Se utiliza en la fabricación de vidrio, productos químicos como los silicatos y fosfatos de sodio, la industria papelera y de la pasta de papel, la fabricación de detergentes y para el tratamiento del agua. La mayor capacidad de amortiguación del carbonato de sodio en comparación con la sosa cáustica ofrece ventajas para el ajuste de los intervalos de pH de las aguas residuales de las plantas industriales.

La presente invención da a conocer un enfoque más sostenible de la producción de carbonato de sodio. En primer lugar, el procedimiento de la presente invención utiliza desechos de salmuera como material de partida, con lo que mejora la necesidad de eliminar los desechos de salmuera de las plantas de desalinización del modo habitual. En segundo lugar, la presente invención también es capaz de liberar, por lo menos, una pequeña parte del agua contenida en unos desechos de salmuera como agua purificada para su reutilización. En tercer lugar, la presente invención puede utilizar dióxido de carbono obtenido de las emisiones de una fuente de combustión, tal como una central eléctrica a carbón o a gas o a diésel, una acería o una refinería de petróleo, como material de partida para la reacción. Por último, y en contraste con el proceso Solvay tradicional, el proceso de la presente invención no requiere la utilización de piedra caliza ni de la lechada de cal posterior.

Breve descripción de las figuras

A continuación, la presente invención se describe según una forma de realización preferida, algunos aspectos de la cual se ilustran en las figuras adjuntas. En las figuras:

la figura 1 es un diagrama de flujo general de un procedimiento para producir carbonato de sodio según la presente invención;

la figura 2 es un diagrama de flujo detallado de un procedimiento para producir carbonato de sodio según la presente invención;

la figura 3 es un gráfico que representa una comparación de diferentes concentraciones de carbonato de sodio en su utilización como solución regenerante para una resina de intercambio iónico; y

la figura 4 es un diagrama que representa la relación de conversión del bicarbonato de sodio (NaHCO_3) para diferentes concentraciones iniciales de salmuera.

Descripción de una forma de realización preferida

La presente invención da a conocer un procedimiento para producir carbonato de sodio a partir de desechos de salmuera. El procedimiento comprende el tratamiento de los desechos de salmuera con dióxido de carbono y amoníaco en determinadas condiciones para producir carbonato de sodio. En este contexto, el término ceniza de soda se refiere a una composición que contiene mayoritariamente carbonato de sodio (Na_2CO_3). Dicha ceniza de soda puede no ser carbonato de sodio puro y puede contener otros compuestos, entre ellos, por ejemplo, bicarbonato de sodio (NaHCO_3).

Haciendo referencia a la figura 1, los desechos de salmuera 10 procedentes de una planta de desalinización 12 se introducen en un recipiente de reacción 14. Los desechos de salmuera 10 pueden someterse al procedimiento de la presente invención *in situ* en una planta de desalinización, o pueden almacenarse y/o envasarse para su transporte a una instalación de procesamiento situada en otro lugar. Por supuesto, a fin de reducir los costes y el impacto medioambiental del transporte, idealmente los desechos de salmuera se tratan *in situ* en una planta de desalinización.

De hecho, debe apreciarse asimismo que los desechos de salmuera pueden obtenerse de corrientes residuales procedentes de otras plantas de desalinización, entre ellas plantas que utilizan procesos de desalinización térmicos, tales como destilación súbita multietapa (MFD), destilación multiefecto (MED) y compresión mecánica de vapor (MVC). Todos estos procesos generan corrientes de salmuera concentrada que pueden ser utilizadas para la producción de carbonato de sodio, tal como se describe en el presente documento.

El dióxido de carbono 16, que se obtiene de las emisiones de una fuente de combustión 18, se introduce en el recipiente de reacción 14 y se hace pasar a través de los desechos de salmuera 10 en el recipiente. Idealmente, el dióxido de carbono 16 se obtiene de las emisiones de centrales eléctricas a carbón o a gas o a diésel, acerías, refinerías de petróleo y similares. El amoníaco 20 también se introduce en el recipiente de reacción 14 y se hace pasar a través de los desechos de salmuera 10. Habitualmente, el amoníaco 20 se introduce en el recipiente de reacción 14 en primer lugar, seguido de la introducción del dióxido de carbono 16. El proceso de reacción global es:



La reacción de los desechos de salmuera 10 con el dióxido de carbono 16 y el amoníaco 20 también se puede llevar a cabo en dos etapas. En la primera etapa, el amoníaco 20 se burbujea a través de los desechos de salmuera 10, de modo que es absorbido por la misma y da lugar a salmuera amoniacal. En la segunda etapa, el dióxido de carbono 16 se burbujea a través de la salmuera amoniacal.

Durante la reacción, o después de la misma, el bicarbonato de sodio (NaHCO_3) precipita en la solución. El bicarbonato de sodio precipita porque, en una solución básica, es menos soluble en agua que el cloruro de sodio. El amoníaco (NH_3) tampona la solución a un pH básico; sin el amoníaco, el subproducto de ácido clorhídrico haría que la solución se volviera ácida y se detendría la precipitación.

El bicarbonato de sodio que precipita en la reacción se filtra con un filtro 24 y a continuación se seca, obteniéndose un precipitado de bicarbonato de sodio seco 22. A continuación, dicho precipitado de bicarbonato de sodio seco 22 se convierte en carbonato de sodio por calcinación ($160\text{-}230^\circ\text{C}$), produciéndose agua y dióxido de carbono como subproductos, de acuerdo con el siguiente proceso:



El agua y el dióxido de carbono que se producen durante esta etapa final de calcinación (que no se muestra en la figura 1) pueden capturarse y reutilizarse como material de partida en el proceso, o pueden alimentarse directamente al proceso, según se requiera.

La solución restante del recipiente de reacción 14 contiene cloruro de amonio (NH_4Cl). En el proceso Solvay tradicional, el licor madre obtenido tras la filtración se hace reaccionar con cal viva (óxido de calcio (CaO)) sobrante de la etapa de calcinación ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaO}$) para regenerar el amoníaco, que se recicla a la solución de salmuera inicial. Lamentablemente, tal como se ha mencionado anteriormente, este paso genera grandes cantidades de sólidos de cloruro de calcio, que suelen verterse a una vía acuática. En el procedimiento general de la presente invención, que se ilustra en la figura 1, el amoníaco se regenera a partir del cloruro de amonio haciendo pasar la solución que contiene cloruro de amonio a través de una etapa de regeneración, tal como una resina de intercambio aniónico 26. En esta etapa de regeneración no se generan residuos sólidos y, por lo tanto, el impacto medioambiental del proceso se reduce aún más.

Haciendo referencia a continuación al diagrama de flujo, con mayor detalle, de la figura 2, se observa que, en algunas formas de realización, el procedimiento también puede incluir el tratamiento de los desechos de salmuera 10 para eliminar, por lo menos, algunos de los cationes inorgánicos no deseados presentes en los desechos de salmuera antes de su tratamiento con dióxido de carbono y amoníaco en el reactor 14. Entre los ejemplos de cationes inorgánicos no deseados, que son iones que pueden interferir en el procedimiento de producción de carbonato de sodio, se incluyen, aunque sin limitarse a los mismos, iones de calcio, magnesio o estroncio.

Al menos algunos de los cationes inorgánicos no deseados presentes en los desechos de salmuera 10 se pueden eliminar uniéndolos de forma selectiva a un agente aglutinante. Así, el diagrama de flujo de la figura 2 muestra cómo los desechos de salmuera atraviesan dos procesos de tratamiento por intercambio catiónico, en los que los desechos de salmuera se tratan con un agente aglutinante que se enlaza selectivamente a iones de calcio, un agente aglutinante que se enlaza selectivamente a iones de magnesio y/o un agente aglutinante que se enlaza selectivamente a iones de estroncio. En esta forma de realización, el agente aglutinante es una resina de intercambio catiónico. Por ejemplo, la resina de intercambio catiónico puede ser una resina AMBERLITE IRC748, que es una resina de intercambio catiónico quelante de ácido iminodiacético con una alta selectividad para el calcio, el magnesio y el estroncio.

Además, en algunas plantas de desalinización por ósmosis inversa, es una práctica estándar introducir en el agua de mar de alimentación un antiincrustante, tal como ácido poliacrílico, para evitar la incrustación de las membranas. Los antiincrustantes son rechazados por la membrana de filtración y permanecen en los desechos de salmuera.

También puede utilizarse una resina de intercambio aniónico para eliminar estos antiincrustantes y otras materias orgánicas. Esta etapa puede ser, alternativamente, una etapa de absorción con carbono activado, una etapa de oxidación avanzada o una combinación de todas las etapas descritas.

- 5 El dióxido de carbono gaseoso 16 utilizado en la reacción puede bombearse directamente desde su fuente al recipiente de reacción 14, que contiene la solución de salmuera amoniacal. Alternativamente, el dióxido de carbono gaseoso se puede capturar en otro sitio y almacenarse en un recipiente apropiado (tal como un cilindro) para transportarlo al lugar donde se llevará a cabo la reacción.
- 10 En algunos casos, cuando el dióxido de carbono gaseoso procede de una corriente de desechos, puede ser deseable someter a un lavado de gases dicha corriente de desechos a fin de eliminar algunos o todos los posibles contaminantes gaseosos que puedan estar presentes en la misma. Entre los ejemplos de contaminantes gaseosos que puede ser necesario eliminar se incluyen los óxidos de nitrógeno (NO_x) y el dióxido de azufre (SO_2). En algunos casos, las impurezas de NO_2 y SO_2 pueden convertirse en iones nitrato y sulfato. Las sales sódicas de estos iones son más solubles que el bicarbonato de sodio, por lo que permanecen en la solución y finalmente pueden eliminarse, por ejemplo, mediante filtración por membrana antes de la reutilización del agua.

Al menos una parte del amoníaco 20 que se utiliza para tratar los desechos de salmuera se puede obtener de cualquier fuente adecuada. Sin embargo, el amoníaco procedente del cloruro de amonio producido durante la reacción en el recipiente de reacción 14 se regenera y luego se reutiliza, por lo que el amoníaco así regenerado se reutiliza, de tal modo que, por lo menos, una parte del amoníaco utilizado en la reacción es amoníaco regenerado.

En el diagrama de flujo de la figura 2, el cloruro de amonio producido durante la reacción se filtra (tras la filtración 26 para recoger el bicarbonato de sodio formado a partir de los desechos de salmuera, el dióxido de carbono y el amoníaco en el recipiente 14) en un filtro de membrana 27 para concentrar la solución de cloruro de amonio. A continuación, este concentrado se trata con una base en un proceso de intercambio iónico 26 para generar amoníaco adecuado para su reutilización en la reacción. En este proceso de intercambio iónico puede utilizarse cualquier base adecuada. Ventajosamente, la base es una resina de intercambio aniónico de base débil.

30 Por ejemplo, el cloruro de amonio concentrado se puede hacer pasar a través de una columna que contiene una resina de intercambio aniónico, tal como AMBERLYST A23 o AMBERLITE IR 45, que son resinas de intercambio aniónico de base débil granulares altamente porosas, ambas con una capacidad alcalina suficiente para ser utilizadas para la regeneración del amoníaco, o tal como AMBERLITE IRA 400, una resina de intercambio aniónico de base fuerte. Los iones cloruro del concentrado serán absorbidos y los iones hidroxilo de la resina se intercambiarán hacia el concentrado. El efluente de la columna de resina de intercambio aniónico contiene amoníaco con alta alcalinidad y puede ser devuelto (a través de la corriente 29) al reactor de carbonización.

El carbonato de sodio (ceniza de soda) también se puede utilizar para regenerar la resina de intercambio aniónico utilizada, tal como se representa esquemáticamente en la figura 2 mediante la etapa 31. Las resinas de intercambio aniónico de base débil se pueden regenerar de manera eficiente con una solución de carbonato de sodio mucho más débil, tal como de carbonato de sodio al 1% (cabe señalar que la concentración de regeneración recomendada es del 5% de carbonato de sodio). Los experimentos han demostrado que, tras una diferencia inicial, el efluente de ambas resinas se estabiliza rápidamente al mismo pH. Esto significa que la resina tiene la misma capacidad utilizable en ambas condiciones de regeneración. La ventaja de la concentración menor es que se desperdicia mucho menos material (se reduce cinco veces el consumo de productos químicos). A este respecto, se apreciará también que el residuo alcalino producido en la regeneración de la resina catiónica de base débil (etapa 25) se puede utilizar para regenerar la resina de intercambio aniónico de base débil (etapa 26).

La presente invención evita la necesidad de utilizar lechada de cal y destilación por arrastre con vapor, que tienen un gran coste energético, para la regeneración del amoníaco, como ocurre en el proceso Solvay tradicional. La resina de intercambio aniónico de base débil se puede regenerar mediante una sustancia alcalina débil residual, disponible a través de diversas industrias, tales como las cenizas volantes alcalinas procedentes de la combustión del lignito o la escoria de acería.

55 Teniendo particularmente en cuenta la utilización de las resinas de intercambio aniónico básicas, se han llevado a cabo ensayos en las resinas de intercambio aniónico de base débil para confirmar que tienen el mayor potencial posible para ser regeneradas mediante sustancias alcalinas débiles residuales.

Con este objetivo, se ha probado la AMBERLITE IR 45 con la concentración de carbonato de sodio de regeneración recomendada, del 5%, y con una solución mucho más débil, del 1% de carbonato de sodio. Se evaluaron la cantidad necesaria de regenerante y el grado de regeneración de la resina. Esto se hizo haciendo pasar la solución regenerante a través de la resina hasta que el efluente tenía un pH lo más cercano posible al del regenerante y lavando a continuación con agua desionizada hasta que el efluente tenía un pH neutro. Para ambas soluciones, fueron necesarios 8 volúmenes de lecho de solución regenerante. A continuación, se introdujo una solución de cloruro de sodio al 5% y se controló el pH del efluente.

Los diagramas de estos experimentos (véase la figura 3) ponen de manifiesto que, tras una diferencia inicial, el efluente de ambas resinas se estabiliza rápidamente al mismo pH. Esto significa que la resina tiene la misma capacidad utilizable en ambas condiciones de regeneración.

- 5 La ventaja de la concentración menor es que se desperdicia mucho menos material (se reduce cinco veces el consumo de productos químicos). Esto se debe, probablemente, a que el pH de una solución de carbonato de sodio al 5% es de 11,5, mientras que el de una solución al 1% es de 11,1. Esta pequeña diferencia se debe al equilibrio de disociación de carbonato y agua para dar anión hidróxido. Dado que el material activo en esta solución no es el sodio (Na^+), sino el ion hidróxido (OH^-), hay poca diferencia entre las concentraciones reales y las dos se encuentran en exceso con respecto a la necesaria.

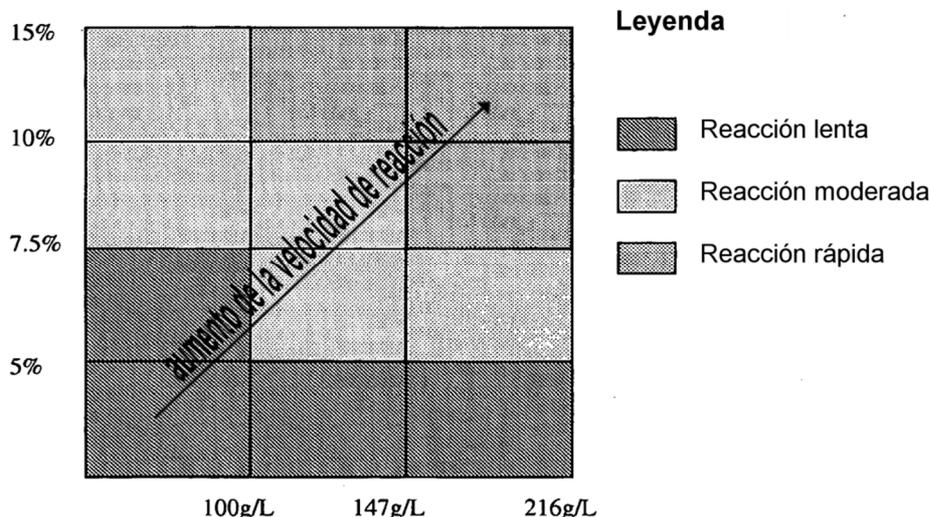
Descripción de un ejemplo

15 Con el fin de ilustrar una forma de realización de la presente invención, se llevó a cabo el siguiente trabajo experimental, cuyos resultados se presentan en la siguiente tabla 1, llevándose a cabo principalmente dicho trabajo con el fin de investigar los efectos de las concentraciones de CO_2 y las concentraciones de salmuera.

El procedimiento experimental fue el siguiente:

- 20 1) Preparación de la solución de reacción - se pesó NaCl preparado con diferentes concentraciones y se introdujo en un matraz en concentraciones de 216 g/l, 147 g/l, y 100 g/l. Se añadieron al matraz 125 ml de solución acuosa de amonio al 28% y 275 ml de agua miliQ. El matraz se tapó y el NaCl se disolvió utilizando un agitador magnético. La solución se transfirió a una botella de lavado de gases y se cubrió, y durante 15 minutos la botella de lavado se introdujo en un baño ajustado a una temperatura de 20°C.
- 25 2) Mezcla gaseosa - se ajustaron cilindros de gas suministradores de CO_2 , N_2 , SO_2 y NO_2 con controladores de caudal másico (basados en el concepto "multibus") para determinados caudales y para las relaciones de mezcla deseadas. El porcentaje de CO_2 se ajustó al 5%, 7,5%, 10% y 15% para simular las condiciones industriales previstas y, correspondientemente, los porcentajes de N_2 se ajustaron al 95%, 92,5%, 90% y 85%, respectivamente), tras lo cual el tubo de gas se conectó a la botella de lavado de gases.
- 30 3) Reacción química - la reacción química se dejó proceder hasta el equilibrio (durante aproximadamente 15 horas), tras lo cual se cerró el gas y se desconectó el tubo de gas. La solución de reacción se dejó reposar durante una noche en la botella de lavado de gases para la cristalización.
- 35 4) Filtrado - la solución de reacción se mezcló bien en la botella de lavado de gases y se descargó en un dispositivo de filtración por membrana. El material recogido por el filtro se retiró al cabo de 30 minutos y se colocó en un plato de evaporación.
- 40 5) Secado - el plato de evaporación se colocó en una campana de humos a 298 K para su secado y el producto se pesó tras 2 días de secado.

45 El trabajo experimental puso de manifiesto la siguiente relación entre las concentraciones de CO_2 y NaCl y la velocidad de reacción del proceso, que muestra una velocidad de reacción ideal para concentraciones de CO_2 mayores de aproximadamente el 7,5% y concentraciones de NaCl mayores de aproximadamente 147 g/l.



Además, el trabajo experimental mostró las siguientes recuperaciones comparativas de la relación entre las concentraciones de CO₂ y las concentraciones de NaCl, lo que confirma la producción de NaHCO₃ a diferentes concentraciones de NaCl y CO₂.

Datos presentados en el orden de las concentraciones de CO₂

	Concentración de NaCl (g/l)	Porcentaje de CO ₂	Tiempo total de equilibrio	Producto sin lavar
216-15	216	15	10 h	13,36
216-15	216	15	20 h	39,68
100-15	100	15	14 h	12,06
147-10	147	10	14 h	9,84
100-10	100	10	15 h	5,67
147-7,5	147	7,5	15 h	7,47
100-7,5	100	7,5	Más de 20 h	4,48
216-5	216	5	Más de 20 h	7,84
147-5	147	5	Más de 20 h	6,13

Datos presentados en el orden de las concentraciones de NaCl

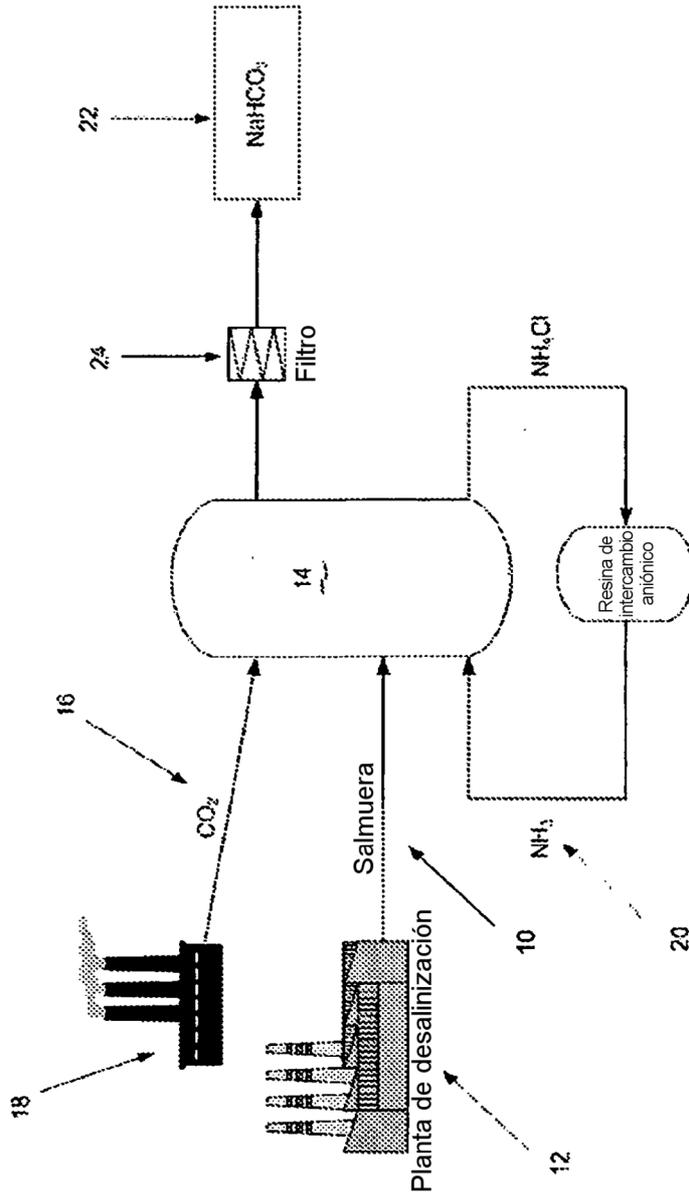
	Concentración de NaCl (g/l)	Porcentaje de CO ₂	Tiempo total de equilibrio	Producto sin lavar
216-15	216	15	10 h	13,36
216-15	216	15	20 h	39,68
216-5	216	5	Más de 20 h	7,84
147-10	147	10	14 h	9,84
147-7,5	147	7,5	15 h	7,47
147-5	147	5	Más de 20 h	6,13
100-15	100	15	14 h	12,06
100-10	100	10	15 h	5,67
100-7,5	100	7,5	Más de 20 h	4,48

- 5 Se apreciará que la figura 4 representa la relación de conversión a bicarbonato de sodio en función de la concentración inicial de Na⁺. La figura 4 muestra que las relaciones de conversión, representadas como $(C_0 - C_t)/C_0$, aumentaron con el aumento de la concentración de Na⁺ con una tendencia de perfil logarítmico.
- 10 Por último, se apreciará que el experto en la materia apreciará diversas modificaciones y variaciones de los métodos y composiciones de la invención descrita en la presente memoria sin apartarse del alcance de la presente invención. Aunque la presente invención se ha descrito haciendo referencia a formas de realización preferidas específicas, debe apreciarse que la presente invención, tal como se reivindica, no debe limitarse indebidamente a dichas formas de realización específicas. De hecho, se pretende que diversas modificaciones de los modos descritos para llevar a cabo la presente invención, evidentes para los expertos en la materia, estén comprendidas dentro del alcance de la presente invención.
- 15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para producir carbonato de sodio a partir de desechos de salmuera, incluyendo dicho procedimiento hacer reaccionar los desechos de salmuera con dióxido de carbono y amoníaco para producir bicarbonato de sodio y cloruro de amonio en una mezcla de reacción, incluyendo dicho procedimiento:
- 10 i. separar el bicarbonato de sodio de la mezcla de reacción para producir bicarbonato de sodio y un primer licor madre que contiene cloruro de amonio;
 - 15 ii. calentar el bicarbonato de sodio separado de la mezcla de reacción para producir carbonato de sodio;
 - iii. tratar el primer licor madre para producir agua purificada y un cloruro de amonio concentrado; y
 - iv. tratar el cloruro de amonio concentrado con una resina de intercambio aniónico básica para regenerar amoníaco adecuado para su utilización en la reacción;
- en el que por lo menos una parte del amoníaco se regenera a partir de cloruro de amonio producido durante la reacción.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el primer licor madre se trata sometiendo el primer licor madre a una etapa de filtración a alta presión.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que 20 a 80% del amoníaco utilizado en la reacción es amoníaco regenerado.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que por lo menos 10% del amoníaco utilizado en la reacción es amoníaco regenerado.
- 30 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los desechos de salmuera presentan una concentración de cloruro de sodio superior a 50 g/l e inferior a 250 g/l.
- 35 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que los residuos de salmuera son una corriente de desechos procedente de una planta de desalinización, o deriva de una corriente de desechos procedente de una planta de desalinización.
- 40 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que por lo menos la mayoría del dióxido de carbono utilizado en la reacción se obtiene a partir de un gas de desecho de una fuente de combustión.
- 45 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que incluye el pretratamiento de los desechos de salmuera para eliminar por lo menos algunos de los cationes inorgánicos no deseados presentes en los desechos de salmuera antes del tratamiento con dióxido de carbono y amoníaco.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que los cationes inorgánicos no deseados se seleccionan de entre el grupo que consiste en iones de calcio, magnesio y estroncio.
- 50 10. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, en el que los cationes inorgánicos no deseados presentes en los desechos de salmuera se eliminan parcial o totalmente uniendo de manera selectiva estos iones con un agente aglutinante.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el agente aglutinante es una resina de intercambio catiónico.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la resina de intercambio aniónico básica es una resina de intercambio aniónico de base débil.

Figura 1



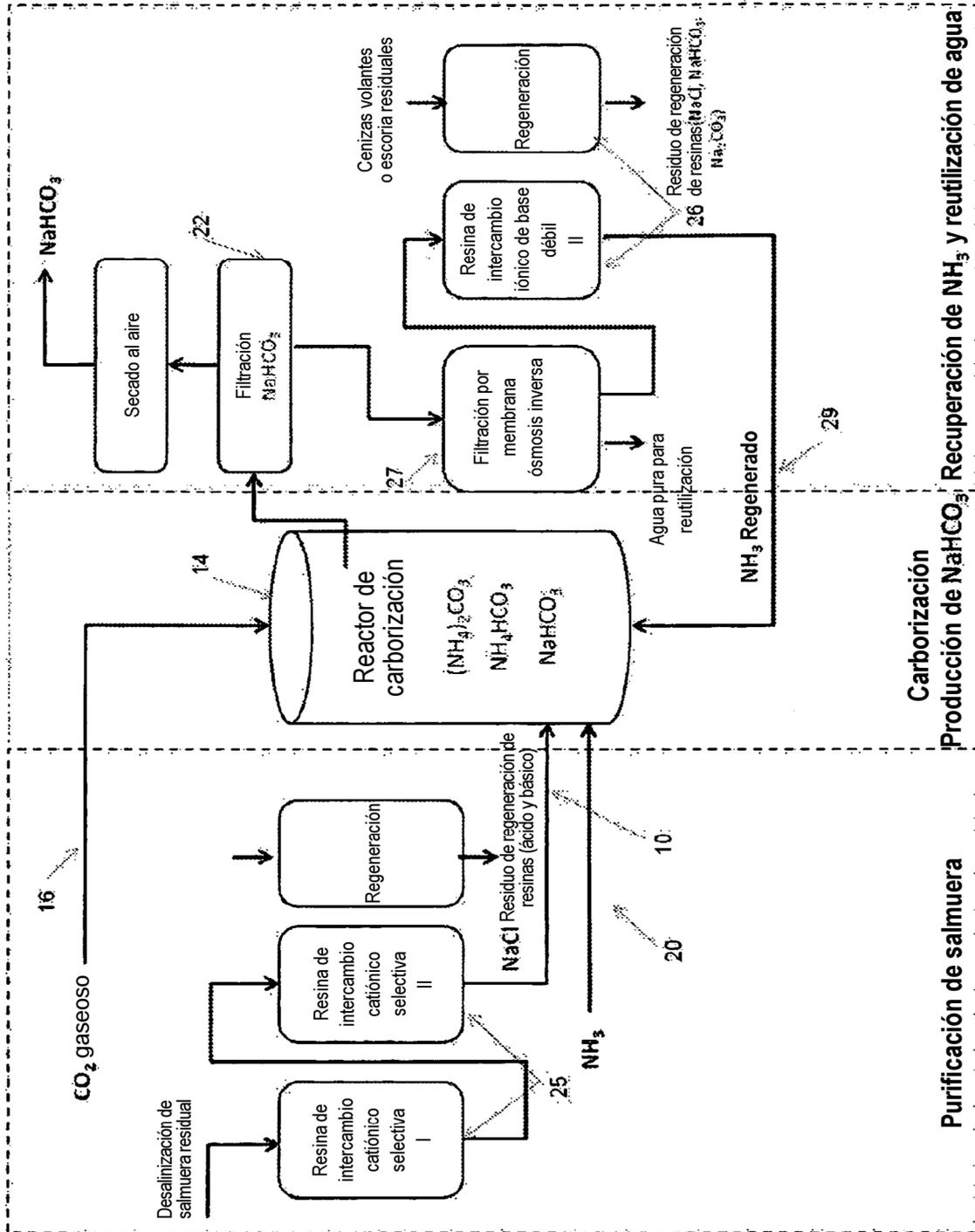


Figura 2

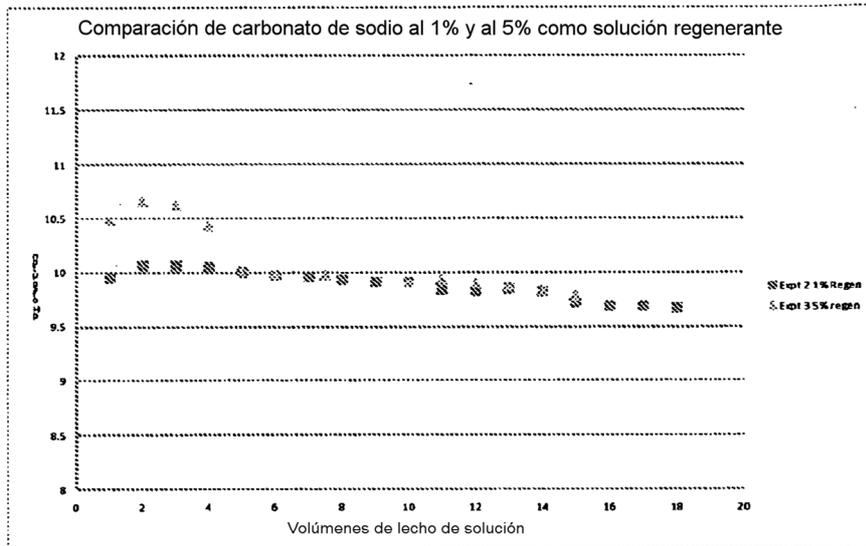


Figura 3

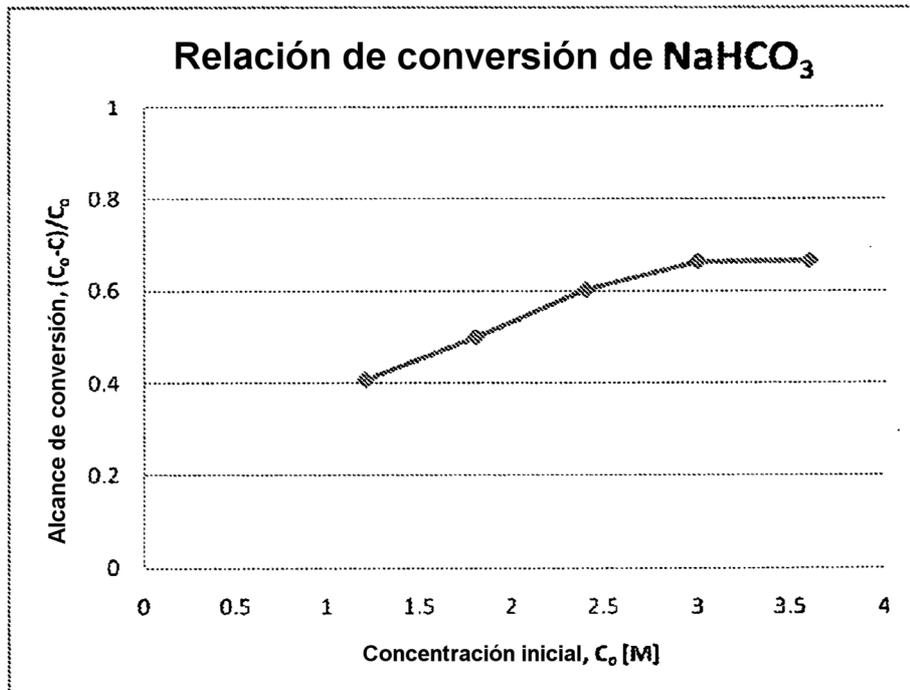


Figura 4