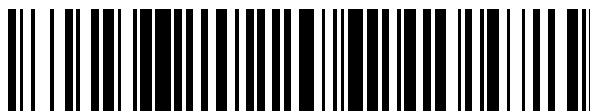


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 883**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/68** (2006.01)

**C02F 103/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2011** E 11179541 (5)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016** EP 2565165

54 Título: **Remineralización de agua desalinizada y dulce dosificando una solución de carbonato de calcio en agua blanda**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.02.2017**

73 Titular/es:

**OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)  
Baslerstrasse 42  
4665 Oftringen, CH**

72 Inventor/es:

**POFFET, MARTINE;  
SKOVBY, MICHAEL y  
POHL, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 601 883 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

Remineralización de agua desalinizada y dulce dosificando una solución de carbonato de calcio en agua blanda

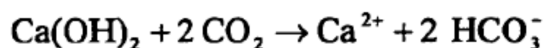
La invención se refiere al campo del tratamiento de aguas, y más específicamente a un proceso para remineralización del agua y el uso de carbonato de calcio en tal proceso.

5 El agua potable escasea. Aún en países que son ricos en agua, no todas las fuentes y reservas son adecuadas para la producción de agua potable, y muchas fuentes de hoy día se encuentran amenazadas por un drástico deterioro de la calidad del agua. Al principio el agua de alimentación usada con el fin de ser bebida era principalmente agua de superficie y agua subterránea. Sin embargo el tratamiento del agua de mar, salmuera, aguas salobres, aguas residuales y aguas de efluentes contaminados está ganando más y más importancia debido a cuestiones ambientales y económicas.

10 A fin de recuperar el agua a partir del agua de mar o agua salobre, para usos potable, se conocen varios procesos, que son de importancia considerable para áreas secas, regiones de costeras e islas del mar, y tales procesos comprende destilación, proceso electrolítico así como también osmótico u osmótico inverso. El agua que se obtiene mediante tales procesos es muy blanda y tiene un bajo valor de pH debido a la falta de sales de tampón de pH, y por lo tanto, tiende a ser sumamente reactiva y, a menos que se trate, puede crear severas dificultades de corrosión durante su transporte en tuberías convencionales. Adicionalmente, el agua desalinizada no tratada no puede ser usada directamente como una fuente de agua potable. Para prevenir la disolución de sustancias no deseadas en sistemas de tuberías, para evitar la corrosión de obras hidráulicas tal como caños y válvulas y para hacer que el agua sea sabrosa, es necesario remineralizar el agua.

15 Los procesos convencionales que se usan principalmente para la remineralización del agua son disolución de cal mediante dióxido de carbono y filtración mediante lecho de piedra caliza. Otros procesos de remineralización menos comunes, comprenden, por ejemplo el agregado de cal hidratada y carbonato de sodio, el agregado de sulfato de calcio y bicarbonato de sodio, o el agregado de cloruro de calcio y bicarbonato de sodio.

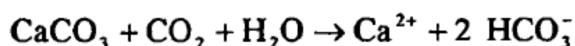
20 El proceso de cal incluye tratamiento de solución de cal con agua acidificada CO<sub>2</sub>, donde participa la siguiente reacción:



30 Como puede deducirse a partir del esquema de reacción anterior, dos equivalentes de CO<sub>2</sub> son necesarios para convertir un equivalente de Ca(OH)<sub>2</sub> en Ca<sup>2+</sup> y bicarbonato para remineralización. Este método depende del agregado de dos equivalentes de CO<sub>2</sub>, a fin de convertir los iones hidróxido alcalinos en la especie de tampón HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Para la remineralización de agua, una solución de hidróxido de calcio saturada, comúnmente llamada agua de cal, de 0,1-0,2 % en peso, en base al peso total, se prepara a partir de una leche de cal (generalmente como máximo 5 % en peso). En consecuencia, se debe usar un saturador para producir el agua de cal y son necesarios grandes volúmenes de agua de cal para lograr el nivel objetivo de remineralización. Una desventaja adicional de este método es que la cal hidratada es corrosiva y requiere de manipulación apropiada y equipamiento específico.

35 Adicionalmente, un agregado deficientemente controlado de cal hidratada al agua blanda puede conducir a variaciones de pH no deseadas debido a la ausencia de propiedades de tampón de la cal.

El proceso de filtración mediante lecho de piedra caliza comprende el paso de pasar el agua blanda a través de un lecho de piedra caliza granular disolviendo el carbonato de calcio en el flujo de agua. Al conectarse la piedra caliza con agua acidificada CO<sub>2</sub> mineraliza el agua de acuerdo con:



40 A diferencia del proceso de cal, solamente un equivalente de CO<sub>2</sub> es estequiométricamente necesario para convertir un equivalente de CaCO<sub>3</sub> en Ca<sup>2+</sup> y bicarbonato para remineralización. Además, la piedra caliza no es corrosiva y debido a las propiedades de tampón de CaCO<sub>3</sub> se previenen importantes variaciones de pH.

45 Una ventaja adicional del uso del carbonato de calcio comparado con cal es su muy baja huella de dióxido de carbono. A fin de producir una tonelada de carbonato de calcio se emiten 75 kg de CO<sub>2</sub>, mientras que se emite 750 kg de CO<sub>2</sub> para la producción de una tonelada de cal. Por consiguiente, el uso de carbonato de calcio en lugar de cal presenta algunos beneficios ambientales.

El índice de disolución del carbonato de calcio granular, sin embargo, es lento y se requieren filtros para este proceso. Esto provoca una huella considerable de estos filtros y se requieren grandes superficies de plantas para los sistemas de filtración mediante lecho de piedra caliza.

5 Los métodos de remineralización de agua usando leche de cal o una lechada de cal se describen en la US 7.374.694 y la EP 0 520 826. La US 5.914.046 describe un método para reducir la acidez en descargas de efluentes usando un lecho de piedra caliza impulsado.

Por lo tanto, considerando las desventajas de los procesos para remineralización de agua conocidos, es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso alternativo o mejorado para remineralización del agua.

10 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para remineralización del agua que no requiera un compuesto corrosivo, y por lo tanto, evite el peligro de incrustación, elimine la necesidad de equipos resistente a la corrosión, y proporcione un ambiente seguro para la gente que trabaja en la planta. También sería deseable proporcionar un proceso que sea amigable con el medio ambiente y requiera bajas cantidades de dióxido de carbono al comparar con la remineralización del agua de hoy día con procesos de cal.

15 Otro objetivo de la presente invención es el de proporcionar un proceso para remineralización del agua, donde la cantidad de minerales se pueda ajustar a los valores requeridos.

20 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para remineralización usando piedra caliza que permita el uso de unidades de remineralización más pequeñas, o proporcionar un proceso de remineralización que permita el uso de volúmenes más pequeños del compuesto de remineralización, por ejemplo, en comparación con el proceso de cal. También sería deseable proporcionar un proceso que pueda funcionar en superficies de plantas más pequeñas que los procesos de filtración mediante lecho de piedra caliza.

25 Mientras que los Solicitantes conocen como una solución la Solicitud de Patente Europea publicada Número EP241817 que describe un método para la remineralización de agua desalinizada y dulce inyectando una suspensión de carbonato de calcio micronizado, los objetivos anteriores y otros objetivos se resuelven mediante la provisión de un proceso para remineralización de agua que comprende los pasos de (a) proporcionar agua de alimentación, (b) proporcionar una solución acuosa de carbonato de calcio, donde la solución de carbonato de calcio comprende carbonato de calcio disuelto y sus especies de reacción, y (c) combinar el agua de alimentación del paso (a) y la solución acuosa de carbonato de calcio del paso (b).

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se provee el uso de una solución acuosa de carbonato de calcio que comprende carbonato de calcio disuelto y sus especies de reacción para la remineralización de agua.

30 Las realizaciones ventajosas de la presente invención se definen en las correspondientes sub-reivindicaciones.

De acuerdo con la invención la concentración de carbonato de calcio en la solución va desde 0,1 a 1 g/l, preferiblemente desde 0,3 a 0,8 g/l, y más preferiblemente desde 0,5 a 0,7 g/l, en base al peso total de la solución.

35 De acuerdo con la invención el carbonato de calcio que se usa para la preparación de la solución acuosa de carbonato de calcio en el paso b) tiene un tamaño de partícula mediano en peso  $d_{50}$  desde 0,1 a 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente desde 0,5 a 50  $\mu\text{m}$ , desde 1 a 15  $\mu\text{m}$ , desde 2 a 10  $\mu\text{m}$ , con la mayor preferencia 3 a 5  $\mu\text{m}$ , o el carbonato de calcio tiene un tamaño de partícula mediano en peso  $d_{50}$  desde 1 a 50  $\mu\text{m}$ , desde 2 a 20  $\mu\text{m}$ , preferiblemente desde 5 a 15  $\mu\text{m}$ , y con la mayor preferencia desde 8 a 12  $\mu\text{m}$ . Las partículas de carbonato de calcio se pueden obtener mediante técnicas que se basan en fricción, por ejemplo moler o triturar ya sea bajo condiciones húmedas o secas. Sin embargo, también es posible producir las partículas de carbonato de calcio mediante cualquier otro método conocido, por ejemplo mediante precipitación, expansión rápida de soluciones supercríticas, secado por aspersión, clasificación o fraccionamiento de arenas o barros de origen natural, filtración de agua, procesos sol-gel, reacción de síntesis mediante rociado, síntesis de llama, o síntesis de espuma líquida.

40

De acuerdo con la presente invención la solución acuosa de carbonato de calcio del paso b) ha sido preparada a través de uno de los siguientes pasos:

45 A) preparar una suspensión acuosa de carbonato de calcio en un primer paso, e introducir cualquiera de: (i) un compuesto que genera dióxido de carbono, (ii) un compuesto que genera dióxido de carbono y un ácido, o (iii) una suspensión ácida a una acuosa de carbonato de calcio en un segundo paso, o

B) introducir en un primer paso cualquiera de: (i) un compuesto que genera dióxido de carbono, (ii) un compuesto que genera dióxido de carbono y un ácido, o (iii) un ácido en el agua para ser usado para la preparación de la

solución de carbonato de calcio, y luego introducir carbonato de calcio, ya sea en forma seca o como una suspensión en un segundo paso en el agua, o

C) introducir una suspensión de carbonato de calcio y cualquiera de: (i) un compuesto que genera dióxido de carbono, (ii) un compuesto que genera dióxido de carbono y un ácido, o (iii) un ácido simultáneamente.

5 Para los fines de la presente invención, el término "compuesto que genera dióxido de carbono" abarca dióxido de carbono gaseoso, dióxido de carbono líquido, dióxido de carbono sólido, un gas que contiene dióxido de carbono, es decir una mezcla de por lo menos un gas y dióxido de carbono, así como también compuestos que liberan dióxido de carbono luego de tratamiento térmico o químico. De preferencia el compuesto que genera dióxido de carbono es una mezcla gaseosa de dióxido de carbono y otros gases tal como dióxido de carbono que contiene gases de  
10 combustión expulsados de procesos industriales como procesos de combustión o procesos de calcinación o semejantes, o el compuesto que genera dióxido de carbono es dióxido de carbono gaseoso. Cuando se usa una mezcla gaseosa de dióxido de carbono y otros gases, entonces el dióxido de carbono está presente en el rango de 8 a aproximadamente 99% en volumen, y preferiblemente en el rango de 10 a 25% en volumen, por ejemplo 20% en volumen.

15 El ácido que se usa en la invención es preferiblemente un ácido seleccionado entre el grupo compuesto por ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y es preferiblemente ácido sulfúrico o ácido fosfórico.

Aún de acuerdo con otra realización el carbonato de calcio tiene un contenido de HCl insoluble que va desde 0,02 hasta 2,5 % en peso, 0,05 hasta 1,5 % en peso, o 0,1 hasta 0,6 % en peso en base al peso total del carbonato de calcio. Aún de acuerdo con otra realización el carbonato de calcio es un carbonato de calcio molido, carbonato de  
20 calcio precipitado, o mezclas del mismo.

De acuerdo con una realización la solución del paso b) comprende minerales adicionales que contienen magnesio, potasio o sodio, preferiblemente carbonato de magnesio, carbonato de calcio y magnesio, por ejemplo piedra caliza dolomítica, dolomita calcárea o dolomita semicalcinada, óxido de magnesio tal como dolomita calcinada, sulfato de magnesio, hidrógeno carbonato de potasio, o hidrógeno carbonato de sodio.

25 De acuerdo con otra realización la solución del paso b) se prepara recién antes del uso en el paso b). Aún de acuerdo con otra realización el período de tiempo entre la preparación de la solución del paso b) y combinar el agua de alimentación del paso a) y la solución del paso b) en el paso c) es menor de 48 horas, menor de 24 horas, menor de 12 horas, menor de 5 horas, menor de 2 horas o menor de 1 hora. Aún de acuerdo con otra realización la solución del paso b) reúne los requerimientos de calidad microbiológica especificados por los lineamientos  
30 nacionales para el agua potable.

De acuerdo con una realización el agua remineralizada obtenida tiene una concentración de calcio como carbonato de calcio que va desde 15 hasta 200 mg/L, preferiblemente desde 30 hasta 150 mg/L, y con la mayor preferencia desde 100 hasta 125 mg/L, o desde 15 hasta 100 mg/L, preferiblemente desde 20 hasta 80 mg/L, y con la mayor preferencia desde 40 hasta 60 mg/L.

35 De acuerdo con otra realización el agua remineralizada obtenida tiene una concentración de magnesio que va desde 5 hasta 25 mg/L, preferiblemente desde 5 hasta 15 mg/L, y con la mayor preferencia desde 8 hasta 12 mg/1 L. Aún de acuerdo con otra realización el agua remineralizada tiene un valor de turbidez menor de 5,0 NTU, menor que 1,0 NTU, menor de 0,5 NTU, o menor de 0,3 NTU. Aún de acuerdo otra realización el agua remineralizada tiene un Índice de Saturación de Langelier que va desde -1 hasta 2, preferiblemente desde -0,5 hasta 0,5, con mayor preferencia desde -0,2 hasta 0,2. Aún de acuerdo otra realización el agua remineralizada tiene un Índice de  
40 Densidad de Sedimentos (Silt Density Index) SDI<sub>15</sub> debajo de 5, preferiblemente debajo de 4, y con mayor preferencia debajo de 3. Aún de acuerdo otra realización el agua remineralizada tiene un Índice de Ensuciamiento de Membrana (Membrane Fouling Index) MFI<sub>0,45</sub> debajo de 4, preferiblemente debajo de 2,5, con mayor preferencia debajo de 2.

45 De acuerdo con una realización el agua de alimentación es agua de mar desalinizada, agua salobre o salmuera, agua residual tratada o agua natural tal como agua subterránea, agua de superficie o de lluvia.

De acuerdo con una realización el agua remineralizada se combina con agua de alimentación. De acuerdo con otra realización el proceso además comprende un paso de eliminación de partículas.

De acuerdo con una realización el proceso además comprende los pasos de (d) medir un valor parámetro del agua remineralizada, donde el parámetro se selecciona entre el grupo que comprende alcalinidad, dureza total, conductividad, concentración de calcio, pH, concentración de CO<sub>2</sub>, total de sólidos disueltos y turbidez del agua remineralizada, (e) comparar el valor parámetro medido con un valor parámetro predeterminado, y (f) proporcionar la cantidad de solución de carbonato de calcio sobre la base de la diferencia entre el valor parámetro medido y el predeterminado. De acuerdo con otra realización el valor parámetro predeterminado es un valor pH, donde el valor pH va desde 5,5 hasta 9, preferiblemente desde 7 hasta 8,5.

De acuerdo con una realización el carbonato de calcio micronizado se usa para remineralización del agua, donde el agua remineralizada se selecciona entre agua potable, agua de recreación tal como agua para piletas de natación, agua industrial para aplicaciones de procesos, agua de riego, o agua para recarga de pozos o acuíferos.

"Carbonato de calcio disuelto y especie de reacción" en el sentido de la presente invención se entiende que abarca las siguientes sustancias y iones: carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), iones de calcio (Ca<sup>2+</sup>), iones de bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), iones de carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) así como también CO<sub>2</sub> disuelto, sujeto a la cantidad de CO<sub>2</sub> disuelto en condiciones de equilibrio.

El término "alcalinidad (TAC)" tal como se utiliza en la presente invención es una medida de la capacidad de una solución para neutralizar ácidos al punto de equivalencia de carbonato o bicarbonato. La alcalinidad es igual a la suma estequiométrica de las bases en solución y se especifica en mg/L como CaCO<sub>3</sub>. La alcalinidad puede medirse con un titulador.

Para los fines de la presente invención el término "concentración de calcio" se refiere al contenido de calcio total en la solución y se especifica en mg/l como Ca<sup>2+</sup> o como CaCO<sub>3</sub>. La concentración puede medirse con un titulador.

"Conductividad" en el sentido de la presente invención se usa como un indicador de cuán libre de sal, libre de ión, o libre de impurezas es el agua medida; lo puro del agua, menor conductividad. La conductividad puede medirse con un medidor de conductividad y se especifica en S/m.

"Carbonato de calcio (GCC) molido" en el sentido de la presente invención es un carbonato de calcio que se obtiene de fuentes naturales incluyendo mármol, tiza o piedra caliza o dolomita. Calcita es un carbonato mineral y el polimorfo más estable de carbonato de calcio. Los otros polimorfos de carbonato de calcio son los minerales aragonita y vaterita. Aragonita cambiará a calcita a 380-470°C y vaterita es aún menos estable. El carbonato de calcio molido procesado mediante un tratamiento tal como molienda, filtrado y/o fraccionamiento mediante por ejemplo un vórtice húmedo y/o seco. Se conoce por medio de las personas con experiencia que el carbonato de calcio molido puede contener inherentemente una concentración de magnesio definida, tal como es el caso para piedra caliza dolomítica.

El término "Índice de Saturación de Langelier (LSI)" tal como se utiliza en la presente invención describe la tendencia de un líquido acuoso para que sea formador de incrustaciones o corrosivo, con un LSI positivo que indica tendencias de formación de incrustaciones y un LSI negativo que indica un carácter corrosivo. Un Índice de Saturación de Langelier balanceado, es decir LSI=0, por lo tanto significa que el líquido acuoso se encuentra en balance químico. El LSI se calcula de la siguiente forma:

$$LSI = pH - pH_s,$$

donde pH es el valor pH real del líquido acuoso y pH<sub>s</sub> es el valor pH del líquido acuoso en saturación de CaCO<sub>3</sub>. El pH<sub>s</sub> puede estimarse de la siguiente manera:

$$pH_s = (9,3 + A + B) - (C + D),$$

donde A es el indicador de valor numérico del total de sólidos disueltos (TDS) presentes en el líquido acuoso, B es el indicador de valor numérico de temperatura del líquido acuoso en K, C es el indicador de valor numérico de la concentración de calcio del líquido acuoso en mg/l de CaCO<sub>3</sub>, y D es el indicador de valor numérico de alcalinidad del líquido acuoso en mg/l de CaCO<sub>3</sub>. Los parámetros A a D se determinan usando las siguientes ecuaciones:

$$A = (\log_{10}(TDS) - 1)/10,$$

$$B = -13,12 \times \log_{10}(T + 273) + 34,55,$$

$$C = \log_{10}[Ca^{2+}] - 0,4,$$

$$D = \log_{10}(\text{TAC}),$$

donde TDS es el total de sólidos disueltos en mg/l, T es la temperatura en °C,  $[\text{Ca}^{2+}]$  es la concentración de calcio del líquido acuoso en mg/l de  $\text{CaCO}_3$ , y TAC es la alcalinidad del líquido acuoso en mg/L de  $\text{CaCO}_3$ .

5 El término "Índice de Densidad de Sedimentos (SDI)" tal como se utiliza en la presente invención se refiere a la cantidad de materia particulada en agua y se asocia con la tendencia de ensuciamiento de osmosis inversa o sistemas de nanofiltración. El SDI puede calcularse, por ejemplo a partir del índice de taponamiento de un filtro de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  cuando el agua pasa a través a una presión de agua aplicada constante de 208,6 kPa. El valor  $\text{SDI}_{15}$  se calcula a partir del índice de taponamiento de un filtro de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  cuando el agua pasa a través a una presión de agua aplicada constante de 208,6 kPa durante 15 min. Generalmente, los sistemas de osmosis inversa de espiral enrollado necesitarán un SDI menor de 5, y sistemas de osmosis inversa de fibra hueca necesitarán un SDI menor de 3.

15 El término "Índice de Ensuciamiento Modificado (MFI)" tal como se utiliza en la presente invención se refiere a la concentración de materia suspendida y es un índice más preciso que el SDI para predecir la tendencia de un agua para ensuciamiento de membranas de osmosis inversa o de nanofiltración. El método que se puede usar para determinar el MFI puede ser el mismo que para el SDI excepto que el volumen se registra cada 30 segundos sobre un período de filtración de 15 minutos. El MFI se puede obtener gráficamente como la pendiente de la parte derecha de la curva cuando  $t/V$  se grafica contra  $V$  ( $t$  es el tiempo en segundos para recoger un volumen de  $V$  en litros). Un valor MFI de  $<1$  corresponde a un valor SDI de aproximadamente  $<3$  y puede considerarse como suficientemente bajo para controlar ensuciamiento coloidal y de partículas.

20 En caso de que se use una membrana de ultrafiltración (UF) para mediciones de MFI, el índice se denomina MFI-UF a diferencia del  $\text{MFI}_{0,45}$  donde se usa un filtro de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ .

25 Para los fines de la presente invención, el término "micronizado" se refiere a un tamaño de partícula en el rango de micrómetro, por ejemplo a un tamaño de partícula que va desde 0,1 hasta 100  $\mu\text{m}$ . Las partículas micronizadas se pueden obtener mediante técnicas basadas en fricción, por ejemplo moler o triturar ya sea bajo condiciones húmedas o secas. Sin embargo, también es posible producir las partículas micronizadas mediante cualquier otro método adecuado, por ejemplo mediante precipitación, expansión rápida de soluciones supercríticas, secado por aspersión, clasificación o fraccionamiento de arenas o barros de origen natural, filtración de agua, procesos sol-gel, reacción de síntesis mediante rociado, síntesis de llama, o síntesis de espuma líquida.

30 A lo largo del presente documento, el "tamaño de partícula" de un producto carbonato de calcio se describe por su distribución de los tamaños de partícula. El valor  $d_x$  representa el diámetro en relación al cual  $x$  % en peso de las partículas tienen diámetros menores de  $d_x$ . Esto significa que el valor  $d_{20}$  es el tamaño de partícula al cual 20 % en peso de todas las partículas son más pequeñas, y el valor  $d_{75}$  es el tamaño de partícula al cual 75 % en peso de todas las partículas son más pequeñas. El valor  $d_{50}$  es por lo tanto el tamaño de partícula mediano en peso, es decir 50 % en peso de todos los granos son más grandes o más pequeños que este tamaño de partícula. Para los fines de la presente invención el tamaño de partícula se especifica como el tamaño de partícula mediano en peso  $d_{50}$  a menos que se indique de otra manera. Para determinar el valor tamaño de partícula mediano en peso  $d_{50}$  para partículas que tienen un  $d_{50}$  mayor que 0,5  $\mu\text{m}$ , se puede usar un dispositivo Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, USA.

40 "Carbonato de calcio Precipitado (PCC)" en el sentido de la presente invención es un material sintetizado, generalmente obtenido mediante precipitación seguido de la reacción de dióxido de carbono y cal en un ambiente acuoso o mediante precipitación de una fuente de calcio y carbonato en agua o mediante precipitación de iones de calcio y carbonato, por ejemplo  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , fuera de solución. Carbonato de calcio precipitado existe en tres formas principalmente cristalinas: calcita, aragonita y vaterita y hay muchos polimorfos distintos (hábitos cristalinos) para cada una de estas formas cristalinas. Calcita tiene una estructura trigonal con hábitos cristalinos típicos tal como escalenoédrico (S-PCC), romboédrico (R-PCC), prismático hexagonal, pinacoide, coloidal (C-PCC), cúbico, y prismático (P-PCC). Aragonita es una estructura ortorrómbica con hábitos cristalinos típicos de cristales prismáticos hexagonales hermanados, así como también un surtido diverso de formas prismáticas elongadas delgadas, de filo curvo, piramidal pronunciada, cristales con forma de cincel, árbol bifurcado y coral o con forma de gusano.

50 Para los fines de la presente invención, una "lechada" comprende sólidos insolubles y agua y de manera opcional aditivos adicionales y generalmente contiene grandes cantidades de sólidos y, por lo tanto, es más viscosa y generalmente de mayor densidad que el líquido a partir del cual se forma.

El término "remineralización" tal como se utiliza en la presente invención se refiere a la reposición de minerales en agua que no contiene minerales en absoluto, o en una cantidad insuficiente, a fin de obtener un agua que sea sabrosa. Una remineralización se puede lograr mediante el agregado de por lo menos carbonato de calcio al agua a ser tratada. De manera opcional, por ejemplo para beneficios relacionados con la salud para asegurar la ingesta apropiada de algunos minerales esenciales y oligoelementos, se pueden mezclar sustancias adicionales dentro o con el carbonato de calcio y luego agregarse al agua durante el proceso de remineralización. De acuerdo con los lineamientos nacionales sobre salud humana y calidad de agua potable, el producto remineralizado puede comprender minerales adicionales que contienen magnesio, potasio o sodio, por ejemplo carbonato de magnesio, sulfato de magnesio, hidrógeno carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de sodio u otros minerales que contienen oligoelementos esenciales.

Para los fines de la presente invención, una solución de carbonato de calcio significa una solución clara de carbonato de calcio en un solvente, donde todo o casi todo el  $\text{CaCO}_3$  ha sido disuelto en el solvente de modo de formar una solución visualmente clara. El solvente es preferiblemente agua.

El término "total de sólidos disueltos (TDS)" tal como se utiliza en la presente invención es una medida del contenido combinado de todas las sustancias inorgánicas y orgánicas contenidas en un líquido en forma molecular, suspendida, ionizada o micro-granular (sol. coloidal). Por lo general la definición operativa es que los sólidos deben ser suficientemente pequeños para resistir la filtración a través de un tamiz que tiene un tamaño de apertura de dos micrómetros. El total de sólidos disueltos puede estimarse con un medidor de conductividad y se especifica en mg/L.

"Turbidez" en el sentido de la presente invención describe el enturbiamiento o brumosis de un fluido causado por partículas individuales (sólidos suspendidos) que son generalmente invisibles al ojo desnudo. La medición de turbidez es una prueba clave de la calidad del agua y se puede llevar a cabo con un nefelómetro. Las unidades de turbidez de un nefelómetro calibrado tal como se utiliza en la presente invención se especifican como Unidades de Turbidez Nefelométricas (NTU).

El proceso inventivo para remineralización de agua comprende los pasos de (a) proporcionar agua de alimentación, (b) proporcionar una solución acuosa de carbonato de calcio, donde la solución acuosa de carbonato de calcio comprende carbonato de calcio disuelto y sus especies de reacción, y (c) combinar el agua de alimentación del paso a) y la solución de carbonato de calcio acuosa del paso b).

El agua de alimentación a ser utilizada en el proceso inventivo puede provenir de diversas fuentes. El agua de alimentación preferiblemente tratada mediante el proceso de la presente invención es agua de mar desalinizada, agua salobre o salmuera, aguas residuales tratadas o agua natural tal como agua subterránea, agua de superficie o de lluvia.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el agua de alimentación puede ser previamente tratada. Un pretratamiento puede ser necesario, por ejemplo en caso que el agua de alimentación provenga de agua de superficie, agua subterránea o de lluvia. Por ejemplo, para lograr los lineamientos de agua potable el agua necesita ser tratada a través del uso de técnicas químicas o físicas a fin de eliminar contaminantes tal como minerales orgánicos y no deseables. Por ejemplo, se puede usar ozonización como un primer paso de pre-tratamiento, seguido luego por coagulación, floculación, o decantación como un segundo paso de tratamiento. Por ejemplo, sales de hierro (III) tal como  $\text{FeClSO}_4$  o  $\text{FeCl}_3$ , o sales de aluminio tal como  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  o polialuminio se pueden usar como agentes de floculación. Los materiales floculados se pueden eliminar del agua de alimentación, por ejemplo, por medio de filtros de arena o filtros multi-capas. Los procesos de purificación del agua adicionales que se pueden usar para pre tratar el agua de alimentación se describen, por ejemplo en EP 1 975 310, EP 1 982 759, EP 1 974 807, o EP 1 974 806.

De acuerdo con otra realización de ejemplo de la presente invención, el agua de mar o agua salobre se bombea primero fuera del mar mediante conexiones al océano abiertas o conexiones subterráneas tal como pozos, y luego experimenta pretratamientos físicos tal como procesos de cribado, sedimentación o eliminación de arenas. Sujeto a la calidad de agua que se requiere, pueden ser necesarios pasos de tratamiento adicionales tal como coagulación y floculación a fin de reducir ensuciamiento potencial en las membranas. El agua de mar o agua salobre pretratada puede luego ser destilada, por ejemplo usando destilación instantánea de fase múltiple, multiefecto, o filtración de membrana tal como ultrafiltración u osmosis inversa, para eliminar las partículas restantes y sustancias disueltas.

La solución acuosa de carbonato de calcio del paso b) ha sido preferiblemente preparada mediante uno de los siguientes pasos:

A) preparar una suspensión acuosa de carbonato de calcio en un primer paso, e introducir cualquiera de: (i) un compuesto que genera dióxido de carbono, (ii) un compuesto que genera dióxido de carbono y un ácido, o (iii) una suspensión ácida a una acuosa de carbonato de calcio en un segundo paso, o

5 B) introducir en un primer paso cualquiera de: (i) un compuesto que genera dióxido de carbono, (ii) un compuesto que genera dióxido de carbono y un ácido, o (iii) un ácido en el agua para usar para la preparación de la solución de carbonato de calcio, y luego introducir carbonato de calcio, ya sea en forma seca o como una suspensión en un segundo paso en el agua, o

C) introducir una suspensión de carbonato de calcio y cualquiera de: (i) un compuesto que genera dióxido de carbono, (ii) un compuesto que genera dióxido de carbono y un ácido, o (iii) un ácido simultáneamente.

10 El compuesto que genera dióxido de carbono que se usa se selecciona entre dióxido de carbono gaseoso, dióxido de carbono líquido, dióxido de carbono sólido y gas que contiene dióxido de carbono, y preferiblemente el compuesto que genera dióxido de carbono es una mezcla gaseosa de dióxido de carbono y otros gases tal como dióxido de carbono que contiene gases de combustión expulsados de procesos industriales como procesos de combustión o procesos de calcinación o semejantes, o el compuesto que genera dióxido de carbono es dióxido de carbono gaseoso. Cuando se usa una mezcla gaseosa de dióxido de carbono y otros gases, entonces el dióxido de carbono está presente en el rango de 8 hasta aproximadamente 99% en volumen, y preferiblemente en el rango de 10 hasta 25% en volumen, por ejemplo 20% en volumen.

20 El dióxido de carbono gaseoso se puede obtener a partir de un tanque de almacenamiento, en el cual se mantiene en la fase líquida. Sujeto al índice de consumo del dióxido de carbono y el ambiente se pueden usar tanto tanques criogénicos como aislados convencionalmente. La conversión del dióxido de carbono líquido en el dióxido de carbono gaseoso se puede realizar usando un vaporizador de aire caliente, o un sistema de vaporización a base de vapor o eléctrico. De ser necesario, la presión del dióxido de carbono gaseoso se puede reducir antes del paso de inyección, por ejemplo, usando una válvula de reducción de presión.

25 El dióxido de carbono gaseoso se puede inyectar en una corriente de agua de alimentación a un índice controlado, formando una dispersión de burbujas de dióxido de carbono en la corriente y permitiendo que las burbujas se disuelvan allí. Por ejemplo, la disolución del dióxido de carbono en el agua de alimentación se puede facilitar proveyendo la corriente de agua de alimentación a un índice de flujo de 40-60 mg/l de acuerdo con la concentración inicial de CO<sub>2</sub> en el permeado/destilado, el valor pH de objetivo final (CO<sub>2</sub> en exceso) y concentración de calcio de objetivo final (CaCO<sub>3</sub> agregado).

30 De acuerdo con una realización de ejemplo, el dióxido de carbono se introduce en el agua usada para la preparación de la solución de carbonato de calcio en una región turbulenta del agua, donde la turbulencia se puede crear, por ejemplo mediante una restricción en las tuberías. Por ejemplo, el dióxido de carbono se puede introducir en la boca de un venturi dispuesto en las tuberías. La reducción del área transversal de la tubería en la boca del venturi crea flujo turbulento de energía suficiente para desintegrar el dióxido de carbono en burbujas relativamente pequeñas y en consecuencia facilitar su disolución. De acuerdo con una realización, el dióxido de carbono se introduce bajo presión en la corriente de agua. De acuerdo con otra realización de la presente invención, la disolución del dióxido de carbono en el agua que se usa para la preparación de la solución de carbonato de calcio es facilitada mediante un mezclador estático.

40 Una válvula de control de flujo u otros medios se pueden usar para controlar el índice de flujo del dióxido de carbono en el agua que se usa para la preparación de la solución de carbonato de calcio. Por ejemplo, un bloque de dosificación de CO<sub>2</sub> y un dispositivo de medición de CO<sub>2</sub> en línea se pueden usar para controlar el índice del flujo de CO<sub>2</sub>. De acuerdo con una realización de ejemplo de la invención, el CO<sub>2</sub> se inyecta usando una unidad combinada que comprende una unidad de dosificación de CO<sub>2</sub>, un mezclador estático y un dispositivo de medición de CO<sub>2</sub> en línea.

45 El dióxido de carbono acidifica el agua de alimentación formando ácido carbónico. La cantidad de dióxido de carbono que se inyecta en el agua de alimentación dependerá de la cantidad de dióxido de carbono que ya se encuentra presente en el agua de alimentación. La cantidad de dióxido de carbono que se encuentra ya presente en agua de alimentación, a su vez, dependerá, por ejemplo de la corriente ascendente de tratamiento del agua de alimentación. El agua de alimentación, por ejemplo, que ha sido desalinizada mediante evaporación instantánea contendrá otra cantidad de dióxido de carbono, y por lo tanto otro pH, que el agua de alimentación que ha sido desalinizada mediante osmosis inversa. El agua de alimentación, por ejemplo, que ha sido desalinizada mediante osmosis inversa puede tener un pH de aproximadamente 5,3 y una cantidad de CO<sub>2</sub> de aproximadamente 1,5 mg/l.

La remineralización del agua de alimentación se induce inyectando la solución de carbonato de calcio que comprende el carbonato de calcio disuelto y sus especies de reacción en el agua de alimentación.



La solución de carbonato de calcio que se inyecta en el agua de alimentación comprende carbonato de calcio disuelto. De acuerdo con una realización la concentración de carbonato de calcio en la solución va desde 15 hasta 200 mg/L, preferiblemente desde 30 hasta 150 mg/L, y con la mayor preferencia desde 100 hasta 125 mg/L, o desde 15 a 100 mg/L, preferiblemente desde 20 a 80 mg/L, y con la mayor preferencia desde 40 a 60 mg/L.

- 5 El carbonato de calcio que se usa para la preparación de la solución acuosa de carbonato de calcio del paso b) posee un tamaño de partícula mediano en peso  $d_{50}$  en rango de micrómetro. De acuerdo con una realización, el calcio micronizado tiene un tamaño de partícula mediano en peso  $d_{50}$  que va desde 0,1 hasta 100  $\mu\text{m}$ , desde 0,5 hasta 50  $\mu\text{m}$ , desde 1 hasta 15  $\mu\text{m}$ , preferiblemente desde 2 hasta 10  $\mu\text{m}$ , como la mayor preferencia desde 3 hasta 5  $\mu\text{m}$ , o el carbonato de calcio tiene un tamaño de partícula mediano en peso  $d_{50}$  que va desde 1 hasta 50  $\mu\text{m}$ , desde 2 hasta 20  $\mu\text{m}$ , preferiblemente desde 5 hasta 15  $\mu\text{m}$ , y con la mayor preferencia desde 8 hasta 12  $\mu\text{m}$ .

15 Los ejemplos para carbonatos de calcio adecuados son carbonato de calcio molido, carbonato de calcio precipitado, o una mezcla del mismo. Un carbonato de calcio molido natural (GCC) puede provenir de, por ejemplo uno o más de mármol, piedra caliza, tiza, y/o dolomita. Un carbonato de calcio precipitado (PCC) puede presentar, por ejemplo uno o más de formas cristalinas mineralógicas de aragonita, de vaterita y/o calcítica. La aragonita está comúnmente en forma acicular, mientras que la vaterita pertenece al sistema cristalino hexagonal. La calcita puede crear formas escalenoédrica, prismática, esférica, y romboédrica.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el carbonato de calcio es un carbonato de calcio molido (GCC). De acuerdo con una realización preferida, el carbonato de calcio es un carbonato de calcio molido que tiene un tamaño de partícula que va desde 3 hasta 5  $\mu\text{m}$ .

- 20 De acuerdo con otra realización de la presente invención, el carbonato de calcio comprende un contenido de HCl insoluble que va desde 0,02 hasta 2,5 % en peso, 0,05 hasta 1,5 % en peso, o 0,1 hasta 0,6 % en peso, en base al peso total del carbonato de calcio. Preferiblemente, el contenido de HCl insoluble del carbonato de calcio no excede 0,6 % en peso, en base al peso total del carbonato de calcio. El contenido de HCl insoluble puede ser, por ejemplo minerales tal como cuarzo, silicato o mica.

25 Además del carbonato de calcio, la solución de carbonato de calcio puede comprender minerales micronizados adicionales. De acuerdo con una realización, la solución de carbonato de calcio puede comprender carbonato de magnesio micronizado, carbonato de calcio y magnesio, por ejemplo piedra caliza dolomítica, dolomita calcárea o dolomita semicalcinada, óxido de magnesio tal como dolomita calcinada, sulfato de magnesio, hidrógeno carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de sodio u otros minerales que contienen oligoelementos esenciales.

- 30 De acuerdo con una realización de la presente invención, la solución de carbonato de calcio se prepara justo antes de ser combinada con el agua de alimentación. La preparación de la solución de carbonato de calcio en el sitio puede preferirse. La razón es que cuando la solución de carbonato de calcio no se prepara en el lugar y/o recientemente puede requerirse el agregado de agentes adicionales tal como estabilizadores o biocidas a la solución de carbonato de calcio por cuestiones de estabilización. Sin embargo, dichos agentes pueden ser compuestos no deseados en el agua remineralizada, por ejemplo por cuestiones tóxicas o pueden inhibir la formación de iones  $\text{Ca}^{2+}$  disponibles libremente. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el período de tiempo entre la preparación de la solución de carbonato de calcio y la inyección de la solución de carbonato de calcio es suficientemente corta para evitar el crecimiento bacteriano en la solución de carbonato de calcio. De acuerdo con una realización de ejemplo, el período de tiempo entre la preparación de la solución de carbonato de calcio y la inyección de la solución de carbonato de calcio es menor de 48 horas, menor de 24 horas, menor de 12 horas, menor de 5 horas, menor de 2 horas o menor de 1 hora. De acuerdo con otra realización de la presente invención, la solución inyectada reúne los requerimientos de calidad microbiológica especificados por los lineamientos nacionales para el agua potable.

45 La solución de carbonato de calcio se puede preparar, por ejemplo, usando un mezclador tal como un agitador mecánico para soluciones, o un dispositivo de mezcla polvo-líquido específico para soluciones más concentradas de carbonato de calcio, o un reactor de ciclo continuo. De acuerdo con una realización de la presente invención, la solución de carbonato de calcio se prepara usando una máquina de mezcla, donde la máquina de mezcla posibilita la mezcla simultánea y dosificación de la solución de carbonato de calcio.

50 El agua que se usa para preparar la solución puede, por ejemplo, ser agua destilada, agua de alimentación o agua industrial. De acuerdo con una realización preferida de la invención, el agua que se usa para preparar la solución es agua de alimentación, por ejemplo permeado o destilado que se obtiene de un proceso de destilación. De acuerdo con una realización de ejemplo, el agua que se usa para preparar la solución de carbonato de calcio es dióxido de carbono acidificado. Sin limitarnos a alguna teoría, se cree que tal pretratamiento de  $\text{CO}_2$  del agua que se usa para preparar la solución de carbonato de calcio aumenta la disolución de carbonato de calcio en el agua, y por lo tanto disminuye el tiempo de reacción.

55

De acuerdo con una realización la solución de carbonato de calcio que comprende carbonato de calcio disuelto se inyecta directamente en una corriente de agua de alimentación. Por ejemplo, la solución de carbonato de calcio se puede inyectar en la corriente del agua de alimentación a un índice controlado mediante una bomba que se comunica con un depósito de almacenamiento para la solución. Preferiblemente, la solución de carbonato de calcio se puede inyectar en la corriente del agua de alimentación a un índice de 1 hasta 200 l/m<sup>3</sup> de agua de alimentación, sujeto a la concentración de solución y la concentración final en el agua remineralizada. De acuerdo con otra realización la solución de carbonato de calcio que comprende carbonato de calcio disuelto se mezcla con el agua de alimentación en una cámara de reacción, por ejemplo usando un mezclador tal como un mezclador mecánico. Aún de acuerdo otra realización la solución de carbonato de calcio se inyecta en un tanque que recibe el flujo completo de agua de alimentación.

De acuerdo con una realización de la presente invención, solamente una parte del agua de alimentación se remineraliza inyectando la solución de carbonato de calcio, y posteriormente, el agua remineralizada se combina con agua de alimentación no tratada. De manera opcional, solamente una parte del agua de alimentación se remineraliza a una concentración de carbonato de calcio alta en comparación con el valor objetivo final, y, posteriormente, el agua remineralizada se combina con agua de alimentación no tratada.

De acuerdo con otra realización la solución concentrada de carbonato de calcio o parte de la solución concentrada de carbonato de calcio se filtra, por ejemplo mediante ultra filtración, para reducir adicionalmente el nivel de turbidez del agua remineralizada.

Para los fines de la presente invención, el término "solución concentrada de carbonato de calcio" debe entenderse como una solución de carbonato de calcio que contiene la máxima cantidad posible de carbonato de calcio disuelto en el solvente respectivo. Esta mayor cantidad posible de carbonato de calcio disuelto se puede determinar a través de métodos conocidos por la persona con experiencia en el arte, tal como la medición de la conductividad, o la medición de la dureza mediante titulación.

La calidad del agua remineralizada puede, por ejemplo, evaluarse mediante el índice de Saturación de Langelier (LSI). De acuerdo con una realización, el agua remineralizada tiene un Índice de Saturación de Langelier que va desde -1 hasta 2, preferiblemente desde -0,5 hasta 0,5, con mayor preferencia desde -0,2 hasta 0,2. De acuerdo con otra realización, el agua remineralizada tiene un Índice de Densidad de Sedimentos SDI<sub>15</sub> debajo de 5, preferiblemente debajo de 4, y con mayor preferencia debajo de 3. Aún de acuerdo con otra realización el agua remineralizada tiene un Índice de Ensuciamiento de Membrana MFI<sub>0,45</sub> debajo de 4, preferiblemente debajo de 2,5, con mayor preferencia debajo de 2. La evaluación se puede realizar, por ejemplo midiendo el pH del agua de alimentación tratada continuamente. Sujeto al sistema de remineralización, se puede medir el pH del pH tratado, por ejemplo en una corriente de agua tratada, en una cámara de reacción, donde la solución de carbonato de calcio y el agua de alimentación se mezcla, o en un tanque de almacenamiento para el agua remineralizada. De acuerdo con una realización de la presente invención, el pH se mide 30 min, 20 min, 10 min, 5 min o 2 min después del paso de remineralización. La medición del valor pH se puede realizar a temperatura ambiente, es decir a aproximadamente 20°C.

De acuerdo con una realización de ejemplo de la invención, la cantidad de la solución inyectada de carbonato de calcio se controla detectando el valor pH del agua de alimentación tratada. De forma alternativa o adicional, la cantidad de la solución inyectada de carbonato de calcio se controla detectando parámetros tal como alcalinidad, dureza total, conductividad, concentración de calcio, concentración de CO<sub>2</sub>, total de sólidos disueltos, o turbidez. De acuerdo con una realización, el proceso de la presente invención además comprende los pasos de (d) medir un valor parámetro del agua remineralizada, donde el parámetro se selecciona entre el grupo compuesto por alcalinidad, dureza total, conductividad, concentración de calcio, pH, concentración de CO<sub>2</sub>, total de sólidos disueltos, o turbidez del agua remineralizada, (e) comparar el valor parámetro medido con un valor parámetro predeterminado, y (f) proveer la cantidad de solución inyectada de carbonato de calcio sobre la base de la diferencia entre el valor parámetro medido y el predeterminado.

De acuerdo con una realización, el valor parámetro predeterminado es un valor pH, donde el valor pH va desde 5,5 hasta 9, preferiblemente desde 7 hasta 8,5.

La Fig. 1 muestra un esquema de un aparato que se puede usar para hacer funcionar el método de la invención. En esta realización, el agua de alimentación fluye desde un depósito (1) hacia una tubería (2). Un tubo adicional (12) se dispone entre el depósito (1) y un tanque de almacenamiento (9). El tubo (12) tiene una entrada de gas (5) a través de la cual dióxido de carbono de una fuente de dióxido de carbono (4) se puede inyectar en el agua de alimentación para preparar CO<sub>2</sub> - agua acidificada en un primer paso. Un mezclador (8) se conecta al tubo (12) dirección

descendente al depósito (1). En el mezclador (8), la solución de carbonato de calcio se prepara en el lugar mezclando agua que se obtiene del depósito (1) a través del tubo (12) y el carbonato de calcio obtenido de un recipiente de almacenamiento (7). Un tanque de almacenamiento (9) puede estar en conexión con el tubo (12). Cuando está presente, se lo suministra después del mezclador (8) a fin de almacenar la solución de carbonato de calcio antes de su introducción en la corriente del agua de alimentación. Una entrada (10) se ubica dirección descendente del depósito (1) en tuberías (2) a través de la cual la solución de carbonato de calcio que comprende carbonato de calcio disuelto que proviene del mezclador (8) se inyecta en la corriente del agua de alimentación a través del tanque de almacenamiento (9), cuando está presente. El pH del agua remineralizada se puede medir en dirección descendente de la entrada de la lechada (10) en un punto de muestra (11). De acuerdo con una realización el índice de flujo del agua de alimentación es 20 000 y 500 000 m<sup>3</sup> por día.

La Fig. 2 muestra otra realización de la presente invención. En esta realización, la suspensión acuosa de carbonato de calcio se prepara en un primer paso introduciendo el carbonato de calcio obtenido de un recipiente de almacenamiento (7) en el agua de alimentación que se obtiene del depósito (1) y fluye a través del tubo (12). En un segundo paso, el dióxido de carbono de una fuente de dióxido de carbono (4) se combina con el agua del tubo (12) que ya contiene la suspensión de carbonato de calcio en el mezclador (8). Luego, el agua que contiene la suspensión de carbonato de calcio y el dióxido de carbono se mezclan a fin de obtener la solución de carbonato de calcio que comprende carbonato de calcio disuelto. A través de la entrada (10) que se ubica en la tubería (2) en dirección descendente del depósito (1), la solución de carbonato de calcio que comprende carbonato de calcio disuelto que proviene del mezclador (8) luego se inyecta en la corriente del agua de alimentación. El pH del agua remineralizada se puede medir en dirección descendente de la entrada de lechada (10) en un punto de muestra (11). De acuerdo con una realización el índice de flujo del agua de alimentación es 20 000 y 500 000 m<sup>3</sup> por día.

Se observa que el tanque de almacenamiento (9) es una característica opcional para llevar a cabo el proceso de la presente invención. En otras palabras, el tanque de almacenamiento (9) no tiene que estar presente en realizaciones de la presente invención. En este caso, la solución de carbonato de calcio es directamente inyectada desde el mezclador (8) en la corriente del agua de alimentación de la tubería (2) a través de la entrada (10).

El proceso de la invención se puede usar para producir agua potable, agua de recreación tal como agua para piletas de natación, agua industrial para aplicaciones de procesos, agua de riego, o agua para recarga de pozos o acuíferos.

De acuerdo con una realización, las concentraciones de dióxido de carbono y carbonato de calcio en el agua remineralizada reúnen los valores requeridos para calidad de agua potable, que se establecen por lineamientos nacionales. De acuerdo con una realización el agua remineralizada que se obtiene mediante el proceso de la invención tiene una concentración de calcio que va desde 15 hasta 200 mg/L como CaCO<sub>3</sub>, preferiblemente desde 30 hasta 150 mg/L, y con la mayor preferencia desde 40 hasta 60 mg/L, o preferiblemente desde 50 hasta 150 mg/L como CaCO<sub>3</sub>, y con la mayor preferencia desde 100 hasta 125 mg/L como CaCO<sub>3</sub>. En el caso donde la solución comprende una sal de magnesio adicional tal como carbonato de magnesio, o sulfato de magnesio, el agua remineralizada que se obtiene mediante el proceso de la invención puede tener una concentración de magnesio que va desde 5 hasta 25 mg/L, preferiblemente desde 5 hasta 15 mg/L, y con la mayor preferencia desde 8 hasta 12 mg/L.

De acuerdo con una realización de la presente invención el agua remineralizada tiene una turbidez menor de 5,0 NTU, menor de 1,0 NTU, menor de 0,5 NTU, o menor de 0,3 NTU.

De acuerdo con una realización de ejemplo de la presente invención el agua remineralizada tiene un LSI que va desde -0,2 hasta +0,2, una concentración de calcio desde 15 hasta 200 mg/L, una concentración de magnesio que va desde 5 hasta 25 mg/L, una alcalinidad entre 100 y 200 mg/L como CaCO<sub>3</sub>, un pH entre 7 y 8,5, y una turbidez menor de 0,5 NTU.

De acuerdo con una realización de la presente invención un paso de eliminación de partícula se lleva a cabo después de la mineralización, por ejemplo para reducir el nivel de turbidez del agua remineralizada. De acuerdo con una realización un paso de sedimentación se lleva a cabo. Por ejemplo, el agua de alimentación y/o agua remineralizada puede ser entubada hacia un tanque de clarificación o de almacenamiento para reducir adicionalmente el nivel de turbidez del agua. De acuerdo con otra realización las partículas se pueden eliminar mediante decantación. De forma alternativa, por lo menos una parte del agua de alimentación y/o agua remineralizada se puede filtrar, por ejemplo mediante ultra filtración, para reducir adicionalmente el nivel de turbidez del agua.

## Ejemplos

Los siguientes ejemplos presentan la preparación de diferentes soluciones de carbonato de calcio en diversas concentraciones, que fueron preparadas desde un rango de productos de carbonato de calcio de acuerdo con sus propiedades físicas y químicas, por ejemplo piedras de carbonato, tamaño de partícula mediano, contenido insoluble y así sucesivamente.

- 5 La siguiente Tabla 1 sintetiza los diferentes productos de carbonato de calcio usados durante los ensayos de remineralización.

Tabla 1

Muestras <sup>[1]</sup>	Piedra de carbonato de calcio	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	HCl insoluble (%)
A	Piedra caliza	3,0	0,1
B	Mármol	1,8	1,5
C	Mármol	2,8	1,5
D	Mármol	3,3	2,0
E	Mármol	8,0	2,0
F	Mármol	4,4	0,2
G	Mármol	10,8	0,2
H	PCC	0,6	0,1

<sup>[1]</sup> Debe observarse que todos los carbonato de calcio antes enumerados se encuentran disponibles comercialmente por parte de Omya, Suiza.

**A. Ejemplos de Lab:**

- 10 Se evaluaron tres muestras para este estudio, la muestra A es un carbonato de calcio de piedra caliza de Francia y las muestras B y C son un carbonato de calcio de mármol suministrado por la misma planta en Australia, pero con un tamaño de partícula mediano en peso distinto.

La Tabla 2 sintetiza los diferentes productos usados durante las pruebas de remineralización llevadas a cabo a escala de laboratorio.

- 15

Tabla 2

Muestra	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	CaCO <sub>3</sub> (%)	HCl insoluble (%)
A	3,0	99,3	0,1
B	1,8	95,0	1,5
C	2,8	95,0	1,5

El agua usada para estas pruebas de remineralización fue agua que se obtuvo mediante osmosis inversa (RO) y que tiene la siguiente calidad promedio:

## ES 2 601 883 T3

	pH	Temperatura (°C)	Alcalinidad (mg/L como CaCO <sub>3</sub> )	Conductividad (µS/cm)	Turbidez (NTU)
Agua de alimentación	5,4 - 5,6	20 - 22	6,3 - 6,5	15 - 17	< 0,1

El dióxido de carbono usado se encuentra comercialmente disponible como "Kohlendioxid 3.0" de PanGas AG, Dagmersellen, Suiza. La pureza es  $\geq 99,9$  % en vol.

A.1 Concentración máxima de carbonato de calcio disuelto en solución:

### 5 Preparación de solución de carbonato de calcio

La concentración máxima de carbonato de calcio disuelto en agua de RO (osmosis inversa) se investigó mezclando CaCO<sub>3</sub> con agua de RO que fue preosificada con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). En CO<sub>2</sub> - condiciones acidificadas uno espera disolver hasta 1 g de CaCO<sub>3</sub>. Todas las pruebas de lab fueron ensayadas por lote de 1L de agua RO con preosificación de CO<sub>2</sub> a 1,5 L/min durante 30 segundos a través de una tobera de vidrio ubicada dentro de la muestra de agua de RO.

El carbonato de calcio de piedra caliza (muestra A) se usó para evaluación inicial. Las concentraciones iniciales de 0,6, 0,8, 1,0 y 1,2 g/L de CaCO<sub>3</sub> en CO<sub>2</sub> - agua RO acidificada se prepararon, y cada una de esas muestras de agua que tienen una diferente concentración de CaCO<sub>3</sub> se agitó durante 5 min en una botella cerrada, y luego se dejó sedimentar durante 24h. El sobrenadante para cada muestra de agua que tiene una concentración inicial de CaCO<sub>3</sub> diferente fue tomada y analizada.

La Tabla 3 muestra los diferentes resultados obtenidos para la preparación de la solución concentrada de CaCO<sub>3</sub> en CO<sub>2</sub> - agua acidificada usando la muestra A en diferentes concentraciones de CaCO<sub>3</sub> en el agua de RO (osmosis inversa).

Tabla 3

Concentración de CaCO <sub>3</sub> inicial (g/L)	pH	Alcalinidad (mg/L como CaCO <sub>3</sub> )
0,6	6,13	405,6
0,8	6,22	438,2
1,0	6,31	<b>466,8</b>
1,2	6,52	387,8

La alcalinidad máxima de los cuatro sobrenadantes fue 466,8 mg/L como CaCO<sub>3</sub>. Esta máxima alcalinidad se obtuvo en el sobrenadante preparado por el agregado de 1,0 g/L CaCO<sub>3</sub> en CO<sub>2</sub> - agua RO acidificada. Sin embargo algo de precipitado podía aún observarse en el fondo del matraz.

Las muestras B y C de carbonato de calcio de mármol se producen a partir de un único sitio de producción, pero tienen diferente tamaño de partícula mediano en peso. Ambos productos también fueron evaluados para la determinación de la concentración máxima de CaCO<sub>3</sub> disuelto en CO<sub>2</sub> - agua RO acidificada.

Esta prueba se realizó bajo las mismas condiciones que para la prueba anterior. Las concentraciones de CaCO<sub>3</sub> iniciales que se usaron fueron 0,5 y 0,7 g/L para ambas muestras B y C. Los sobrenadantes obtenidos después de 24h de sedimentación fueron extraídas como muestras y se analizaron.

5 La Tabla 4 muestra los diferentes resultados obtenidos para la preparación de las diferentes soluciones de CaCO<sub>3</sub> concentradas en CO<sub>2</sub> - agua acidificada usando muestras B y C en dos diferentes concentraciones de CaCO<sub>3</sub> en el RO.

Tabla 4

Muestras	Concentración de CaCO <sub>3</sub> inicial (g/L)	pH	Alcalinidad (mg/L como CaCO <sub>3</sub> )	Conductividad (µS/cm)	Turbidez (NTU)
B	0,5	5,90	423,1	1 063	3,64
B	0,7	6,01	<b>529,0</b>	1 449	3,58
C	0,5	5,86	386,3	898	1,88
C	0,7	5,97	<b>516,4</b>	1 293	3,37

10 Como se puede deducir de la Tabla 4, la máxima alcalinidad de los cuatro sobrenadantes se obtuvo por el agregado de 0,7 g/L CaCO<sub>3</sub> en CO<sub>2</sub> - agua RO acidificada, y alcanzó 529,0 y 516,4 mg/L como CaCO<sub>3</sub> para los sobrenadantes preparados a partir de la muestra B y muestra C, respectivamente. La alcalinidad del sobrenadante preparado de la muestra C con una concentración inicial de 0,5 g/L fue menor de los esperado. La razón para esto no es clara, pero es probablemente debido a una dosificación imprecisa. Sin embargo, se adecua con los valores más bajos que también se observan para conductividad y turbidez. Sin embargo, algo de precipitado también se podía observar en el fondo del matraz.

#### A.2 Cambio de pH durante remineralización con carbonato de calcio:

Algunas pruebas de remineralización se llevaron a cabo dosificando las soluciones de CaCO<sub>3</sub> concentradas del CaCO<sub>3</sub> de mármol (muestras B y C) dentro del agua de RO. Diluyendo la solución de CaCO<sub>3</sub> concentrada dentro del agua de RO, se pueden lograr las propiedades apropiadas para el agua tratada.

20 El volumen de solución de CaCO<sub>3</sub> concentrada agregada al agua de RO se calculó de acuerdo con su alcalinidad, apuntando a un aumento de alcalinidad de 45 mg/L como CaCO<sub>3</sub>. Esta dosificación corresponde a un factor de dilución de 8 - 12 con respecto a la alcalinidad inicial de las soluciones CaCO<sub>3</sub>. El agua de RO que se usa para esta prueba de remineralización tenía un valor pH de 5,32, y la alcalinidad fue 6,32 mg/L como CaCO<sub>3</sub>.

25 Después de 2 minutos de mezcla, se llevó a cabo la toma de muestras y se midieron la conductividad y turbidez, dando valores entre 107 - 118 µS/cm y 0,4 - 0,6 NTU, respectivamente. Después de 10 minutos, el pH final y alcalinidad también fueron medidos dando valores de pH de 6,3 a 6.4, y 50 a 53 mg/L como CaCO<sub>3</sub> para la alcalinidad final, respectivamente.

La Tabla 5 muestra los diferentes resultados obtenidos para la remineralización de agua RO dosificando una solución de CaCO<sub>3</sub> concentrada de muestras B y C dentro del agua RO (agregado de 45 mg/L CaCO<sub>3</sub>).

30

Tabla 5

Muestras		Agua de RO remineralizada			
Nombre / concentración CaCO <sub>3</sub> Inicial	Alcalinidad de solución CaCO <sub>3</sub>  (mg/L como CaCO <sub>3</sub> )	pH <sup>[1]</sup>	Alcalinidad <sup>[1]</sup>  (mg/L como CaCO <sub>3</sub> )	Conductivi- dad <sup>[2]</sup>  (µS/cm)	Turbidez <sup>[2]</sup>  (NTU)
Muestra B:  0,5 g/L	423,1	6,34	51,4	106,7	0,52
Muestra B:  0,7 g/L	529,0	6,44	51,6	111,7	0,39
Muestra C:  0,5 g/L	386,3	6,43	53,2	117,5	0,63
Muestra C:  0,7 g/L	516,4	6,39	49,7	106,7	0,48
<sup>[1]</sup> Medida 10 minutos después del agregado de la solución CaCO <sub>3</sub> al agua de RO.					
<sup>[2]</sup> Medida 2 minutos después del agregado de la solución CaCO <sub>3</sub> al agua de RO.					

5 Comenzando en pH 5,32 del agua de RO el agregado de las soluciones de CaCO<sub>3</sub> indujeron un rápido cambio de pH hasta 6,3 - 6,4, y dentro de unos pocos minutos el pH alcanza un estado estable. El pH final es menor de los valores objetivo entre 7,0 y 8,5. Se sospecha que el CO<sub>2</sub> ha sido sobredosificado durante esta prueba.

10 Como una conclusión para las soluciones de CaCO<sub>3</sub> concentradas en CO<sub>2</sub> - agua de RO saturada, los valores máximos para alcalinidad fue en números redondos 470 mg/L como CaCO<sub>3</sub> para la muestra A de piedra caliza, y entre 520 y 530 mg/L como CaCO<sub>3</sub> para la muestra B y C de mármol. La remineralización con las soluciones concentradas de CaCO<sub>3</sub> presentó un aumento rápido del pH, y el pH estabilizado se obtuvo dentro de unos pocos minutos. El pH final muestra valores entre 6,3 y 6,4 para la remineralización del agua de RO hasta la alcalinidad de 50 mg/L como CaCO<sub>3</sub>, comenzando con agua de RO de un pH de 5,5, y una alcalinidad de 6 mg/L como CaCO<sub>3</sub>.

**B. Ejemplos a escala piloto:**

B.1 Unidad 1 de remineralización piloto:

15 Después de las pruebas de remineralización a escala de laboratorio iniciales, la evaluación piloto con el objetivo de estudiar el rendimiento del proceso a una escala mayor. Los diferentes tipos de carbonato de calcio también fueron evaluados en esta unidad piloto. El agua que se usó fue agua desionizada en lugar de agua de osmosis inversa. El dióxido de carbono que se usó se encuentra comercialmente disponible como "Kohlendioxid 3.0" de PanGas AG, Dagmersellen, Suiza. La pureza es ≥ 99,9 % en vol.

20 La unidad piloto se compuso de un recipiente de mezcla de 100 L donde el CaCO<sub>3</sub> en forma de polvo y el agua desionizada se mezclaron al principio de cada prueba. La solución CaCO<sub>3</sub> resultante luego se bombeó a través de

un reactor tubular a una presión de hasta 2 bar. El CO<sub>2</sub> se dosificó al comienzo del reactor tubular en un índice de flujo definido, y el agua remineralizada fluyó luego a través del reactor tubular para permitir la disolución completa del CaCO<sub>3</sub> en el agua. Las muestras de las soluciones CaCO<sub>3</sub> de concentración fueron tomadas al final de la tubería y el pH, conductividad, turbidez fueron medidos.

- 5 El agua desionizada que se usa para estas pruebas tuvieron la siguiente calidad promedio:

	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (μS/cm)
Agua de alimentación	4,3 - 4,5	25	4 - 7

B.1.1 Concentración máxima de carbonato de calcio disuelto en solución (Muestra A):

- 10 La concentración máxima de carbonato de calcio disuelto en agua desionizada también se ensayó en una unidad piloto en un modo continuo. Las pruebas piloto se realizaron bajo condiciones ácidas dosificando dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en una suspensión de carbonato de calcio en agua. De acuerdo con las anteriores pruebas de laboratorio la alcalinidad máxima se obtuvo para concentración inicial entre 500 y 700 mg/L de carbonato de calcio en agua desionizada bajo CO<sub>2</sub> - condiciones acidificadas. Para todas las pruebas piloto una solución que tiene una concentración inicial de carbonato de calcio se mezcló con el agua desionizada y se bombeó a través de un reactor tubular a un índice de flujo promedio de 15 L/h bajo una presión de aproximadamente 2 bar.

- 15 El carbonato de calcio de piedra caliza (Muestra A) se usó para la prueba piloto inicial con concentraciones iniciales de 0,5, 0,6, 0,7 g/L de CaCO<sub>3</sub> en CO<sub>2</sub> - agua acidificada. El tiempo de residencia en el reactor tubular fue de alrededor de 45 minutos, y cuando se alcanzó un estado estabilizado, las soluciones de carbonato de calcio concentrado resultantes se recogieron en la salida del reactor tubular y se analizaron para determinar pH, turbidez, conductividad y alcalinidad.

- 20 La Tabla 6 muestra los distintos resultados obtenidos para la preparación de la solución CaCO<sub>3</sub> concentrada en CO<sub>2</sub> - agua acidificada usando la muestra A en distintas concentraciones iniciales de CaCO<sub>3</sub> en el agua desionizada.

Tabla 6

Ensayo Nº	Concentración CaCO <sub>3</sub> Inicial (g/l)	pH	Alcalinidad (mg/L como CaCO <sub>3</sub> )	Conductividad (μS/cm)	Turbidez (NTU)
1	0,5	5,52	354	655	1,73
2	0,5	5,63	350	646	1,35
3	0,6	5,47	408	719	2,44
4	0,7	5,69	458	907	3,03

- 25 Como se puede ver en la Tabla 6, la máxima alcalinidad (dentro del rango de dosis usado) cuando se usa la Muestra A se obtuvo para el agregado de 0,7 g/l CaCO<sub>3</sub> en CO<sub>2</sub> - agua de alimentación acidificada y alcanzó 458 mg/L como CaCO<sub>3</sub>, para cuya turbidez fue 3,03 NTU.

B.1.2 Diferentes tipos de carbonato de calcio:



- 5 El carbonato de calcio de piedra caliza (muestra A) de Francia se comparó con otros productos de carbonato de calcio para la preparación de una solución de carbonato de calcio concentrado. De dos plantas de producción diferentes, se evaluaron dos carbonatos de calcio de mármol con diferente tamaño de partícula mediano en peso, es decir muestra D y muestra E se produjeron en la misma planta en Austria, pero tienen un tamaño de partícula mediano en peso de 3,3 y 8,0  $\mu\text{m}$ , respectivamente. De manera similar la muestra F y muestra G se produjeron en la misma planta en Francia, y tienen un tamaño de partícula mediano en peso de 4,4 y 10,8  $\mu\text{m}$ , respectivamente. La diferencia principal entre los dos sitios de producción es la calidad del material de partida, con un contenido insoluble muy alto de 2,0% para la primera planta (muestras D y E) y un contenido insoluble bajo de 0,2% para la segunda planta (muestras F y G). El último producto evaluado, muestra H, era un producto carbonato de calcio precipitado (PCC) de Austria que es muy puro y fino.
- 10

La Tabla 7 sintetiza los diferentes productos de carbonato de calcio usados durante las pruebas de remineralización llevadas a cabo a escala piloto.

Tabla 7

Muestra	d50 ( $\mu\text{m}$ )	Área de superficie específica de BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	HCl insoluble (%)
A	3,0	2,7	0,1
D	3,3	3,8	2,0
E	8,0	2,2	2,0
F	4,4	3,6	0,2
G	10,8	1,7	0,2
H	0,6	19,8	0,1

- 15 Las pruebas piloto se realizaron con una concentración de partida para cada producto carbonato de calcio de 0,5 g/L de  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{CO}_2$  - agua acidificada. El tiempo de residencia en el reactor tubular fue el mismo que en los ensayos piloto previos, es decir alrededor de 45 minutos con un índice de flujo de 15 L/h. Cuando se alcanzó un estado de estabilidad, las soluciones de carbonato de calcio concentrado resultantes se recogieron a la salida del reactor tubular y se analizaron para determinar pH, turbidez, conductividad y alcalinidad.
- 20 La Tabla 8 muestra los distintos resultados obtenidos para la preparación de las soluciones de  $\text{CaCO}_3$  concentrado en  $\text{CO}_2$  - agua acidificada con diferentes carbonatos de calcio para una concentración  $\text{CaCO}_3$  definida en el agua desionizada.

Tabla 8

Ensayo N°	Muestras	Concentración $\text{CaCO}_3$ (g/l) inicial	pH	Alcalinidad (mg/L como $\text{CaCO}_3$ )	Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Turbidez (NTU)
5	A	0,5	5,52	354	655	1,73
6	A	0,5	5,63	350	646	1,35
7	D	0,5	5,59	375	683	19,00
8	E	0,5	5,34	192	397	16,20
9	F	0,5	5,50	313	574	4,34
10	G	0,5	5,24	192	360	2,83

## ES 2 601 883 T3

Ensayo N°	Muestras	Concentración	pH	Alcalinidad	Conductividad	Turbidez
		CaCO <sub>3</sub> (g/l) inicial		(mg/L como CaCO <sub>3</sub> )		
11	H	0,5	5,65	433	798	2,53

5 Como se puede ver en la Tabla 8, cuando se toman muestras a la salida del reactor tubular la solución de carbonato de calcio concentrado con la máxima alcalinidad se obtuvo cuando se usa el producto carbonato de calcio precipitado (PCC) (muestra H). Sin embargo, la turbidez medida para esta solución de carbonato de calcio concentrado no es el valor mínimo obtenido para esta serie de pruebas. En comparación con todos los productos de mármol (muestras D, E, F, G), el carbonato de calcio de piedra caliza (muestra A) presentó valores de turbidez bajos. Al comparar dos productos de distintos tamaños de partícula, por ejemplo muestras D y E, o muestras F y G, se encontró sorpresivamente que cuanto más grande es el tamaño de partícula mediano, se puede lograr la menor turbidez. Sin embargo, como se espera, cuanto menor es el tamaño de partícula mediano, será mayor la alcalinidad final y conductividad.

### B.1.3 Dilución a concentración de remineralización objetivo:

15 Para reunir las calidades de agua objetivo, la solución de carbonato de calcio concentrado se disolvió con agua desionizada. Los factores de dilución se definieron de acuerdo con la alcalinidad inicial del carbonato de calcio concentrado con el objetivo de disminuir la alcalinidad hasta 45 mg/L como CaCO<sub>3</sub>. El pH final se ajustó a 7,8 con una solución NaOH al 5 % en peso, y se midió la turbidez final.

La Tabla 9 muestra los diferentes resultados del agua remineralizada obtenida mediante dosificación de una solución CaCO<sub>3</sub> concentrada de muestra A en el agua desionizada (agregado de 45 mg/L CaCO<sub>3</sub>).

Tabla 9

Soluciones de carbonato de calcio concentrado			Turbidez del agua remineralizada (NTU)
Ensayo N°	Muestra / Concentración CaCO <sub>3</sub> inicial	Alcalinidad inicial (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	
12	Muestra A: 0,5 g/L	350	0,39
13	Muestra A: 0,5 g/L	392	1,03
14	Muestra A: 0,6 g/L	408	0,97
15	Muestra A: 0,7 g/L	458	0,80

20 Como se puede deducir a partir de la Tabla 9, el nivel más bajo de turbidez para estas pruebas de remineralización usando un carbonato de calcio concentrado fue 0,39 NTU (redondeado 0,4 NTU). Los otros ensayos dieron niveles de turbidez más altos entre 0,8 y 1,0 (valores redondeados de 0,97 y 1,03) NTU.

Siguiendo un lineamiento WHO respectivo, existirá muy probablemente en el futuro la demanda de ajustar también el contenido de compuestos de magnesio solubles en el agua potable final a aproximadamente 10 mg/L Mg.

5 Se hizo un intento de ajustar el contenido Mg en la solución a través de la mezcla de sal de magnesio a la muestra A de carbonato de calcio antes de introducir la solución en el reactor tubular. Se seleccionó MgSO<sub>4</sub> como sal Mg soluble, sin embargo, se menciona que el nivel final de sulfato en el agua debería aún permanecer en el rango permitido (< 200 ppm), especialmente cuando el agua tratada se usa para aplicaciones de agricultura. Los factores de dilución también fueron definidos de acuerdo con la alcalinidad inicial del carbonato de calcio concentrado con el objetivo de disminuir la alcalinidad hasta 45 mg/L como CaCO<sub>3</sub>. El pH final se ajustó a 7,8 con una solución NaOH al 5 % en peso, y se midió la turbidez final.

10 La Tabla 10 muestra los diferentes resultados del agua remineralizada dosificando una solución CaCO<sub>3</sub> concentrada de muestra A y sulfato de magnesio en el agua desionizada (agregado de 45 mg/L CaCO<sub>3</sub>).

Tabla 10

Soluciones de carbonato de calcio concentrado			Turbidez del agua remineralizada final (NTU)
Ensayo Nº	Concentración CaCO <sub>3</sub> inicial / concentración MgSO <sub>4</sub> inicial	Alcalinidad inicial (mg/L como CaCO <sub>3</sub> )	
16	[CaCO <sub>3</sub> ] = 0,5 g/L [MgSO <sub>4</sub> ] = 0,1 g/L	367	0,39
17	[CaCO <sub>3</sub> ] = 0,5 g/L [MgSO <sub>4</sub> ] = 0,1 g/L	329	0,37

15 Algunas muestras de agua remineralizada fueron enviadas a un laboratorio de control de calidad de agua a fin de evaluar todas las propiedades del agua potable. Por ejemplo, el agua remineralizada obtenida usando solamente carbonato de calcio y que mostró el nivel de más baja turbidez se obtuvo a partir de los Ensayos Nº 12 y Nº 15. El agua remineralizada obtenida usando una mezcla de carbonato de calcio y sulfato de magnesio y que mostró el nivel de turbidez más bajo se obtuvo a partir del Ensayo Nº 17. Estas tres muestras fueron enviadas al Instituto Carintiano para el Análisis de Alimentos y Control de Calidad, Austria, para análisis, y las muestras de agua fueron aprobadas por el instituto por encontrarse en conformidad con los estrictos lineamientos de Austria para la calidad de agua potable y con los lineamientos WHO para magnesio soluble.

20 La Tabla 11 muestra la calidad de agua potable para el agua remineralizada obtenida dosificando una solución CaCO<sub>3</sub> concentrada de muestra A en el agua desionizada (agregado de 45 mg/L CaCO<sub>3</sub>).

Tabla 11

Propiedades del agua potable	Muestras de agua remineralizada		
	solamente CaCO <sub>3</sub>		CaCO <sub>3</sub> / MgSO <sub>4</sub>
	Ensayo N° 12	Ensayo N° 15	Ensayo N° 17
Calcio (mg/L)	19,0	21,2	21,2
Magnesio (mg/L)	-	-	13,4
Dureza total (mg/L como CaCO <sub>3</sub> )	47,2	52,7	109,7
pH	7,9	7,7	7,7
Índice de saturación	0,1	-0,3	0
Conductividad (µS/cm)	446	216	540
Turbidez (NTU)	0,4	0,3	0,33

B.2 Unidad 2 de remineralización piloto:

5 Luego de las pruebas de remineralización piloto iniciales una nueva serie de ensayos a escala piloto se realizaron en otra unidad de remineralización capaz de trabajar a un rango de presión que va desde 2 - 7 bar, un flujo de agua RO oscila entre 300 y 400 L/h, y una dosificación CO<sub>2</sub> entre 1,1 y 5,5 L/min. El dióxido de carbono usado se encuentra comercialmente disponible como "Kohlendioxid 3.0" de PanGas AG, Dagmersellen, Suiza. La pureza es ≥ 99,9 % en vol.

10 La unidad piloto se compuso de un recipiente de mezcla de 60 L donde el CaCO<sub>3</sub> en forma de polvo y el agua RO se introdujeron en tiempos definidos (es decir más de una vez). La solución CaCO<sub>3</sub> resultante luego se bombeó a través de un mezclador donde el CO<sub>2</sub> se dosificó a un índice de flujo definido, y la solución CaCO<sub>3</sub> concentrada se pasó a través de un tubo para permitir la disolución completa del CaCO<sub>3</sub> en el agua. El tiempo de residencia en el reactor tubular fue de alrededor de 45 minutos, y cuando se alcanzó un estado de estabilidad, las soluciones de carbonato de calcio concentrado resultantes se recogieron a la salida del reactor tubular y se analizaron para  
15 determinar pH, turbidez, conductividad y alcalinidad.

B.2.1 Diferentes presiones de trabajo:

20 Se evaluaron diferentes presiones de trabajo en la unidad piloto de remineralización antes descrita a fin de estudiar el efecto de presión sobre la disolución de carbonato de calcio en agua de RO bajo condiciones ácidas con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). De acuerdo con los resultados de las pruebas piloto anteriores una concentración inicial de 500 mg/L de carbonato de calcio en agua de RO se preparó, y la solución resultante se dosificó con algo de exceso de

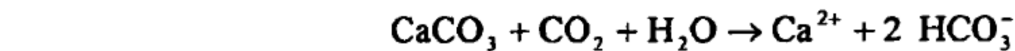
CO<sub>2</sub>. Las pruebas piloto realizadas a diferente presión de trabajo tenían un índice de flujo de 300 L/h, y la presión se varió entre 2 y 7 bar. El carbonato de calcio usado para estas pruebas piloto fue una piedra caliza de Francia (Muestra A).

5 La Tabla 12 muestra los distintos resultados obtenidos para la preparación de la solución CaCO<sub>3</sub> concentrada en CO<sub>2</sub> - agua acidificada usando muestra A que tiene una concentración de 0,5 g/L de CaCO<sub>3</sub> en el agua de RO a presiones diferentes y para un índice de flujo CO<sub>2</sub> de 3,3 L/min.

Tabla 12

Ensayo Nº	Presión (bar)	Temperatura (°C)	pH	Conductividad (µS/cm)	Turbidez (NTU)
18	2,0	27	6,51	660	20
19	2,0	25	6,66	660	23
20	4,0	28	6,55	700	N/A
21	5,5	29	N/A	680	40
22	5,5	28	6,84	670	34
23	6,0	30	6,53	680	28
24	7,0	29	6,91	660	30

10 Estas pruebas piloto mostraron que bajo estas condiciones de evaluación una presión superior no mejora la disolución de CaCO<sub>3</sub> dando como resultado mayor nivel de turbidez para las mayores presiones evaluadas. Una de las consecuencias de usar mayor presión es el aumento de temperatura de la solución CaCO<sub>3</sub> que se debe a las bombas. Por lo tanto, el agua remineralizada que sale de la unidad piloto es más caliente, lo que puede tener un impacto en la solubilidad del CO<sub>2</sub> en el agua. En otras palabras, cuanto más alta es la temperatura del agua, menor es la disolución de CO<sub>2</sub> en el agua. Como consecuencia del esquema de reacción que sigue:



hay menos CaCO<sub>3</sub> disuelto en la solución, que a su vez conlleva a un nivel de turbidez mayor debido a la cantidad de CaCO<sub>3</sub> no disuelto.

B.2.2 Diferentes índices de flujo de CO<sub>2</sub>:

20 Es sumamente sospechado que la dosificación de CO<sub>2</sub> tendrá un impacto significativo en el índice de disolución del CaCO<sub>3</sub> en el agua RO. Por lo tanto, diferentes índices de flujo de CO<sub>2</sub> fueron evaluados para la preparación de la solución concentrada de CaCO<sub>3</sub>. Todas las pruebas se realizaron usando el mismo protocolo según se describió para las pruebas anteriores para una presión definida, pero con diferentes índices de flujo de CO<sub>2</sub>.

25 La Tabla 13 muestra los distintos resultados obtenidos para la preparación de la solución CaCO<sub>3</sub> concentrada en CO<sub>2</sub> - agua acidificada usando muestra A que tiene una concentración de 0,5 g/L de CaCO<sub>3</sub> en el agua RO, a una presión de 5,5 bar usando diferentes índices de flujo de CO<sub>2</sub>.

Tabla 13

Ensayo Nº	Índice de flujo de CO <sub>2</sub> (L/min)	Temperatura (°C)	Conductividad (µS/cm)	Turbidez (NTU)
25	1,1	29	330	138
26	3,3	29	680	40
27	5,5	29	720	7

5 Se puede observar a partir de los resultados presentados en la Tabla 13 que bajo las condiciones evaluadas la solubilidad del CaCO<sub>3</sub> en el agua RO puede ser mejorada cuando se aumenta el índice de flujo de CO<sub>2</sub>. Esto puede provenir del aumento de la conductividad y una disminución de la turbidez en la salida del tubo de reacción, cuando se aumenta el índice de flujo de CO<sub>2</sub>.

B.2.3 Tiempo de Residencia:

10 El tiempo de residencia adjudicado para que tenga lugar la disolución de CaCO<sub>3</sub> también fue estudiado. En este sentido, las pruebas piloto se realizaron usando tanto un único tubo como dos tubos conectados uno después del otro. Este parámetro permitió duplicar el tiempo de residencia desde aproximadamente 45 minutos para un tubo a aproximadamente 90 minutos para dos tubos conectados, y por lo tanto de estudiar el impacto del tiempo de residencia sobre la turbidez y conductividad resultantes.

15 La Tabla 14 muestra los distintos resultados obtenidos para la preparación de la solución de CaCO<sub>3</sub> concentrada en CO<sub>2</sub> - agua acidificada usando la muestra A que tiene una concentración de 0,5 g/L de CaCO<sub>3</sub> en el agua de RO a un índice de flujo CO<sub>2</sub> definido y presión para diferentes tiempos de residencia.

Tabla 14

Ensayo Nº	Presión (bar)	Índice de flujo de CO <sub>2</sub> (L/min)	Tiempo de residencia aproximado (min)	Temperatura (°C)	Conductividad (µS/cm)	Turbidez (NTU)
28	2,0	3,3	45	27	670	20
29	2,5	3,3	90	26	700	4
30	5,5	1,1	45	29	330	138
31	6,0	1,1	90	29	460	85

20 Los dos conjuntos de pruebas presentadas en la Tabla 14 muestran claramente que el tiempo de residencia tiene un efecto directo en la disolución de CaCO<sub>3</sub> en el agua de RO para ambas condiciones evaluadas, es decir Ensayos Nº 28 y Nº 29, y Ensayos Nº 30 y Nº 31. Se puede observar claramente que cuanto más largo el tiempo de residencia, menor será la turbidez, y respectivamente mayor será la conductividad.

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso para la remineralización de agua que comprende los pasos de:

a) proveer agua de alimentación,

5 b) proveer una solución acuosa derivada de carbonato de calcio, donde la solución acuosa comprende carbonato de calcio disuelto y sus especies de reacción, y donde la concentración de carbonato de calcio en la solución es de 0.1 a 1 g/L, y

c) combinar el agua de alimentación del paso a) y la solución acuosa del paso b).

en donde la solución acuosa del paso b) ha sido preparada a través de uno de los siguientes pasos:

10 A) preparar una suspensión acuosa de carbonato de calcio en un primer paso, e introducir cualquiera de: (i) un compuesto que genera dióxido de carbono, (ii) un compuesto que genera dióxido de carbono y un ácido, o (iii) una suspensión ácida a una acuosa de carbonato de calcio en un segundo paso, o

15 B) introducir en un primer paso cualquiera de: (i) un compuesto que genera dióxido de carbono, (ii) un compuesto que genera dióxido de carbono y un ácido, o (iii) un ácido en el agua para ser usado para la preparación de la solución, y luego introducir carbonato de calcio, ya sea en forma seca o como una suspensión en un segundo paso en el agua, o

C) introducir una suspensión de carbonato de calcio y cualquiera de: (i) un compuesto que genera dióxido de carbono, (ii) un compuesto que genera dióxido de carbono y un ácido, o (iii) un ácido simultáneamente.

donde el carbonato de calcio que se usa para la preparación de la solución acuosa del paso b) tiene un tamaño de partícula mediano en peso  $d_{50}$  desde 0.1 a 100  $\mu\text{m}$

20 2. El proceso de la reivindicación 1, donde la concentración de carbonato de calcio en la solución va desde 0,3 hasta 0,8 g/L, y preferiblemente desde 0,5 hasta 0,7 g/L, en base al peso total de la solución.

25 3. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el carbonato de calcio que se usa para la preparación de la solución acuosa del paso b) tiene un tamaño de partícula mediano en peso  $d_{50}$  que va desde 0,5 hasta 50  $\mu\text{m}$ , de 1 a 15  $\mu\text{m}$ , preferiblemente desde 2 hasta 10  $\mu\text{m}$ , con la mayor preferencia 3 hasta 5  $\mu\text{m}$ , o el carbonato de calcio tiene un tamaño de partícula mediano en peso  $d_{50}$  desde 1 hasta 50  $\mu\text{m}$ , desde 2 hasta 20  $\mu\text{m}$ , preferiblemente desde 5 hasta 15  $\mu\text{m}$ , y con la mayor preferencia desde 8 hasta 12  $\mu\text{m}$ .

4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el carbonato de calcio es un carbonato de calcio molido, carbonato de calcio precipitado, o mezclas del mismo.

30 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agua remineralizada obtenida tiene una concentración de calcio como carbonato de calcio que va desde 15 hasta 200 mg/L, preferiblemente desde 30 hasta 150 mg/L, y con la mayor preferencia desde 100 hasta 125 mg/L, o desde 15 hasta 100 mg/L, preferiblemente desde 20 hasta 80 mg/L, y con la mayor preferencia desde 40 hasta 60 mg/L.

35 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la solución del paso b) comprende minerales adicionales que contienen magnesio, potasio o sodio, preferiblemente carbonato de magnesio, carbonato de calcio y magnesio, por ejemplo piedra caliza dolomítica, dolomita calcárea o dolomita semicalcinada, óxido de magnesio tal como dolomita calcinada, sulfato de magnesio, hidrógeno carbonato de potasio, o hidrógeno carbonato de sodio.

7. El proceso de la reivindicación 6, donde el agua remineralizada obtenida tiene una concentración de magnesio que va desde 5 hasta 25 mg/L, preferiblemente desde 5 hasta 15 mg/L, y con la mayor preferencia desde 8 hasta 12 mg/L.

40 8. El proceso de cualquiera de las reivindicación anteriores, donde el agua remineralizada tiene un valor de turbidez menor de 5,0 NTU, menor de 1,0 NTU, menor de 0,5 NTU, o menor de 0,3 NTU.

9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agua remineralizada tiene un Índice de Saturación de Langelier que va desde -1 hasta 2, preferiblemente desde -0,5 hasta 0,5, con mayor preferencia desde -0,2 hasta 0,2.
- 5 10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agua remineralizada tiene un Índice de Densidad de Sedimentos SDI<sub>15</sub> debajo de 5, preferiblemente debajo de 4 y con mayor preferencia debajo de 3.
11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agua remineralizada tiene un Índice de Ensuciamiento de Membrana MFI<sub>0,45</sub> debajo de 4, preferiblemente debajo de 2,5, con mayor preferencia debajo de 2.
- 10 12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agua de alimentación es agua de mar desalinizada, agua salobre o salmuera, agua residual tratada o agua natural tal como agua subterránea, agua de superficie o de lluvia.
13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agua remineralizada se combina con agua de alimentación.
14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el proceso además comprende un paso de eliminación de partícula.
- 15 15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el proceso además comprende los pasos de:
- d) medir un valor parámetro del agua remineralizada, donde el parámetro se selecciona entre el grupo compuesto por alcalinidad, dureza total, conductividad, concentración de calcio, pH, concentración de CO<sub>2</sub>, total de sólidos disueltos y turbidez del agua remineralizada,
- e) comparar el valor parámetro medido con un valor parámetro predeterminado y
- 20 f) proveer la cantidad de solución inyectada de carbonato de calcio sobre la base de la diferencia entre el valor parámetro medido y el predeterminado.
16. El proceso de la reivindicación 15, donde el valor parámetro predeterminado es un valor pH, donde el valor pH va desde 5,5 hasta 9, preferiblemente desde 7 hasta 8,5.
- 25 17. Uso de una solución derivada de carbonato de calcio para remineralización de agua, donde la solución ha sido preparada a través de uno de los siguientes pasos:
- A) preparar una suspensión acuosa de carbonato de calcio en un primer paso, e introducir cualquiera de: (i) un compuesto que genera dióxido de carbono, (ii) un compuesto que genera dióxido de carbono y un ácido, o (iii) una suspensión ácida a una acuosa de carbonato de calcio en un segundo paso, o
- 30 B) introducir en un primer paso cualquiera de: (i) un compuesto que genera dióxido de carbono, (ii) un compuesto que genera dióxido de carbono y un ácido, o (iii) un ácido en el agua para ser usado para la preparación de la solución, y luego introducir carbonato de calcio, ya sea en forma seca o como una suspensión en un segundo paso en el agua, o
- C) introducir una suspensión de carbonato de calcio y cualquiera de: (i) un compuesto que genera dióxido de carbono, (ii) un compuesto que genera dióxido de carbono y un ácido, o (iii) un ácido simultáneamente.
- 35 donde el carbonato de calcio que se usa para la preparación de la solución acuosa tiene un tamaño de partícula mediano en peso  $d_{50}$  desde 0.1 a 100  $\mu\text{m}$ .
18. El uso de la reivindicación 17, donde el agua remineralizada se selecciona entre agua potable, agua de recreación tal como agua para piletas de natación, agua industrial para aplicaciones de procesos, agua de riego, o agua para recarga de pozos y acuíferos.



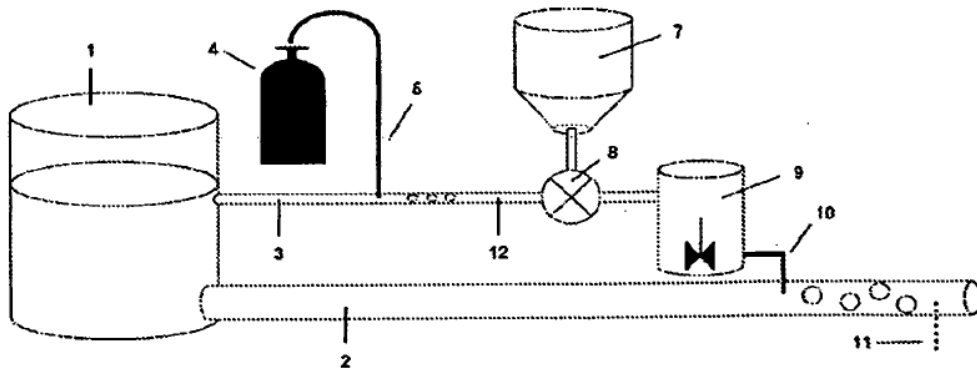


Figura 1

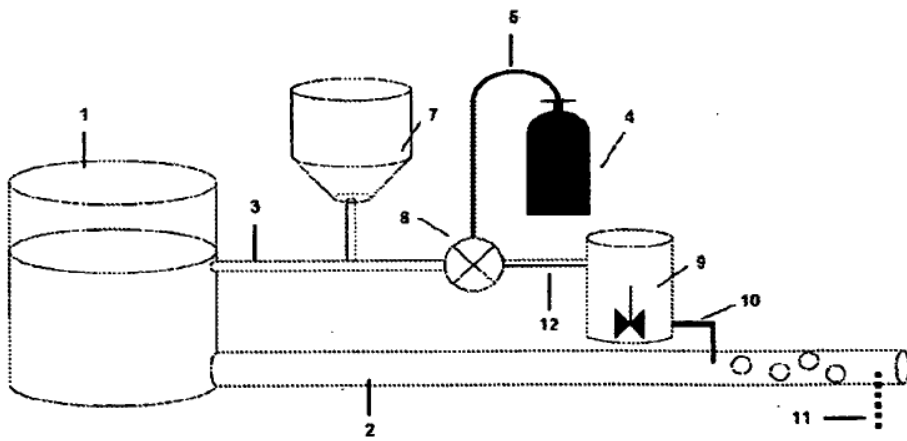


Figura 2