

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 981**

51 Int. Cl.:

C02F 1/42 (2006.01)

C02F 103/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.02.2012 PCT/EP2012/000747**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2012 WO12116788**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2012 E 12707229 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017 EP 2681158**

54 Título: **Tratamiento de aguas salinas brutas provenientes de plantas de desalinización**

30 Prioridad:

02.03.2011 DE 102011012805

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

05.07.2017

73 Titular/es:

**I-E-S E.K., INHABER DR. OLIVER JACOBS
(100.0%)
Senator-Wagner-Weg 4
49088 Osnabrück, DE**

72 Inventor/es:

**JACOBS, OLIVER y
KHAMIZOV, RUSLAN KHAZHSETOVICH**

74 Agente/Representante:

COBO DE LA TORRE, María Victoria

ES 2 621 981 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

Tratamiento de aguas salinas brutas provenientes de plantas de desalinización

5 (0001) La invención hace referencia a un método para el tratamiento de aguas salinas brutas provenientes de plantas de desalinización con un contenido de sal total mayor a 60 g/l, así como un dispositivo para llevar a cabo semejante método.

10 (0002) Es conocido el uso de agua de mar para producir agua potable. Para ello, se separa el agua de mar en una planta desalinizadora de agua de mar en agua dulce y en agua salina bruta. Un método conocido para desalinizar el agua de mar es por ejemplo, la osmosis inversa (en inglés: "Reverseosmose" (RO)) conocida, por ejemplo, en el documento WO 2010/123926 A2. Se pueden emplear como membrana distintos materiales. En el documento previamente mencionado se propone, por ejemplo, una membrana de zeolita A. El contenido de sal del agua de mar, con semejante método, desciende de aprox. 35.000 ppm a un contenido de sal total por debajo de 500 ppm. La osmosis inversa (RO) es un método de membrana que funciona con presión. La presión osmótica del agua de mar es de 25 kg/cm². Cuando el agua de mar es presionada en un sistema de osmosis inversa con una presión mayor a su presión osmótica mediante una membrana, el agua de mar se separa en agua dulce (permeato) y en agua salina (concentrado). Cuanto más alto sea el contenido de sal total, mayor es la presión osmótica. Bombas de alta presión consumen mucha energía y representan un factor de costes importante en la producción de agua dulce. En el método de osmosis inversa de agua de mar (SWRO) convencional se obtiene del agua suministrada aprox. 42% de agua dulce, quedando el 58% de concentrado. El concentrado (agua salina) posee un contenido de sal total de aprox. 60.000 ppm (casi 1,7 veces el contenido de sal del agua de mar). Una desalinización más exhaustiva es complicada de conseguir, no sólo por los problemas de presión, sino también por los problemas de agregar la membrana con yeso y otros agentes endurecedores del agua de mar. Estas limitaciones no se pueden evitar ni con un tratamiento previo con ácido del agua de mar sin tratar, ni añadiendo productos químicos para evitar sedimentos.

30 (0003) Otro método para la producción de agua dulce a partir del agua de mar es la destilación térmica. Entre los métodos de destilación más usuales están la destilación rápida en etapas de depresión múltiples (MSF), la destilación de efecto múltiple (MED) y la compresión de vapor (DK). En la MSF el agua suministrada se calienta y la presión se reduce, de manera que el agua se convierte en vapor de repente. Este proceso representa una etapa de varias etapas conectadas en serie, de las cuales cada una presenta una presión más baja. En el MED, el agua suministrada pasa por varios evaporadores conectados en serie. El vapor de una serie se usa a continuación para evaporar el agua en la siguiente serie. El método DK comprende la evaporización del agua suministrada, la compresión del vapor, el uso siguiente del vapor calentado comprimido como fuente de calor para evaporar otro agua suministrada. Algunas plantas de destilación son una mezcla de métodos de más de una tecnología de desalinización. El producto residual de estos procesos es una solución con una concentración de sal mayor (aguas salinas brutas). En los procesos de destilación térmicos convencionales se obtienen del agua suministrada menos del 47% de agua dulce, y más del 53% de concentrado permanecen. El concentrado posee un contenido de sal total de aprox. 65.000 ppm (casi 1,8 veces el contenido de sal del agua de mar). Estas limitaciones tienen que ver con la producción de residuos en superficies de calefacción de los evaporadores de agentes endurecedores del agua de mar, especialmente yeso. A causa del efecto anómalo de la reducción de la solubilidad del yeso en soluciones calientes, esta limitación se denomina a menudo "barrera de yeso".

45 (0004) Para limitar, al menos, un poco la producción de residuos de yeso sobre las superficies de calefacción, es conocido ya del documento US 5,814,224 A, que el agua de mar se libera antes de la evaporación con ayuda de un intercambiador de iones de calcio. Como intercambiadores de iones se usa aquí una zeolita que se trata con una solución de cloruro de magnesio y una solución de cloruro de sodio a temperaturas ambiente. Con el método según la solicitud de patente de USA previamente mencionada, se obtiene agua dulce a partir del agua de mar. Como producto de residuo permanece un agua salina bruta rica en calcio con un contenido de sal total mayor a 60 g/l. Este agua salina bruta se devuelve a menudo directamente al mar y conduce de este modo a una salinización con notables problemas del medio ambiente. El agua salina bruta no se puede seguir tratando con el método representado en la solicitud de patente de USA mencionada arriba, habida cuenta que la zeolita ya se agota tras varias pasadas y se consume y tendría que ser reemplazada por nueva zeolita. Los costes por la continua renovación de la zeolita y también por el esfuerzo del personal para reemplazar la zeolita serían demasiado altos, de manera que esto no se lleva a cabo en la práctica o tampoco se tiene en consideración seriamente.

60 (0005) Ninguno de los métodos de desalinización industriales mencionados son de una tecnología no contaminante y causan enormes contaminaciones en el mundo acuático y vegetal. Todas las plantas desalinizadoras en el mundo juntas conducen anualmente aprox. 9 kilómetros cúbicos (9 000 000 000 m³/J) de concentrado sin tratamiento directamente en las zonas de costa de los océanos, lo cual conlleva un desequilibrio ecológico. A ello se unen las desventajas económicas. El agua salina bruta conducida en el mar contiene grandes cantidades de componentes valiosos como magnesio, sodio, potasio y metales raros, que no se usan.

65 (0006) Para detener estos problemas, se han desarrollado otros métodos que limitan la proporción del agua salina bruta que resulta. El documento US 6508936 B1 describe un método combinado para la desalinización del agua de mar, para obtener un beneficio muy alto de agua dulce. En el método se combina la nanofiltración, como primer paso de desalinización, que actúa junto con una destilación térmica, como la destilación rápida en etapas de depresión múltiples (MSF) ó la destilación de efecto múltiple (MED). Sin embargo, es desventajoso en este método que el paso

de nanofiltración es relativamente caro para ser utilizado para reducir la dureza del agua de mar, para que en el paso de la destilación térmica siguiente (página 4 de los documentos de solicitud originales) se pueda obtener más agua dulce. También en este método se origina además un agua salina bruta.

5 (0007) Un método para la desalinización de agua de mar sin que se produzca un agua salina bruta que no tiene que
continuar siendo tratada se describe en el documento WO 2007 132477 A1. En este método, el agua de mar se
somete en un paso previo de tratamiento primeramente a una nanofiltración, y preferiblemente se eliminan los iones
bivalentes. La eliminación asciende aprox. al 85% por cada pasada y al retenido además no llegan más del 30% de
10 los iones univalentes. Este retenido con una proporción alta de iones bivalentes se utiliza para obtener magnesio y
otros iones bivalentes. Para el permeato que fundamentalmente no contiene iones bivalentes, se puede emplear una
desalinización por alta presión de tres etapas con ósmosis inversa (HPSWRO) para la producción de agua dulce. El
agua salina purísima (corriente de concentrado HPSWRO con un contenido en sal total de más de 85.000 ppm)
puede ser usado mediante electrólisis para obtener hidróxido de sodio, cloro e hidrógeno. Este método presenta, sin
15 embargo, algunas desventajas. La nanofiltración y el HPSWRO de varias etapas requieren un empleo adicional de
energía y además son muy costosas. Además, en la práctica existen notables dificultades en la eliminación
exhaustiva y separada del magnesio y el calcio del concentrado de nanofiltración.

(0008) En vista del estado de la técnica previamente descrito, la invención presente tiene el objetivo de proporcionar
un método con el cual se pueda tratar el agua salina bruta de plantas de desalinización con un contenido de sal total
20 mayor a 60 g/l, empleando menos energía y de forma económica.

(0009) El objetivo se cumple mediante el dispositivo conforme a la invención según la reivindicación 10^a, así como
mediante el método conforme a la invención para el tratamiento de agua salina bruta de plantas de desalinización
con un contenido de sal total mayor que 60 g/l según la reivindicación 1^a.

25 (0010) El agua salina de plantas de desalinización de varias aguas, así como también del mismo agua de mar,
contiene bastantes más iones de magnesio que iones de calcio. La zeolita A empleada en el paso del método 1a)
puede absorber tanto magnesio como calcio y libera de nuevo estos iones en un exceso notable de sodio. La
concentración de iones de sodio del agua salina del paso e) concentrada usada en el paso f), sin embargo, no es
30 suficiente para desorber ni los iones de magnesio almacenados disueltos en la zeolita, ni los iones de calcio
almacenados disueltos. En el paso del método 1a) la zeolita A se transforma, por ello, en una zeolita modificada
térmicamente (TMZ), en la cual todas las zonas funcionales de la estructura de la zeolita, que pueden absorber
iones de magnesio, son bloqueadas mediante el almacenamiento de iones de magnesio con un mayor revestimiento
de hidrato. Es decisivo para el bloqueo que la temperatura de la solución que contiene los iones de magnesio esté
35 entre 75°C y 100°C y el interior de la columna a continuación se enfría en el paso b), a continuación, hasta un valor
por debajo de 45°C.

(0011) En el paso c) se transforma la forma calcio presente del TMZ después de los pasos a) y b) en la forma sodio
del TMZ. A continuación, en el paso d) se separa el calcio del agua salina bruta a ser tratada en la columna y a
40 cambio se liberan los iones de sodio en el eluato. El eluato se separa a continuación en un agua salina de mayor
concentración, sin embargo, con una concentración de iones de calcio de menos de 1000 mg/l y en agua. En este
caso, se lleva a cabo una concentración del agua salina de mayor concentración frente al eluato obtenido
originalmente en el paso d) en el factor n. la concentración de iones total del eluato es preferiblemente de 130 g/l
45 hasta 300 g/l.

(0012) Después de terminar el paso d) del método según la reivindicación 1^a, el TMZ está presente en la forma
calcio, es decir, el TMZ está apenas ocupado de iones de sodio, en lugar de ello, lo hace especialmente con la forma
calcio. En el paso f) el TMZ se transforma entonces en la forma sodio. En referencia con el relleno TMZ de la
columna, después se puede llevar a cabo de nuevo el paso d). El eluato concentrado que resulta de la columna en el
50 paso del método f) es separado a continuación en sustancias sólidas y en agua.

(0013) Según el paso del método h) de la reivindicación 1^a, los pasos del método d) hasta g) se repiten tantas veces
hasta que la capacidad de TMZ se agota. Esto se manifiesta en que el eluato en el paso d), directamente después
de una transformación del TMZ en la forma sodio a través del paso f) presenta una concentración de iones de calcio
55 ya en el primer volumen de lecho conducido, es decir el volumen, que toma el relleno del TMZ en la columna, que
bajo las mismas condiciones es un 20% mayor que la concentración de iones de calcio en el primer volumen de
lecho conducido en el paso d) directamente después de llevar a cabo los pasos a) hasta c). En el paso d) la forma
sodio del TMZ se transforma en la forma calcio y de este modo se absorben iones de calcio en el TMZ y los iones de
sodio se liberan en el eluato. En el paso f), la forma calcio del TMZ se convierte de nuevo en la forma sodio, en tanto
60 que los iones de sodio del agua salina concentrada del paso e) se absorben en el TMZ y al mismo tiempo los iones
de calcio se liberan en el eluato. Este proceso de trabajo puede repetirse cíclicamente según las propias medidas
aprox. 200 veces, antes de que la capacidad del TMZ se agote. Con un número creciente de los procesos de trabajo
cíclicos previamente mencionados, la capacidad del TMZ de absorber calcio en el paso d) es cada vez menor. En
cuanto la concentración de iones de calcio medida en el primer volumen de lecho conducido en el paso d), es decir,
65 en el eluato que se obtiene directamente después de una transformación inversa del TMZ en la forma sodio a través
del paso f) en el paso d), es mayor de un 20% de la concentración de iones de calcio en el primer volumen de lecho
conducido en el paso d) directamente después de llevarse a cabo los pasos a) hasta c), es decir, directamente
después de una producción nueva del TMZ mediante los pasos de método a) hasta c).

(0014) En el paso e) del método según la reivindicación 1ª se lleva a cabo una concentración del eluato obteniendo agua dulce, sin que los iones de calcio perjudiquen la concentración mediante la aparición de residuos indeseados.

5 (0015) Mediante el método conforme a la invención es posible que el agua salina bruta a ser tratada experimente ya en el paso del método e) una notable concentración obteniéndose agua dulce y el eluato concentrado producido en el paso del método f) esté ya muy concentrado, antes de que se siga tratando en el paso del método g) y se separe en sustancias sólidas y en agua. El tratamiento del eluato concentrado en el paso del método g) es, por ello, notablemente más económico y es posible con menos empleo de energía que en el caso de una separación directa del agua salina bruta en sustancias sólidas y agua. El eluato concentrado tiene preferiblemente una concentración de iones total entre 130 g/l y 300 g/l.

10 (0016) En el paso a) y en el paso d), en la dirección de flujo del agua salina bruta respecto a la columna vertical desde arriba hacia abajo mediante el relleno de lecho de la zeolita A ó del TMZ. En el paso c), así como también en el paso f), la dirección del flujo es, al contrario, desde abajo hacia arriba respecto a la columna dirigida verticalmente a través del lecho del TMZ. Mediante esto se evita una mezcla indeseada de soluciones ricas en calcio y pobres en calcio. En el paso a), así como también en el paso d), se desplaza el límite entre la forma calcio del TMZ y la forma sodio del TMZ desde arriba hacia abajo, mientras que el límite en los pasos del método c) y f) se desplaza desde arriba hacia abajo.

15 (0017) En una configuración especialmente preferible de la invención, el TMZ agotado se trata de nuevo mediante la repetición de los pasos a) hasta c) según la reivindicación 1ª. Un agotamiento del TMZ se manifiesta en el cambio ya mencionado previamente de la concentración de iones de calcio del eluato obtenido en el paso del método d). las investigaciones han demostrado que el TMZ agotado puede regenerarse aprox. 10 veces. Teniendo en cuenta la regeneración del TMZ agotado, el paso del método d) puede ser repetido con el mismo relleno de sorbente aprox. 2000 veces (200 veces hasta el agotamiento del TMZ, 10 veces la regeneración del TMZ agotado). El paso de método d), así como también el paso de método f), duran normalmente respectivamente aprox. 4 horas. Con ello, la duración de uso total de un relleno de sorbente único aprox. dos años.

20 (0018) Justo en el momento en que el TMZ no se puede regenerar más, se sustituye el material de sorbente por nueva zeolita A y el método según la reivindicación 1ª se vuelve a emplear. El material TMZ en la columna se considera que ya no se puede regenerar y se sustituye, cuando el eluato en el paso d) presenta una concentración de iones de calcio directamente después de llevarse a cabo el método según la reivindicación 2ª ya en el primer volumen de lecho conducido, que bajo las mismas condiciones es un 20% mayor que la concentración de iones de calcio en el primer volumen de lecho conducido en el paso del método d) directamente tras una transformación una primera vez de la zeolita A en TMZ mediante la realización de los pasos del método a) hasta c). Mediante la regeneración del TMZ agotado pueden ahorrarse notables costes para el nuevo relleno de la columna con zeolita A.

25 (0019) En una configuración especialmente preferida de la invención, el método conforme a la invención se pone en funcionamiento de forma continua mediante el empleo de otra columna con un relleno de lecho igual respecto a la primera columna. Para ello, los pasos de método a) hasta h) se llevan a cabo según la reivindicación 1ª también en la otra columna. Los pasos en ambas columnas se llevan a cabo, sin embargo, desplazadas en el tiempo entre sí de tal modo, que los pasos d) y f) según la reivindicación 1ª siempre se llevan a cabo al mismo tiempo y se alternan en ambas columnas. Por ejemplo, se lleva a cabo en cada pasada impar en la primera columna el paso f), y al mismo tiempo, en la otra columna, el paso d), y en cada pasada par en la primera columna, el paso d) y, al mismo tiempo, en la otra columna, el paso f). Mediante ello, se hace posible un funcionamiento continuo del método. Mediante el funcionamiento continuo, a su vez, se suprimen los tiempos de espera y se puede doblar la cantidad total del agua salina bruta tratada por tiempo, sin que todos los componentes de un dispositivo tengan que estar presentes doblemente para la realización del método conforme a la invención.

30 (0020) Ventajosamente, la temperatura del agua salina bruta en el paso del método d) de la reivindicación 1ª es siempre mayor que la temperatura del agua salina de mayor concentración en el paso del método f), durante la conducción a través del TMZ de la misma columna. A temperaturas más elevadas mejora la capacidad del TMZ para absorber iones de calcio, en vez de iones de sodio. Habida cuenta que en el paso d) se han de absorber iones de calcio y en el paso f), al contrario, iones de sodio, mediante la elección de temperatura ventajosa previamente mencionada se puede mejorar la absorción del calcio en el paso d) y la liberación de calcio en el paso f).

35 (0021) En una configuración especialmente preferible de la invención, el eluato se concentra en el paso e) en el factor n y la velocidad de flujo en el paso d) es en el factor n mayor que la velocidad de flujo en el paso f). Mediante ello, se consigue que los pasos del método d) y f) duren el mismo tiempo teniendo en cuenta la concentración y los cambios de volumen que resultan de la misma. Esto facilita un funcionamiento continuo del método. Este efecto influye especialmente cuando el método se hace funcionar de forma continua mediante el empleo de dos columnas, como se describió anteriormente.

40 (0022) Ventajosamente, la solución que contiene los iones de magnesio en el paso a) de la reivindicación 1ª se conduce a través del lecho de zeolita A o a través del TMZ con una capacidad agotada, hasta que la composición química del eluato es idéntica a la composición química de la solución que contiene los iones de magnesio. Mediante ello se garantiza que todas las posiciones de la zeolita A receptoras de iones de magnesio sean ocupadas con iones de magnesio y la zeolita A se transforma completamente en TMZ.

(0023) En una configuración especialmente preferible de la invención, la solución que contiene los iones de magnesio en el paso a) está formada por agua salina bruta de plantas de desalinización de agua de mar con un contenido de sal total mayor a 60 g/l. El eluato pobre en calcio que resulta de la columna en el paso a) se somete entonces directamente al paso e) para otro tratamiento como agua salina concentrada, parcialmente descalcificada, siempre que la concentración de iones de calcio sea menor que $\frac{1000}{n}$ mg/l. El eluato rico en calcio obtenido después

con una concentración de iones de calcio mayor a $\frac{1000}{n}$ mg/l se añade de nuevo a la cantidad del agua salina bruta

a ser tratada de la planta de desalinización. En el resultado, el eluato en el paso a) se separa en una primera parte y en una segunda parte, siendo la primera parte ya pobre en iones de calcio, y por ello, puede continuar siendo tratada, siendo al contrario la segunda parte del eluato rica en calcio y análogamente el agua salina bruta tiene que seguir siendo tratada. Mediante esto, el eluato ya pobre en calcio no tiene que pasar innecesariamente por el paso d) del método. Mediante ello se pueden ahorrar costes y tiempo.

(0024) Ventajosamente, la solución con contenido de sodio en el paso c) se forma por el agua salina concentrada y parcialmente descalcificada del paso e). Mediante esto, se evita la producción de una solución separada con contenido en sodio. El agua salina descalcificada y concentrada del paso e) contiene una concentración de iones de sodio de más de 50 g/l. En el caso del tratamiento del agua salina bruta de plantas de desalinización de varias aguas, el agua salina concentrada descalcificada del paso e) contiene normalmente aprox. 63 g/l de iones de sodio.

(0025) Ventajosamente, la separación del eluato se lleva a cabo en el paso e) en agua y agua salina concentrada mediante destilación térmica o destilación de membrana, consiguiéndose una concentración con un contenido de sal total del agua salina concentrada de 130 g/l hasta 300 g/l. Habida cuenta que el eluato del paso d) es pobre en calcio, el eluato puede ser concentrado notablemente, sin que la aparición de yeso y residuos de cal perjudiquen a otra concentración adicional en forma de la denominada "barrera de yeso".

(0026) El objetivo conforme a la invención se cumple además mediante un dispositivo para llevar a cabo el método según una de las reivindicaciones 1ª hasta 9ª con las características de la reivindicación 10ª. El dispositivo comprende una planta de desalinización de agua de mar para separar el agua de mar en agua dulce con un contenido de iones total por debajo de 3 g/l, preferiblemente por debajo de 500 g/l, y un agua salina bruta con un contenido de sal total de más de 60 g/l. El dispositivo comprende además una planta de tratamiento de agua salina bruta que opera posteriormente a la planta de desalinización de agua de mar. La planta de tratamiento de agua salina bruta, presenta a su vez una unidad de sorción para la eliminación parcial de iones de calcio del agua salina bruta según el paso d) de la reivindicación 1ª, que comprende, al menos, una columna dispuesta verticalmente rellena de zeolita modificada térmicamente (TMZ). El TMZ se puede producir de manera que una solución con un contenido de iones de magnesio mayor que 1 g/l con una temperatura entre 75°C y 100°C se conduce a través de las columnas verticales que contienen un relleno de zeolita A. La zeolita A se transforma de este modo en TMZ. Para la estabilización de TMZ, el relleno de las columnas se enfría a continuación ventajosamente a una temperatura por debajo de 45°C. El paso d) del método puede llevarse a cabo generalmente también en una unidad de sorción con sólo una columna vertical. En efecto, entonces se dificulta un funcionamiento que se produce de forma continua.

(0027) La planta de tratamiento de agua salina bruta presenta además según i) de la reivindicación 10ª del dispositivo una unidad de desalinización para separar el agua salina parcialmente descalcificada de la unidad de sorción en agua con un contenido de iones total menor que 500 mg/l y un agua salina concentrada según el paso e) de la reivindicación 1ª. Preferiblemente, la unidad de desalinización está formada, en este caso, por una unidad para la destilación térmica ó para la destilación de membrana.

(0028) La planta de tratamiento de agua salina bruta comprende además una unidad de sustancias sólidas para la separación del agua salina altamente concentrada, rica en calcio en sustancias sólidas y en agua, preferiblemente con un contenido de iones total menor a 500 mg/l, según el paso g) de la reivindicación 1ª. De modo especialmente preferible, la unidad de sustancias sólidas está formada por una unidad para la cristalización fraccionada o la cristalización bajo vacío fraccionada. Mediante la unidad de sustancias sólidas, el eluato altamente concentrado del paso f) de la reivindicación 1ª puede dividirse en agua y sales aprovechables comercialmente.

(0029) La planta de tratamiento de aguas salinas brutas comprende además al menos tres intercambiadores de calor, estando conectados un primer y un segundo intercambiador de calor uno tras otro y delante de la entrada en la unidad de sorción de modo opcional desde arriba sobre la primera columna o desde abajo sobre la otra columna para el calentamiento opcional del agua salina bruta. El primer intercambiador está formado por un recuperador de calor que se puede calentar con el agua salina concentrada, parcialmente descalcificada de la unidad de desalinización. El segundo intercambiador de calor se puede temperar con agua caliente o fría. El tercer intercambiador de calor está dispuesto detrás del recuperador de calor y delante de la entrada en la unidad de sorción, sin embargo, opcionalmente se puede disponer desde abajo en la primera columna o desde abajo en la otra columna. Está conformado además para enfriar el agua salina de la unidad desalinizadora, concentrada, parcialmente descalcificada, caliente que aún sale del recuperador antes de la entrada en la unidad de sorción. En una configuración ventajosa de la invención, el tercer intercambiador de calor se enfría por agua de mar o por agua salina bruta. El primer y el tercer intercambiador de calor sirven para el control de las condiciones de temperatura durante el flujo de paso de los líquidos a través de la unidad de sorción. El recuperador sirve para la recuperación de la energía que se encuentra en los líquidos usados en el método durante el calentamiento. Mediante esto se pueden

reducir los costes de funcionamiento.

(0030) En una configuración preferible de la invención hay dispuesto un grupo de previo tratamiento del agua salina bruta entre la planta de desalinización de agua de mar y la planta de tratamiento de agua salina bruta. El grupo de previo tratamiento del agua salina bruta presenta al menos una columna con un granulado que elimina las sustancias sólidas y los iones de hierro. El granulado está formado de forma especialmente preferible por una zeolita natural. Mediante la eliminación anterior de las sustancias sólidas y los iones de hierro del agua salina bruta antes de su entrada en la unidad de sorción se mejora la longevidad de la unidad de sorción.

(0031) Otros detalles y ventajas de la invención se pueden extraer del ejemplo de ejecución dibujado esquemáticamente descrito a continuación; se muestran:

Fig. 1 un diagrama de flujo de un método conforme a la invención en un dispositivo conforme a la invención,

Fig. 2 un diagrama de flujo y un diagrama conmutación de la unidad de sorción y del intercambiador de calor de la Fig. 1,

Fig. 3 un diagrama de flujo esquemático de la producción, el agotamiento y la regeneración del TMZ.

(0032) A continuación, los elementos del método o del dispositivo que actúan igual están provistos de una cifra de referencia común, siempre que esto sea conveniente. Las características mencionadas a continuación del ejemplo de ejecución pueden ser objeto de la invención naturalmente también individualmente o en otras combinaciones.

(0033) La Fig. 1 muestra un diagrama de flujo de un dispositivo (2) conforme a la invención sobre el cual está representado el método conforme a la invención. El agua de mar con un contenido de sal total de, por ejemplo, 35 g/l, representado por una flecha (4), llega hasta una planta de desalinización de agua de mar (6). La planta de desalinización de agua de mar puede estar formada, por ejemplo por una planta de destilación térmica (MSF, MED, compresión de vapor) o una planta de osmosis inversa (SWRO). El agua de mar se separa en la planta de desalinización de agua de mar (6) en agua potable, representada por la flecha (8), con un contenido de sal total de menos de 3000 mg/l, especialmente menos de 500 mg/l, y en agua salina bruta, por ejemplo, con un contenido de sal de 65 g/l, representado por una flecha (10). El agua potable llega a un depósito (12).

(0034) El agua salina bruta llega en una primera sección de una planta de tratamiento de agua salada bruta (14) que comprende una unidad de sorción (16), una unidad de desalinización (18) y una unidad de sustancias sólidas (20). Los detalles de la planta de tratamiento de agua salina bruta (14) están descritos en la Fig. 2 en detalle. La Fig. 1 sirve solamente para obtener una visión de conjunto.

(0035) El agua salina llega según la Fig. 1 primeramente a la unidad de sorción (16). En la unidad de sorción (16) permanecen los iones de calcio que están contenidos en el agua salina bruta y se intercambian por iones de sodio. El agua salina al menos parcialmente descalcificada, representada por la flecha (22), se conduce al grupo de desalinización (18). Allí se separa el agua salina parcialmente descalcificada en agua potable y en un agua salina de mayor concentración con un contenido de sal total entre 130 g/l y 300 g/l. El agua potable es conducida por la unidad de desalinización (18) en el depósito (12), representado por una flecha (24). El agua salina más concentrada, a su vez, es conducida desde la unidad de desalinización (18) hacia la unidad de sorción (16), representada por una flecha (24). Con ayuda del agua salina de mayor concentración que contiene pocos iones de calcio y muchos iones de sodio, el TMZ contenido en la unidad de sorción (16) se transforma desde la forma calcio a la forma sodio y el agua salina concentrada rica en calcio obtenida de ahí con un contenido de iones total de 130 g/l hasta 300 g/l se añade a la unidad de sustancias sólidas (20), representada por la flecha (26). La unidad de sustancias sólidas (20) se forma preferiblemente por una unidad para la cristalización fraccionada o la cristalización bajo vacío fraccionada. Separa el agua salina concentrada rica en calcio en agua potable, que entonces llega desde allí al depósito (12), representado por la flecha (28), y en sustancias sólidas cristalizadas obtenidas, como sulfato de calcio, cloruro de sodio y diversos potasio, así como sales de magnesio, representados mediante la flecha (30, 32 y 34).

(0036) La Fig. 2 muestra detalles de la planta de tratamiento de aguas salinas brutas (14). Al inicio la zeolita A se transforma en TMZ. Para ello, el agua salina con un contenido de sal de, por ejemplo, 65 g/l, representado por la flecha (10), se calienta en un recuperador (36) y a continuación en un primer intercambiador de calor (38) a una temperatura entre 75°C y 100°C, y a continuación se conduce a través de la válvula (40) a la primera columna vertical (42) con dirección de flujo desde arriba hacia abajo. La primera columna vertical (42) se rellena con un lecho de columna de zeolita A. Como consecuencia del paso del agua salina bruta que contiene muchos iones de magnesio a una temperatura de 75°C hasta 100°C a través del lecho de zeolita A, la zeolita A se transforma en zeolita modificada térmicamente (TMZ) (44). Al mismo tiempo, se desplaza el límite (46) entre la forma calcio del TMZ y la forma sodio del TMZ en la dirección del flujo desde arriba hacia abajo. La primera parte pobre en calcio del eluato de la columna (42) se añade a través de la válvula (48) de la unidad de desalinización (18). Allí se separa el eluato en agua dulce, por un lado, y en un agua salina de mayor concentración pobre en calcio con un contenido de sal total entre 130 g/l y 300 g/l. El eluato rico en calcio que sale a continuación de la primera columna (42) se conduce de vuelta a la reserva de agua salina bruta a ser tratada, representado mediante el conducto (51) y el recipiente de reserva (53).

- (0037) El agua salina de mayor concentración se conduce a continuación a través del conducto (52) para el enfriamiento primeramente por la parte (54) del recuperador (36) que desprende calor, y a continuación, por la parte (56) del intercambiador de calor (58) que desprende calor, y mediante ello, se enfría a una temperatura por debajo de 45°C. Desde allí, el agua salina de mayor concentración se conduce a través del conducto (60) y a través de la válvula (62) desde abajo a la primera columna (42). De este modo, la forma calcio del TMZ se transforma en la forma sodio, de manera que el límite (46) entre las formas en dirección del flujo se desplaza desde abajo hacia arriba. El eluato del agua salina de mayor concentración rica en calcio que sale de la primera columna (42), se conduce a través del conducto (64) a través de la válvula (66) hacia la unidad de sustancias sólidas (20) donde, por un lado, se separa en sustancias sólidas, y por otro lado, en agua potable. Con la otra columna (68) dispuesta verticalmente que está rellena análogamente a la primera columna (42), se procede de forma análoga. Después de la transformación de la zeolita A en el TMZ en la primera columna (42), también la zeolita A en la otra columna (68) se transforma de forma análoga mediante el cierre de las válvulas (40 y 48) correspondientes a la primera columna (42) y la apertura de las válvulas (80 y 82) correspondientes a la otra columna (68) en TMZ.
- (0038) A continuación, comienza el funcionamiento continuo de la planta de tratamiento de agua salina bruta (14) según los pasos d) hasta h) de la reivindicación 1ª que se repiten. El agua salina bruta se suministra a la planta de tratamiento de agua salina bruta (14) a través del conducto (10) y se conduce a través de la parte que enfría (70) del recuperador (36) y del segundo intercambiador de calor (38) y se calienta a una temperatura entre 30°C y 45°C. El agua salina bruta se conduce a continuación a través de la válvula (40) a la primera columna (42), desplazándose el límite (46) entre la forma calcio y la forma sodio del TMZ (44) en la dirección del flujo desde arriba hacia abajo. El eluato que sale por el extremo inferior de la primera columna vertical (42) de un agua salina parcialmente descalcificada se suministra a través de la válvula (48) y el conducto (50) a la unidad de desalinización (18), donde se separa en agua dulce y en un agua salina de mayor concentración. El agua salina de mayor concentración se conduce a través del conducto (52) al recuperador (36) y desde allí al tercer intercambiador de calor (58), donde se enfría a una temperatura por debajo de 45°C. Un enfriamiento es especialmente necesario cuando el agua salina de mayor concentración se calienta previamente, por ejemplo, en un método de destilación en la unidad de desalinización.
- (0039) Después de abandonar el tercer intercambiador de calor (58) a través del conducto (72) y la válvula (74), el agua salina de mayor concentración rica en sodio y pobre en calcio se conduce en dirección del flujo desde abajo hacia arriba a través del relleno de lecho del TMZ de la columna adicional (68). De este modo, la forma calcio del TMZ se transforma en la columna adicional (68) en la forma sodio y el límite (76) entre la forma calcio y la forma sodio del TMZ se desplaza en la dirección del flujo desde abajo hacia arriba. El eluato rico en calcio del agua salina concentrada que sale de la columna adicional se suministra a través del conducto (64) y la válvula (78) a la unidad de sustancias sólidas (20) para la separación en sustancias sólidas y en agua potable.
- (0040) La primera columna (42) y la columna adicional (68) funcionan a continuación de forma continua paralelamente. Mientras que fluye primeramente agua salina bruta en el paso d) a través de la primera columna (42), como se representa en la Fig. 2, paralelamente a ello se conduce agua salina de mayor concentración al mismo tiempo a través de las válvulas (74 y 78) abiertas desde la unidad de desalinización para la reconversión inversa de la forma calcio del TMZ en la forma sodio. En cuanto los iones de calcio atraviesan el lecho TMZ (44) de la primera columna, las válvulas (40 y 48, así como 74 y 78) se cierran y las válvulas (80 y 82, así como 62 y 66) se abren. El agua salina bruta a ser tratada fluye entonces por la columna adicional (68) y es descalcificada, mientras que el agua salina de mayor concentración entra desde la unidad de desalinización (18) a través de la válvula (62) en dirección del flujo desde abajo hacia arriba en la primera columna (42) y allí se transforma la forma sodio del TMZ en su forma calcio. Las columnas (42, 68) funcionan de este modo permanentemente alternadamente y paralelamente.
- (0041) La Fig. 3 ilustra la transformación de la zeolita A (84) en TMZ (86) y su estabilización (88). Los iones de magnesio, disueltos en agua, presentan a una temperatura entre 75°C y 100°C solamente un pequeño revestimiento de hidrato, de manera que los iones de magnesio pueden penetrar sin dificultades en lugares de la zeolita A accesibles a los iones de magnesio, de manera que se produce el TMZ (86). A continuación, el TMZ y el líquido que permanece en el TMZ se enfría a una temperatura por debajo de 45°C. Mediante ello, el revestimiento de hidrato de los iones de magnesio aumenta notablemente, de forma que el ion de magnesio ya no puede salir del TMZ. Se produce una forma estabilizada (88) del TMZ. El revestimiento de hidrato de los iones de magnesio está indicado en la Fig. 3 mediante círculos de distintos tamaños alrededor del ion de magnesio. Durante la conducción permanente de agua salina bruta, por un lado, y agua salina descalcificada de mayor concentración, por otro lado, a través del TMZ, se agota su capacidad, abandonando los iones de magnesio el TMZ a pesar de la fijación mediante el mayor revestimiento de hidrato. Un espacio vacío del TMZ agotado, previamente ocupado por un ion de magnesio con un revestimiento de hidrato, y después liberado está mostrado por la cifra de referencia (90). El TMZ agotado (90) se regenera de nuevo a continuación, representado por las flecha (92 y 94).

REIVINDICACIONES

1ª.- Método para el tratamiento de aguas salinas brutas de plantas de desalinización (6) con un contenido de sal total mayor que 60 g/l comprendiendo los siguientes pasos en este orden:

- a) una solución que contiene iones de magnesio con un contenido de iones de magnesio mayor que 1 g/l, especialmente, aguas salinas brutas de plantas de desalinización de agua de mar (6) con un contenido en sal total mayor que 60 g/l, se conduce con una temperatura entre 75°C y 100°C a través de una primera columna vertical (42) que contiene un relleno de lecho de zeolita A (84) con una dirección de flujo desde arriba hacia abajo, que se transforma a zeolita (TMZ) (44) modificada térmicamente,
- b) el interior de la columna rellena (42) con el lecho del TMZ (44) se enfría a una temperatura menor que 45°C,
- c) una solución que contiene iones de sodio con una concentración de iones de sodio de más de 50 g/l y con una temperatura por debajo de 45°C se conduce con una dirección de flujo desde abajo hacia arriba a través del lecho del TMZ (44) en la primera columna (42),
- d) el agua salina bruta a ser tratada se conduce con una temperatura de 30°C hasta 45°C en dirección del flujo desde arriba hacia abajo a través de la primera columna (42) rellena con un lecho de TMZ hasta que la concentración de iones de calcio del eluato que sale de la primera columna (42) supera un valor de 1000/n mg/l, y con ello, se muestra una ionización de los iones de calcio a través del lecho de TMZ (44), siendo n el factor de concentración del eluato en el siguiente paso e), e) el eluato del paso d) se separa en un dispositivo de desalinización (18) en agua con un contenido en sal total menor que 500 mg/l y en un agua salina de mayor concentración con una concentración de iones de calcio menor que 1000 mg/l, produciéndose una concentración del agua salina de mayor concentración frente al eluato por el factor n,
- f) el agua salina concentrada del paso e) se conduce con una temperatura por debajo de 45°C con una dirección de flujo desde abajo hacia arriba a través del lecho del TMZ (44) en la primera columna (42), g) el eluato concentrado del paso del método f) se separa en una unidad de sustancias sólidas (20) en sustancias sólidas y agua,
- g) el eluato concentrado del paso del método f) se separa en una unidad de sustancias sólidas (20) en sustancias sólidas y agua,
- h) los pasos del método d) hasta g) se repiten tanto tiempo hasta que la capacidad del TMZ (44) se agota, lo cual se manifiesta en que el eluato en el paso d) presenta, directamente después de una transformación del TMZ (44) en la forma sodio mediante el paso f), una concentración de iones de calcio ya en el primer volumen del lecho por el que ha sido conducido, que en iguales condiciones es mayor en un 20%, respecto a la concentración de iones de calcio en el primer volumen de lecho por el que ha sido conducido en el paso d) directamente después de llevarse a cabo los pasos a) hasta c).

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, que se caracteriza por que el TMZ agotado (44,90) se trata mediante la repetición de los pasos a) hasta c) según la reivindicación 1ª, y un agotamiento del TMZ (44,99) se manifiesta en que el eluato en el paso d) presenta, directamente después de una transformación del TMZ en la forma sodio a través del paso f), una concentración de iones de calcio, ya en el primer volumen del lecho por el que ha sido conducido, que en iguales condiciones es mayor en un 20%, respecto a la concentración de iones de calcio en el primer volumen de lecho por el que ha sido conducido en el paso d) directamente después de llevarse a cabo los pasos a) hasta c).

3ª.- Método según una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que el método funciona de forma continua mediante el empleo de una columna (68) adicional con un relleno de lecho igual respecto a la primera columna (42), llevándose a cabo los pasos a) hasta h) conforme a la reivindicación 1ª, también en la columna adicional (68), y los pasos en las columnas (42, 68), sin embargo, se llevan a cabo alternados entre sí en el tiempo, de tal modo que los pasos d) y f) se llevan a cabo según la reivindicación 1ª siempre al mismo tiempo y alternadamente en ambas columnas (42, 68).

4ª.- Método según una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que la temperatura del agua salada bruta en el paso d) siempre es mayor que la temperatura del agua salada de mayor concentración en el paso f) durante la conducción a través del TMZ de la misma columna (42, 68).

5ª.- Método según una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que el eluato en el paso e) se concentra por el factor n y la velocidad de flujo en el paso d) es mayor por el factor n que la velocidad de flujo en el paso f).

6ª.- Método según una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que la solución que contiene los iones de magnesio en el paso a) se conduce tanto tiempo a través del lecho de zeolita A (84) o a través del TMZ con capacidad agotada (90), hasta que la composición química del eluato es idéntica que la composición química de la solución que contienen los iones de magnesio.

7ª.- Método según una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que la solución que contiene los iones de magnesio en el paso a) de agua salina bruta de plantas de desalinización de agua de mar (6) se forma con un contenido de sal total mayor que 60 g/l y el eluato pobre en calcio que sale de la columna en el paso a) se somete directamente al paso e) para otro tratamiento como agua salina concentrada, parcialmente descalcificada, siempre que la concentración de iones de calcio sea menor que 1000/n mg/l, y el eluato rico en iones de calcio que sale a

continuación con una concentración de iones de calcio mayor que 1000/n mg/l se añade de nuevo a la cantidad del agua salina bruta a ser tratada de la planta de desalinización (18).

5 8ª.- Método según una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que la solución que contiene sodio en el paso c) se forma por el agua salina concentrada, parcialmente descalcificada del paso e).

10 9ª.- Método según una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que la separación del eluato en el paso e) se lleva a cabo en agua y en agua salina concentrada mediante destilación térmica o destilación de membrana y se produce una concentración del contenido en sal total del agua salina concentrada de 130 hasta 300 g/l.

15 10ª.- Dispositivo (2) para llevar a cabo el método según una de las reivindicaciones 1ª hasta 9ª, con una planta de desalinización de agua de mar (6), para la separación del agua de mar en agua potable con un contenido de iones total por debajo de 3 g/l y en una agua salina bruta con un contenido de sal total de más de 60 g/l, y con una planta de tratamiento de agua salina bruta (14) que opera posteriormente a la planta de desalinización de agua de mar (6), comprendiendo la planta de tratamiento de agua salina bruta (14):

20 i) una unidad de sorción (16) para la eliminación parcial de los iones de calcio del agua salina bruta según el paso d) de la reivindicación 1ª, que presenta al menos una primera columna (42) y una adicional columna (68) dispuestas verticalmente, rellenas de zeolita (TMZ) (86, 88) modificada térmicamente, y el TMZ (86, 88) se puede producir, conduciéndose una solución con un contenido de iones de magnesio mayor que 1 g/l con una temperatura entre 75°C y 100°C a través de las columnas verticales conteniendo un relleno de zeolita A (84),

25 ii) una unidad de desalinización (18) para la separación del agua salina parcialmente descalcificada de la unidad de sorción en agua con un contenido de iones total menor que 500 mg/l y en un agua salina concentrada según el paso e) de la reivindicación 1ª,

30 iii) una unidad de sustancias sólidas (20) para la separación del agua salina de alta concentración, rica en iones de calcio en sustancias sólidas y en agua con un contenido de iones total menor que 500 mg/l según el paso g) de la reivindicación 1ª,

35 iv) y al menos tres intercambiadores de calor (36, 38, 58), siendo conectados un primer y un segundo intercambiador de calor (36, 38) uno tras otro y antes de la entrada en la unidad de sorción (16), opcionalmente desde arriba en la primera columna (42) o desde arriba en la columna adicional (68) para el calentamiento opcional del agua salina bruta, siendo el primer intercambiador de calor un recuperador (36) que se puede calentar con el agua salina concentrada, parcialmente descalcificada, de la unidad de desalinización (16), y el segundo intercambiador de calor (38) se puede temperar con agua caliente o fría, y el tercer intercambiador de calor (58) está dispuesto detrás del recuperador (36) y delante de la entrada en la unidad de sorción (16) opcionalmente desde abajo en la primera columna (42) y desde abajo en la columna adicional (68) y está configurado para enfriar el agua salina de la unidad de desalinización (18), concentrada, parcialmente descalcificada, aún caliente, que sale del recuperador (36) antes de la entrada en la unidad de sorción (16).

11ª.- Dispositivo (2) según la reivindicación 10ª, que se caracteriza por que la unidad de desalinización (18) está formada por una unidad para la destilación térmica o para la destilación de membrana.

45 12ª.- Dispositivo (2) según una de las reivindicaciones 10ª u 11ª, que se caracteriza por que la unidad de sustancias sólidas (20) está formada por una unidad para la cristalización fraccionada o para la cristalización bajo vacío fraccionada.

50 13ª.- Dispositivo (2) según una de las reivindicaciones 10ª hasta 12ª, que se caracteriza por que entre la planta de desalinización de agua de mar (6) y la planta de tratamiento de agua salina bruta (14) hay dispuesto un grupo de tratamiento previo del agua salina bruta que presenta, al menos, una columna con un granulado que elimina las sustancias sólidas y los iones de hierro, especialmente de una zeolita natural.

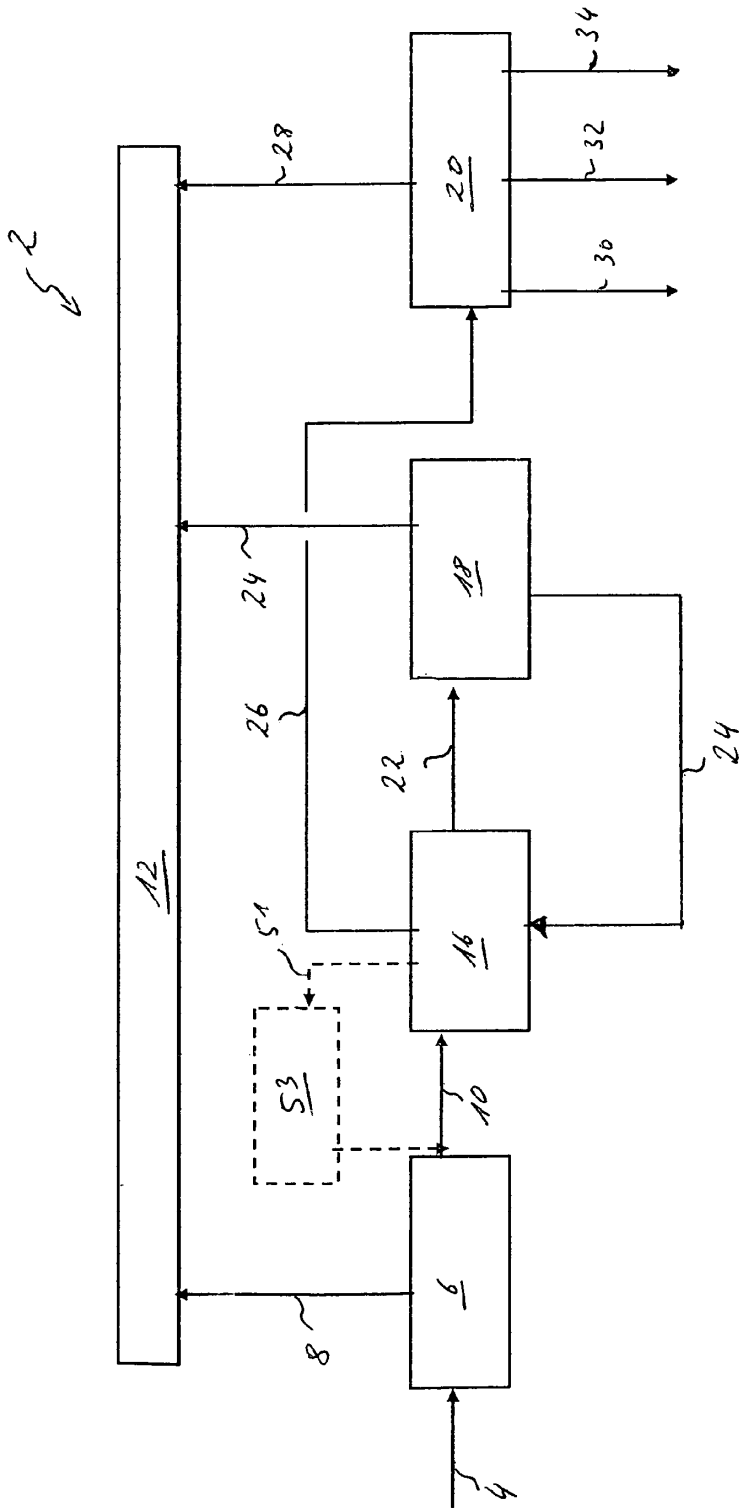


Fig. 1

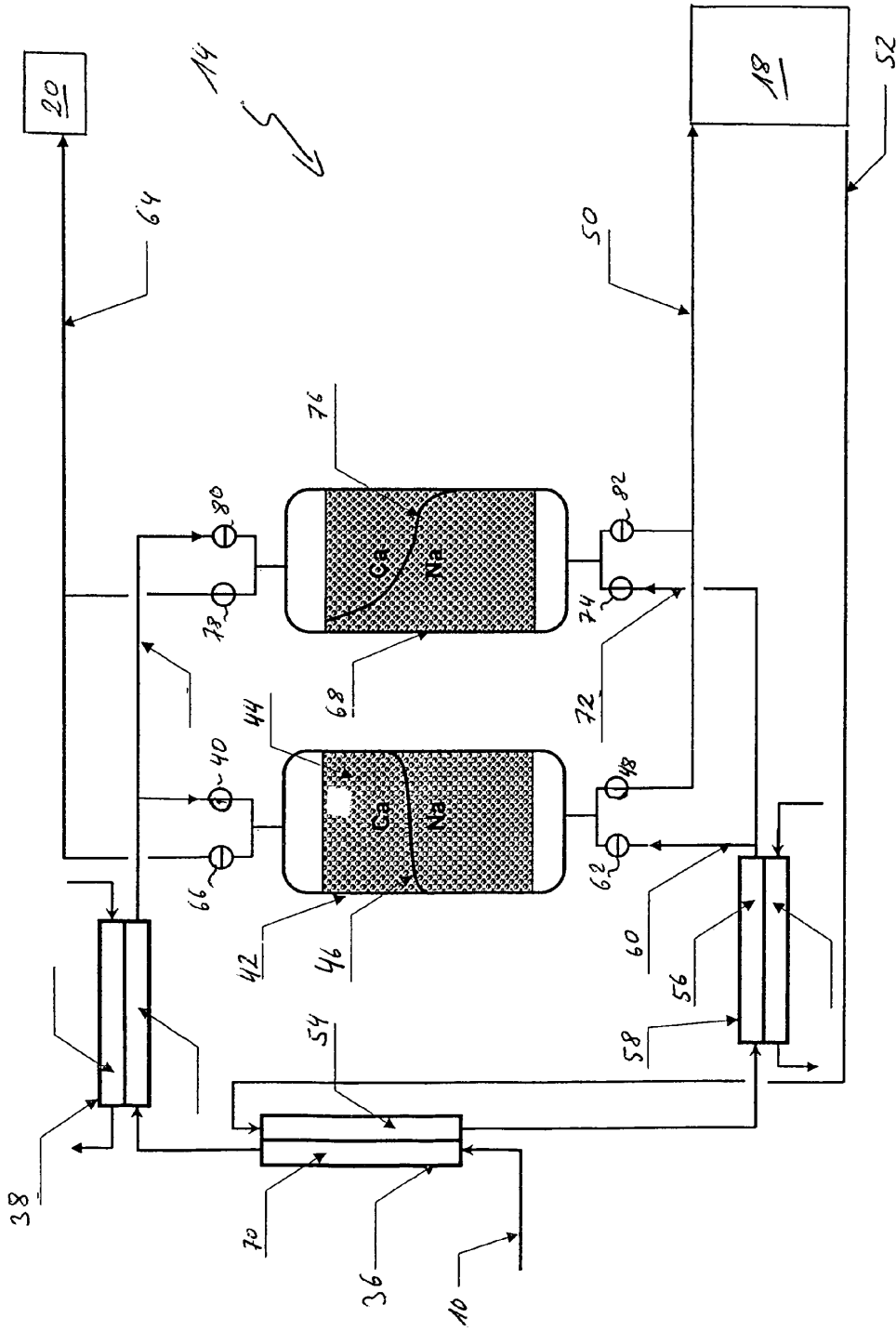


Fig. 2

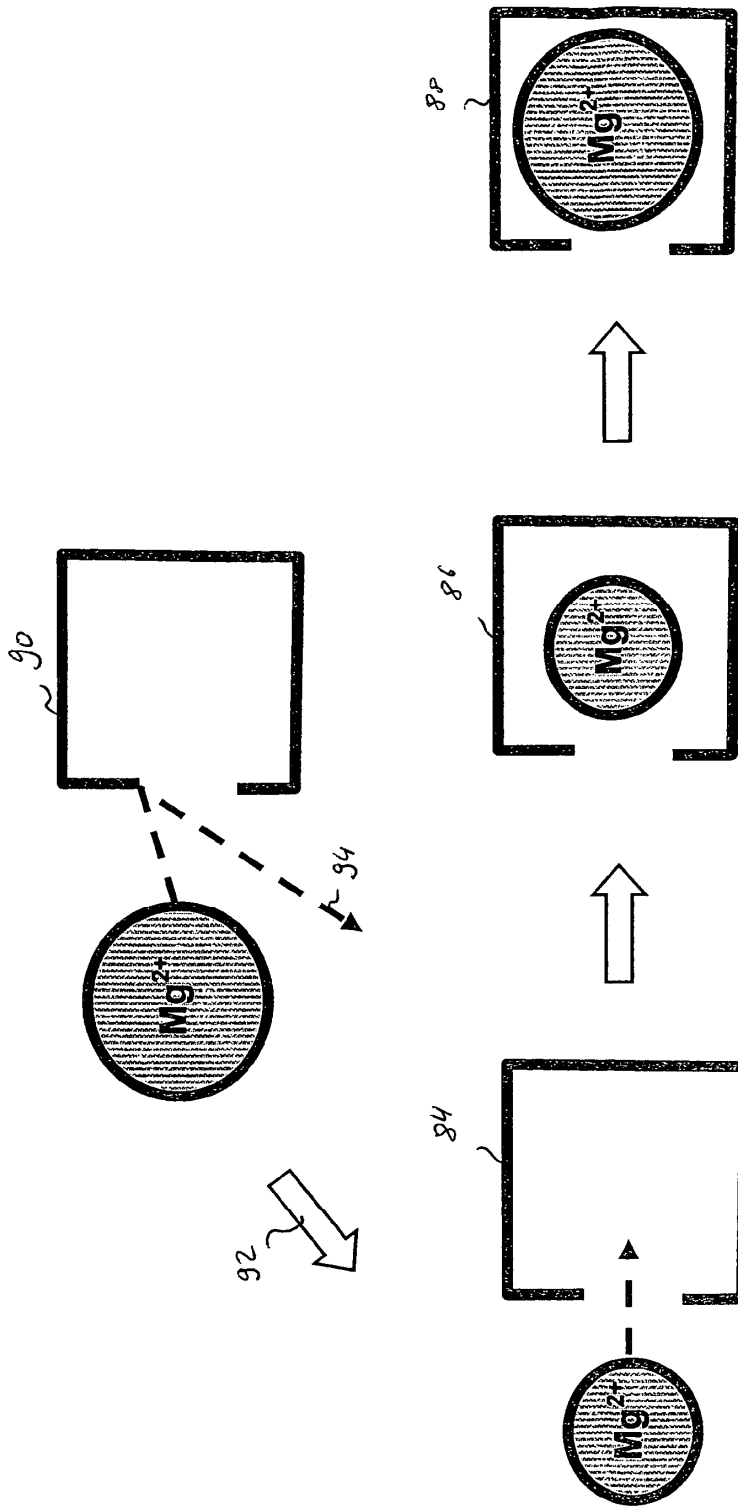


Fig. 3