(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 634 338**

(51) Int. Cl.:

B01D 61/44 (2006.01)
C02F 1/461 (2006.01)
C02F 1/469 (2006.01)
C02F 1/46 (2006.01)
B01D 61/42 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2013** **PCT/EP2013/073131**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014** **WO14075965**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2013** **E 13786277 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2017** **EP 2920120**

(54) Título: **Procedimiento y dispositivo para la desalinización de soluciones acuosas mediante electrodiálisis**

(30) Prioridad:

15.11.2012 DE 102012220908

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.09.2017

(73) Titular/es:

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastrasse 27c
80686 München, DE

(72) Inventor/es:

EGNER, SIEGFRIED;
KAROS, ALEXANDER;
WINKLER, EBERHARD y
FOERSTER, HANS-JUERGEN

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 634 338 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

Procedimiento y dispositivo para la desalinización de soluciones acuosas mediante electrodiálisis

La invención se refiere a un procedimiento y a un dispositivo para la desalinización de soluciones acuosas mediante electrodiálisis.

En la producción industrial o durante la limpieza se usan soluciones acuosas como por ejemplo, ácidos y soluciones alcalinas. Para poder desechar estas soluciones acuosas ácidas o básicas, éstas anteriormente han de neutralizarse. De esta manera se garantiza un tratamiento seguro y se cumplen con las directrices preceptivas legalmente para el vertido de líquidos a la canalización.

La neutralización de las soluciones acuosas ácidas o básicas se produce habitualmente mediante la adición de soluciones alcalinas o ácidos, que presentan un correspondiente valor de pH, de manera que resulta en este caso una mezcla con un valor de pH neutral en gran medida.

Los ácidos o las soluciones alcalinas que se añaden se consumen en este caso y ya no están a disposición para usos posteriores. Los ácidos o las soluciones alcalinas que se añaden representan un importante factor de costes.

La solución neutral resultante presenta una alta concentración de sal y solo puede continuar utilizándose en determinadas condiciones, dado que debido a un retorno se acumula la carga de sal en el circuito, lo cual aumenta la conductividad de la solución acuosa. Ello conlleva problemas, como por ejemplo, una corrosividad mayor de la solución o depósitos minerales en componentes de construcción.

Hasta ahora, las soluciones neutralizadas se han desechado a través de la red de aguas residuales y se pierden debido a ello para su procesamiento posterior.

Es conocido, separar o desunir con la ayuda de la electrodiálisis la concentración de sal de soluciones acuosas y llevarla a ácidos y soluciones alcalinas. En este caso se pierde una parte de la energía eléctrica necesaria para la electrodiálisis, ya que según el estado de la técnica resultan en los electrodos de una celda electroquímica gases de electrólisis.

Para la producción de los gases de electrólisis se necesita una llamada sobretensión en los electrodos. El gas de electrólisis escapa sin usarse de la celda o se convierte en energía por separado en una celda de combustible conectada posteriormente (véase para ello el documento US 2007/008 47 28 A1). Esta parte de la energía ya no está a disposición de la separación de la solución salina. Debido a ello, el grado de eficiencia, y con ello la rentabilidad de las instalaciones de electrodiálisis, son reducidos.

Del documento DE 42 31 028 A1 se conoce un procedimiento para la preparación de los líquidos acuosos resultantes durante el tratamiento de superficie de aguas residuales.

Del documento DE 43 10 365 C1 se conoce un procedimiento, en el cual se regeneran baños ácidos acuosos de metales mediante electrodiálisis. Se conoce además de ello del documento US 2012/279861 A, un procedimiento para la desalinización de agua salada, en el cual la solución acuosa se somete a una electrodiálisis. Algo correspondiente se desprende también de los documentos US 6,402,917 B, así como US 3,893,901.

La presente invención pone a disposición un procedimiento y un dispositivo, que aumentan el grado de eficacia de la electrodiálisis y garantizan de esta manera un mejor aprovechamiento de la energía eléctrica usada para ello. Una idea básica de la invención, es transformar el gas de electrólisis producido en una celda electroquímica en un primer electrodo, directamente en un segundo electrodo de la celda electroquímica. En el caso de los gases de electrólisis producidos se trata normalmente de oxígeno elemental (O_2) y de hidrógeno elemental (H_2). Formándose el oxígeno en un electrodo positivo, el ánodo, y el hidrógeno en un electrodo negativo, el cátodo.

De esta manera resultan dos configuraciones del procedimiento según la invención:

en una primera configuración, resulta en el primer electrodo (ánodo), el cual está dispuesto en un primer espacio de electrodo de la celda electroquímica y al cual se suministra una solución electrolítica básica, por ejemplo, sosa caústica, oxígeno según la siguiente ecuación:

2H2O => 02 + 4H+ + 4e- Ecuación (1)

El oxígeno (02) se transporta junto con el electrolito acuoso, el cual se suministra al primer espacio de electrodo, a un segundo espacio de electrodo. Los iones producidos, en esta configuración son protones (H+), acceden a través de una pila de membranas, que separa el primer espacio de electrodos del segundo espacio de electrodos, al segundo espacio de electrodos.

La pila de membranas se compone de una pluralidad de membranas de intercambio de iones y es adecuada para separar los componentes iónicos de la solución acuosa a desalinizar y para clasificarlos en correspondencia con su carga.

En un segundo electrodo (cátodo), que está dispuesto en el segundo espacio de electrodo, se produce una reacción electroquímica según la siguiente ecuación:

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow 2H_2O$ Ecuación (2)

De esta manera se transforman el gas de electrólisis (oxígeno) producido en el primer electrodo (ánodo) y los iones (H^+) en el segundo electrodo (cátodo) en esencial completamente en agua (H_2O).

Los valores de pH de la solución electrolítica y los potenciales estándar de los agentes reactivos, son en el primer espacio de electrodo (espacio de ánodo) y en el segundo espacio de electrodo (espacio de cátodo) aproximadamente iguales.

La corriente continua a usar se suma a partir de los valores de sobretensión anódica, sobretensión catódica y la caída de tensión a través de la pila de membranas.

La energía eléctrica a usar es menor que en el caso de una combinación de una celda de electrodiálisis con una celda de combustible conectada posteriormente.

Para transformar en la medida de lo posible completamente en agua el oxígeno gaseoso contenido en el electrolito acuoso en el cátodo (segundo electrodo), es necesario que el cátodo tenga una superficie en la medida de lo posible grande.

El cátodo está fabricado por ejemplo, a partir de espuma de níquel o espuma de níquel platinada.

En una segunda configuración, resulta en el primer electrodo (cátodo), que está dispuesto en el primer espacio de electrodo de la celda electroquímica y al cual se suministra una solución electrolítica básica acuosa, por ejemplo, sosa caústica, hidrógeno según la siguiente ecuación:

$2H_2O + 2e- \Rightarrow H_2 + 2OH^-$ Ecuación (3)

El hidrógeno (H_2) se transporta junto con el electrolito acuoso, que se añade al primer espacio de electrodo, al segundo espacio de electrodo. Los iones producidos, en esta segunda configuración iones de hidróxido (OH^-), acceden a través de la pila de membranas, que separa el primer espacio de electrodo del segundo espacio de electrodo, al segundo espacio de electrodo.

La pila de membranas se compone de una pluralidad de membranas de intercambio de iones y es adecuada para separar los componentes iónicos de la solución acuosa a desalinizar y para clasificarlos según su concentración.

En un segundo electrodo (ánodo), el cual está dispuesto en el segundo espacio de electrodo, se produce una reacción electroquímica según la siguiente ecuación:

$H_2 + 2OH^- \Rightarrow 2H_2O + 2e-$ Ecuación (4)

De esta manera, el gas de electrólisis (hidrógeno) producido en el primer electrodo (cátodo) y los iones (OH-) se transforman en el segundo electrodo (ánodo) en esencial completamente en agua (H_2O).

Los valores de pH de la solución electrolítica y los potenciales estándar de los agentes reactivos son en el primer espacio de electrodo (espacio de cátodo) y en el segundo espacio de electrodo (espacio de ánodo) aproximadamente iguales.

La corriente continua a usar se suma a partir de los valores de sobretensión anódica, sobretensión catódica y la caída de tensión a través de la pila de membranas. La sobretensión anódica y la sobretensión catódica en los electrodos no son mayores a las que se darían en el caso de una celda de combustible separada.

La energía eléctrica a usar es menor que en el caso de una combinación de una celda de electrodiálisis con una celda de combustible conectada posteriormente.

Para transformar en la medida de lo posible completamente en agua el hidrógeno gaseoso contenido en el electrolito acuoso en el ánodo (segundo electrodo), es necesario que el ánodo tenga una superficie en la medida de lo posible grande.

El ánodo está fabricado por ejemplo a partir de espuma de níquel o espuma de níquel platinada.

Se propone además de ello un dispositivo, el cual es adecuado, para llevar a cabo el procedimiento según la invención en su primera o en su segunda configuración.

Otras características, posibilidades de uso y ventajas de la invención resultan de la siguiente descripción de ejemplos de realización de la invención, que se representan en las figuras del dibujo. En este caso, todas las características descritas o representadas conforman por si mismas o en cualquier combinación el objeto de la invención, independientemente de su resumen en las reivindicaciones o de su referencia, así como independientemente de su formulación o representación en la descripción o en el dibujo.

Muestran:

La figura 1 celda electroquímica para llevar a cabo una primera configuración del procedimiento según la invención;
La figura 2 celda electroquímica para llevar a cabo una segunda configuración del procedimiento según la invención;

Se usan para elementos y magnitudes equivalentes en su función en todas las figuras, también en diferentes formas de realización, las mismas referencias.

La figura 1 muestra en representación esquemática una celda electroquímica 10. La celda electroquímica 10 comprende un primer espacio de electrodo 12 y un segundo espacio de electrodo 14. En el primer espacio de electrodo 14 hay dispuesto un primer electrodo 16. El primer electrodo 16 está unido eléctricamente a través de una fuente de corriente continua eléctrica 18 con un segundo electrodo 20.

El segundo electrodo 20 está dispuesto en el segundo espacio de electrodo 14. El segundo espacio de electrodo 14 está separado espacialmente del primer espacio de electrodo 12 por una pila de membranas 24, la cual comprende varias membranas 22. Los dos espacio de electrodo 12, 14 están atravesados por una solución electrolítica acuosa. Para ello, se suministra la solución electrolítica al primer espacio de electrodo 12, para transportarse desde allí al segundo espacio de electrodo 14.

Desde el segundo espacio de electrodo 14, se hace retornar la solución electrolítica al primer espacio de electrodo 12. Una ramificación 26 ofrece la posibilidad de reemplazar solución electrolítica consumida.

Las membranas 22 en la pila de membranas 24 están dispuestas con separación unas de otras, de manera que entre dos membranas adyacentes se configuran canales 28. Un canal central 28.1 está configurado para ser cargado con una solución acuosa a desalinizar, por ejemplo, con una solución de cloruro de sodio.

Si la fuente de corriente continua 18 está conmutada de tal manera, que el primer electrodo 16 presenta una polaridad positiva (ánodo) y el segundo electrodo 20 una polaridad negativa (cátodo), los aniones contenidos en la solución acuosa, por ejemplo Cl^- pasan en la solución acuosa desde el canal central 28.1 a través de la membrana 22.1 en dirección del primer electrodo 16 con polaridad positiva.

Los aniones son retenidos en un canal 28.2, el cual está configurado entre la membrana 22.1 y la membrana 22.3, por la membrana 22.3, y se retiran desde allí con protones (H^+) como ácido, en este ejemplo de realización como ácido clorhídrico.

Los cationes contenidos en la solución acuosa, por ejemplo, Na^+, migran por el contrario por la membrana 22.2 en dirección del segundo electrodo 20 con polaridad negativa. Los cationes son retenidos en un canal 28.3, el cual está configurado entre la membrana 22.2 y la membrana 22.4, por la membrana 22.4, y se retiran desde allí junto con iones de hidróxido (OH^-) como solución alcalina, en este ejemplo de realización como sosa cáustica.

Después de que los iones contenidos en la solución acuosa a desalinizar se han difundido a través de las membranas 22 a canales adyacentes 28.2 o 28.3, puede retirarse del canal central 28.1 líquido desalinizado, en este caso por ejemplo, agua.

La tensión eléctrica aplicada entre los electrodos 16, 20 provoca también, que en el primer electrodo positivo 16 se produzca la siguiente reacción electrolítica:

$$2H_2O \Rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e- \quad \text{Ecuación (1)}$$

Los protones H^+ resultantes como iones migran a través de la pila de membranas hacia el segundo electrodo negativo 20.

El oxígeno elemental (O_2) producido como gas electrolítico se transporta junto con la solución de limpieza desde la primera cámara de electrodo 12 a la segunda cámara de electrodo 14. De esta manera, en el segundo electrodo negativo 20 dispuesto allí, se da la siguiente reacción:

$O_2 + 4H^+ + 4e- \Rightarrow 2H_2O$ Ecuación (2)

El gas de electrólisis (oxígeno elemental, O_2) se transforma en la segunda cámara de electrodo 14 con el ión (protón, H^+) producido en el primer electrodo positivo mediante la absorción de electrones (e^-), en agua (H_2O).

Para que el gas de electrólisis contenido en la solución de limpieza se transforme en la medida de lo posible completamente, se prefiere el uso de un segundo electrodo 20, que presente una superficie en lo posible grande.

Un material de electrodo concebible para el segundo electrodo 20 es la espuma de níquel, que puede estar provista también de platino.

Los valores de pH en el primer espacio de electrodo y en el segundo espacio de electrodo sin aproximadamente iguales.

La figura 2 muestra la celda electroquímica 10 de la figura 1. A diferencia de la figura 1, la fuente de tensión continua 18 está conmutada en este caso no obstante de tal manera, que el primer electrodo 16 presenta una polaridad negativa y el segundo electrodo 20 una polaridad positiva.

La tensión eléctrica aplicada provoca que en el primer espacio de electrodo 14 en el primer electrodo con carga negativa, el agua del electrolito básico contenido en éste, se disocie de la siguiente manera:

$2H_2O + 2e- \Rightarrow H_2 + 2OH^-$ Ecuación (3)

Como gas de electrólisis resulta en el caso de la segunda configuración del procedimiento según la invención representada aquí, hidrógeno básico (H_2), que se transporta junto con el electrolito acuoso a la segunda cámara de electrodo. Los iones (iones de hidróxido, OH^-) producidos en la primera cámara de electrodo migran a través de la pila de membranas hacia el segundo electrodo 20 positivo.

Propiciada por la solución electrolítica básica, en el segundo electrodo positivo 20, se produce la siguiente reacción:

$H_2 + 2OH- \Rightarrow 2H_2O + 2e-$ Ecuación (4)

El gas de electrólisis (hidrógeno elemental, H_2) se transforma en la segunda cámara de electrodo 14, junto con el ión (ión de hidróxido, OH^-) producido en el primer electrodo negativo 16, mediante la entrega de electrones (e^-), en agua (H_2O).

Para que el gas de electrólisis contenido en la solución de limpieza se transforme en la medida de lo posible completamente, es preferible usar un segundo electrodo, el cual presente una superficie en lo posible grande.

Un material de electrodo concebible para el segundo electrodo 20 es la espuma de níquel, que puede estar provista también de platino.

Los valores de pH en el primer espacio de electrodo y en el segundo espacio de electrodo son aproximadamente iguales.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la desalinización de soluciones acuosas mediante electrodiálisis en una celda electroquímica (10), que comprende un primer electrodo (16) y un segundo electrodo (20), y presentando el segundo electrodo (20) una polaridad opuesta a la del primer electrodo, estando dispuestas entre el primer electrodo (16) y el segundo electrodo (20) dos membranas (22.3 y 22.4), produciéndose en el primer electrodo (16) un gas de electrólisis e iones, **caracterizado por que** el gas de electrólisis y los iones se transforman en el segundo electrodo (20), por que los aniones comprendidos en la solución acuosa migran a través de una primera membrana adicional (22.1) en dirección del primer electrodo (16) con polaridad positiva, y por que los cationes comprendidos en la solución acuosa migran a través de una segunda membrana adicional (22.2) en dirección del segundo electrodo (20) con polaridad negativa, y por que el segundo electrodo (20) consiste en espuma de níquel o en espuma de níquel platinada.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el gas de electrólisis se transporta con una solución electrolítica acuosa desde un primer espacio de electrodo (12) a un segundo espacio de electrodo (14).

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los iones producidos en el primer electrodo (16) acceden a través de una pila de membranas (24) de la celda electrolítica (10) desde el primer espacio de electrodo (12) al segundo espacio de electrodo (14).

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el gas de electrólisis producido en el primer electrodo (16) comprende oxígeno elemental (O_2) y los iones comprenden protones (H^+).

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el gas de electrólisis producido en el primer electrodo (16) comprende hidrógeno elemental (H_2) y los iones comprenden iones de hidróxido (OH^-).

6. Dispositivo para la desalinización de soluciones acuosas mediante electrodiálisis, según un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende una celda electroquímica (10), la cual presenta un primer espacio de electrodo (12) y un segundo espacio de electrodo (14), estando separado el primer espacio de electrodo (12) del segundo espacio de electrodo (14) por una pila de membranas (24) y estando dispuesto en el primer espacio de electrodo (12) un primer electrodo (16) y en el segundo espacio de electrodo (14) un segundo electrodo (20) y presentando los dos electrodos (16, 20) una polaridad opuesta correspondiente, **caracterizado por que** el dispositivo presenta medios que son adecuados para transportar una solución electrolítica acuosa, la cual se suministra al primer espacio de electrodo (12), junto con el gas de electrólisis producido en el primer electrodo (16), del primer espacio de electrodo (12) al segundo espacio de electrodo (14), por que la pila de membranas (24) comprende cuatro membranas (22.1 a 22.4), por que una primera membrana (22.1) y una segunda membrana (22.2) delimitan un canal central (28.1), por que la tercera membrana (22.3) está dispuesta entre la primera membrana (22.1) y el electrodo positivo (16), y por que la cuarta membrana (22.4) está dispuesta entre la segunda membrana (22.2) y el electrodo negativo (20), y por que el segundo electrodo (20) consiste en espuma de níquel o en espuma de níquel platinada.

7. Dispositivo según la reivindicación 6, **caracterizado por que** presenta una pila de membranas (24), la cual es permeable a los iones que se producen en el primer electrodo (16).

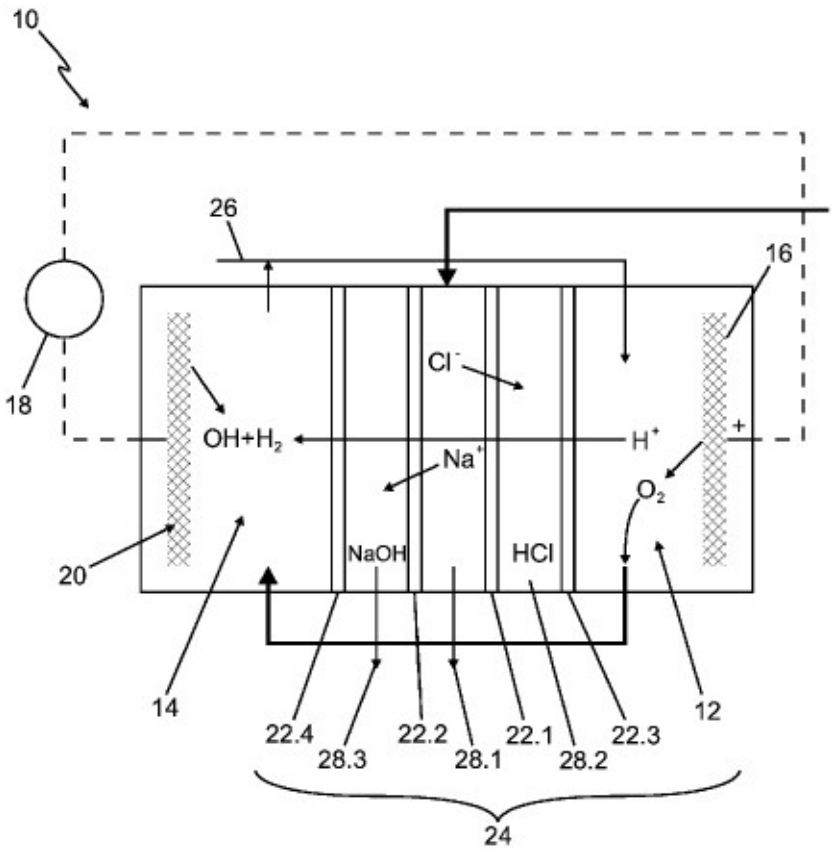
10
26
16
18
Cl⁻
OH+H₂
H⁺
+
Na⁺
O₂
20
NaOH
HCl
14
22.4
28.3
22.2
28.1
22.1
28.2
22.3
12
24

Fig. 1

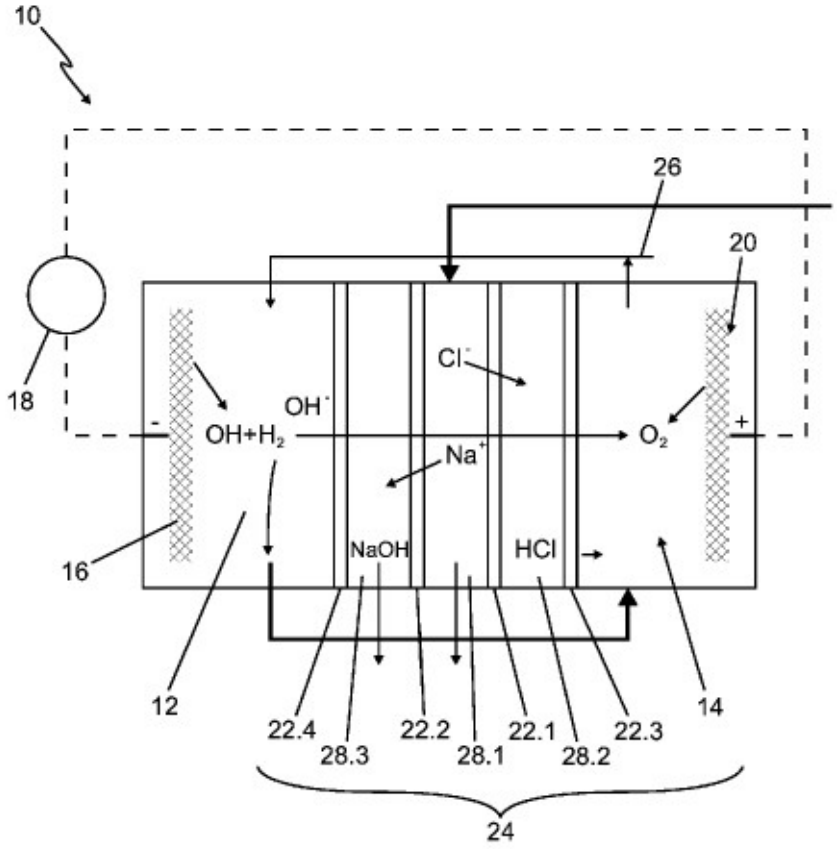
10
26
20
18
Cl⁻
OH⁻
OH+H₂
O₂
Na⁺
-
+
16
NaOH
HCl
12
14
22.4
28.3
22.2
28.1
22.1
28.2
22.3
24

Fig. 2