

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 928**

51 Int. Cl.:

C02F 1/461 (2006.01)

C02F 101/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2016 PCT/EP2016/059584**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2016 WO16174189**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2016 E 16719092 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3288902**

54 Título: **Proceso sincrónico de electrodesnitrificación de agua**

30 Prioridad:

30.04.2015 EP 15382218

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

26.11.2019

73 Titular/es:

HYDROKEMÓS, S.L. (100.0%)

Canigó, 74, 1º, 2ª

08570 Torelló - Barcelona, ES

72 Inventor/es:

CANICIO BARDOLET, RUTH;

ONUKE ESTEBAN, OLGA y

CANICIO CHIMENO, JOSÉ ALFONSO

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 732 928 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso sincrónico de electrodesnitrificación de agua

Campo de la invención

5 El presente invento se refiere a un procedimiento de tratamiento de agua mediante una célula electrolítica en la cual se reduce el contenido en nitratos de una solución acuosa hasta otra solución acuosa de concentración de nitrato inferior a 100 ppm, una concentración de amonio menor que 50 ppm y una concentración de cloro combinado inferior a 2 ppm. La invención también refiere a un método para diseñar las células electrolíticas precisas para poner en práctica el dicho procedimiento de purificación de agua.

Antecedentes de la invención

10 El ion nitrato (NO_3^-) contamina aguas superficiales y subálveas como consecuencia de los vertidos agrícolas (incluyendo abonados en exceso mediante fertilizantes o purines), vertidos domésticos e industriales o por oxidación de residuos biológicos nitrogenados excretados por animales y humanos incluyendo fosas asépticas. Algunas aguas subálveas son también contaminadas con nitratos procedentes de la lixiviación de la vegetación natural. Los niveles de nitrato en agua potable superiores a 50 ppm se han relacionado con problemas sanitarios como la metahemoglobinemia, especialmente en niños y cánceres gástricos.

15 Se conocen diversos procedimientos para eliminar nitratos del agua, por ejemplo, intercambio iónico, ósmosis inversa y desnitrificación biológica. En los procesos de intercambio iónico el agua es percolada por una columna rellena con resinas de intercambio iónico. Cuando la resina está saturada de nitratos, es regenerada mediante la percolación con una solución concentrada de otro ion y produciendo una solución de nitratos que precisa ser descargada como residuo. 20 La desnitrificación biológica precisa el uso de bacterias cuya actividad de desnitrificación es muy sensible a la temperatura. Así, los inconvenientes de estos anteriores procesos es que producen residuos relativamente concentrados de nitratos que deben ser descargados, que son dependientes de la temperatura y que generan costes significativos.

25 Procesos electroquímicos de eliminación de nitratos del agua (por ejemplo electrodesnitrificación) han sido descritos en el arte, como el descrito en la solicitud de patente ES 2 400 506 A2. En estos procesos el nitrato es reducido a amonio y nitrógeno gas en el cátodo; en el ánodo, los iones cloruro, presentes en el agua, son oxidados a hipoclorito, el cloro se disocia en agua en hipoclorito y cloruro y el dicho hipoclorito reacciona con el amonio para dar nitrógeno gas, según las reacciones explicitadas abajo,

30 $\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + 9\text{OH}^-$
 $\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{e}^- = \frac{1}{2} \text{N}_2 + 6\text{OH}^-$
 $2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$
 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO} + \text{HCl}$
 $2\text{NH}_3 + 3\text{HClO} = \text{N}_2 + 3\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$

35 En el agua potable, los niveles de amonio y cloro no pueden exceder determinados valores: 0,5 y 2 ppm respectivamente. Para obtener simultáneamente niveles aceptables de amonio, nitrato y cloro en un proceso de electrodesnitrificación, el tiempo necesario para reducir la concentración de nitrato al nivel deseado, ha de ser el mismo que el necesario para la completa oxidación del amonio a nitrógeno gas. De otra manera, el amonio puede permanecer en el agua o aparecerán cloraminas por reacción del cloro en exceso con el amonio remanente. Una situación similar ocurre en el tratamiento de aguas residuales para descarga a cauce público donde los niveles de amonio no pueden 40 superar determinados valores, usualmente 50 ppm. En tales circunstancias, para obtener simultáneamente niveles aceptables de nitrato y amonio, usando un proceso de electrodesnitrificación, el tiempo necesario para reducir la concentración de nitrato al nivel deseado debe de ser el mismo que el necesario para la oxidación del amonio a nitrógeno gas hasta que se obtenga el nivel deseado de amonio.

45 La solicitud de patente ES 2400 506 A2, describe una célula electroquímica para la electrodesnitrificación de agua donde se obtienen niveles de amonio, nitrato y cloro aceptables. Sin embargo, la dicha patente solo contiene dos ejemplos en los que la concentración inicial de nitrato es de 123 y 125 ppm y en ambos con una concentración de cloruro del orden de 200 ppm. Empero, la dicha solicitud de patente no contiene ninguna información sobre la superficie fractal del cátodo ni la superficie inerte del ánodo. Los inventores han observado que tales dos parámetros son fundamentales en el diseño de la célula electroquímica para alcanzar niveles aceptables de nitrato, amonio y cloro

combinado como muestran los ejemplos comparativos de la presente aplicación. En el documento Li et al (Electrochimica Acta 56 (2010) 265-370) se describe la optimización de los parámetros del proceso para la eliminación electroquímica de nitratos.

5 Por lo tanto, todavía existe la necesidad de proporcionar un nuevo procedimiento para tratar el agua que garantice que se obtengan simultáneamente los niveles deseados de amonio, nitrato y cloro.

Resumen de la invención

10 Los inventores han encontrado sorprendentemente un procedimiento para el tratamiento de agua en células electroquímicas con parámetros de diseño específicos donde se consiguen de forma simultánea los niveles de amonio, nitrato y cloro deseados. Este procedimiento puede ser utilizado tanto para potabilizar agua como para pre tratarla para vertido a cauce público cumpliendo las especificaciones fijadas por las autoridades públicas para ello. Además, los inventores han encontrado un método para determinar los parámetros de diseño de una célula electroquímica capaz de efectuar el procedimiento de tratamiento del agua objeto de la presente invención.

15 Así, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un método para diseñar una célula electroquímica capaz de reducir la concentración inicial (C_0) de una primera solución acuosa que tiene una concentración de nitrato (C_0) superior a 5 ppm y una concentración de cloruro de 25 ppm a 1500 ppm para rendir una segunda solución acuosa con una concentración final de nitrato (C_f) menor que 100 ppm, una concentración de amonio $[NH_4^+]_f$ menor que 50 ppm y una concentración de cloro combinado menor que 2 ppm, seleccionando el volumen, el cátodo y el ánodo de la dicha celda y a la vez seleccionando la intensidad eléctrica en amperios por unidad de volumen que debe ser aplicada en la operación de la célula, comprendiendo el dicho procedimiento las etapas siguientes:

20 a) calcular el valor del parámetro Z utilizando la fórmula (1)

$$Z = \frac{-\ln(C_f/C_0)}{C_0 - C_f - [NH_4^+]_f} \quad (1)$$

donde la concentración inicial de nitrato (C_0) de la primera solución, la concentración final de nitrato (C_f) y la concentración final de amonio, $[NH_4^+]_f$, de la segunda solución se expresan en mmol/litro;

25 b) fijar la producción (P) en litros /minuto de la célula electroquímica, definida como el volumen por minuto de la solución primera que se desea que sea capaz de tratar la célula;

c) calcular el volumen de la célula electroquímica (V_R) en litros como de 10 a 180 veces la producción (P);

d) calcular la constante teórica (K_t) de reducción del nitrato a amonio y/o nitrógeno usando la fórmula (2):

$$K_t = \frac{-\ln(C_f/C_0)}{V_R} \cdot P \quad (2)$$

30 donde la concentración inicial de nitrato (C_0), la concentración final de nitrato (C_f) se expresan en mmol/l, el volumen de la célula electroquímica (V_R) en litros y la producción (P) en litros /minuto;

e) calcular la intensidad en amperios por unidad de volumen en litros que tiene que ser aplicada entre el cátodo y el ánodo (I/V) de la célula electroquímica usando la fórmula (3):

$$\frac{I}{V} = \frac{12,87 \cdot (C_0 - C_f) \cdot K_t}{-\ln(C_f/C_0) \cdot 0,25} \quad (3)$$

35 donde la concentración inicial de nitrato (C_0), la concentración final de nitrato (C_f) se expresan en mmol/litro y K_t es el valor calculado en la etapa d);

f) seleccionar un cátodo de superficie fractal (R) de 1 y 10;

g) tratar una muestra de la primera solución acuosa en una primera célula electroquímica equipada con el cátodo seleccionado en la etapa f), un ánodo que es un ánodo de titanio recubierto de óxido de rutenio con una superficie inerte del 50 % y de una superficie igual a la superficie geométrica del cátodo seleccionado en la etapa f) y teniendo la un

- volumen (V_R) en litros, igual o menor que V_R , aplicando una corriente eléctrica con una intensidad de I/V calculada en la etapa e);
- h) medir la concentración de nitrato en relación al tiempo durante el tratamiento de la etapa g) y determinar la constante experimental de reducción de nitrato a amonio y/o nitrógeno (K_e) utilizando los datos adquiridos;
- 5 i) ajustar la superficie fractal del cátodo repitiendo las etapas f) a h), donde en cada repetición se varia la superficie fractal (R) del cátodo seleccionado en la etapa f) hasta que el cátodo seleccionado proporcione un valor experimental para la constante de reacción (K_e) de reducción de nitrato a amonio y/o nitrógeno entre $0,95 K_t$ y $1,05 K_t$, donde K_t es el valor de la constante teórica de reacción calculada en la etapa d);
- o
- 10 seleccionar el cátodo de la etapa f) si el valor experimental de la constante de reacción (K_e) de reducción de nitrato a amonio y/o nitrógeno medida en la etapa h) está entre $0,95 K_t$ y $1,05 K_t$, donde K_t es el valor de la constante teórica de reacción calculada en la etapa d);
- j) tratar otra muestra de la primera solución acuosa en la célula electroquímica de la etapa g) donde el cátodo es el seleccionado en la etapa i) a una intensidad eléctrica por unidad de volumen (I/V) diferente de la aplicada en la etapa g);
- 15 k) medir la concentración de nitrato en relación al tiempo de operación durante el tratamiento de la etapa j) y determinar el valor de la constante experimental de reducción de nitrato a amonio y/o nitrógeno utilizando los datos adquiridos;
- l) ajustar la intensidad por unidad de volumen (I/V) repitiendo las etapas de j) hasta k) donde en cada repetición se varia la intensidad por volumen (I/V) hasta que la intensidad por volumen (I/V) seleccionada proporcione un valor experimental para la constante (K_e) de reducción de nitrato a amonio y/o nitrógeno entre $0,99 K_t$ y $1,01 K_t$, donde K_t es el valor de la constante teórica calculado en la etapa d);
- 20 o
- 25 se seleccionar la intensidad por volumen (I/V) de la etapa j) si el valor experimental de la constante de reacción (K_e) de reducción de nitrato a amonio y/o nitrógeno medida en la etapa h) está entre $0,99 K_t$ y $1,01 K_t$, donde K_t es el valor de la constante teórica calculado en la etapa d);
- 30 m) calcular la constante teórica de reacción de oxidación de amonio a nitrógeno (KN_t) usando la fórmula (4):
- $$KN_t = K_t / Z \quad (4)$$
- donde Z es el valor obtenido en la etapa a) y K_t es el valor obtenido en la etapa d);
- 35 n) seleccionar un ánodo con una superficie inerte de 0% a 50 %;
- o) tratar otra muestra de la primera solución acuosa en la célula electroquímica utilizada en la etapa g), donde la intensidad por unidad de volumen (I/V) es la seleccionada en la etapa l), el cátodo es el seleccionado en la etapa i) y el ánodo es el seleccionado en la etapa n);
- 40 p) medir la concentración de nitrógeno en función del tiempo durante el tratamiento en la etapa o) y determinar la constante experimental de reacción (KN_e) de oxidación de amonio a nitrógeno utilizando los datos adquiridos;
- 45 q) ajustar el porcentaje de superficie inerte del ánodo repitiendo las etapas de n) hasta p), donde en cada repetición se varia porcentaje de superficie inerte del ánodo seleccionado en la etapa n) hasta que el ánodo seleccionado proporcione un valor experimental para la constante (KN_e) de oxidación de amonio a nitrógeno entre $0,98 KN_t$ y $1,02 KN_t$, donde KN_t es el valor de la constante teórica calculado en la etapa m);
- 50 o
- seleccionar el ánodo de la etapa n) si el valor experimental para la constante de reacción (KN_e) de oxidación de amonio a nitrógeno medida en la etapa p) está entre $0,98 KN_t$ y $1,02 KN_t$ donde KN_t es el valor de la constante teórica de reacción calculada en la etapa m); donde, el volumen (V_R) de la célula electroquímica es el calculado en la etapa c), la intensidad por volumen (I/V) a aplicar entre ánodo y cátodo durante la operación es la ajustada o seleccionada en la etapa l), se escoge el cátodo de una superficie fractal R ajustada o selecciona en la etapa i), se elige el ánodo con un porcentaje de superficie inerte ajustado o seleccionado en la etapa q) y la relación entre las superficies geométricas de dicho ánodo y dicho cátodo es la misma que la relación entre las superficies geométricas entre el ánodo de la etapa i) y el cátodo de la etapa n).
- 55

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para eliminar iones nitrato de soluciones acuosas que comprende:

5 a) proporcionar una solución acuosa con una concentración de nitrato igual a la concentración de nitrato (C_0) de la primera solución acuosa del primer aspecto de la invención y una concentración de cloruro igual a la concentración de cloruro de la primera solución acuosa del primer aspecto de la invención,

10 b) proporcionar una célula electrolítica con un volumen (V_R), un cátodo y un ánodo obtenidos según el método definido en el primer de la invención;

c) tratar la solución acuosa de la etapa a) en la célula electroquímica de la etapa b) aplicando una intensidad por unidad de volumen (I/V) entre dichos ánodo y cátodo donde el valor de dicha intensidad por unidad de volumen (I/V) es igual a la obtenida de acuerdo con el método definido en el primer aspecto;

15 donde la solución acuosa resultante tiene una concentración de nitrato (C_f) menor que la concentración inicial (C_0) con la condición de que C_f es también menor que 100 ppm, la concentración de amonio $[NH_4^+]_f$ menor que 50 ppm y la concentración de cloro combinado menor que 2 ppm.

20 Descripción de las figuras

La figura 1 muestra las diferentes configuraciones de las perforaciones de una lámina y las variables usadas en el cálculo del área abierta de acuerdo con las fórmulas reunidas en la tabla 1.

25 La figura 2 muestra la evolución en el tiempo de la concentración de NO_3^- , de la concentración de NH_4^+ y de la concentración total de nitrógeno $[N_2]$ del ejemplo A.

La figura 2 muestra la evolución en el tiempo de la concentración de NO_3^- , de la concentración de NH_4^+ y de la concentración total de nitrógeno $[N_2]$ del ejemplo B.

30 Descripción de la invención

Método para diseñar una célula electrolítica

35 El primer aspecto de la invención se refiere a un método para diseñar una célula electroquímica adecuada para reducir la concentración inicial (C_0) de una primera solución acuosa que tiene una concentración de nitrato (C_0) superior a 5 ppm y una concentración de cloruro de 25 ppm a 1500 ppm para rendir una segunda solución acuosa con una concentración final (C_f) menor que 100 ppm una concentración de amonio $[NH_4^+]_f$ menor que 50 ppm y una concentración de cloro combinado menor que 2 ppm, seleccionando el volumen, el cátodo y el ánodo de dicha célula bien como la intensidad por unidad de volumen que debe ser aplicada en la operación de dicha célula.

40 En el método de la invención para diseñar dicha célula electroquímica, la reducción de la concentración de nitrato (C_0) de la primera solución acuosa se realiza siempre en régimen de *batch*. Una vez diseñada la célula electroquímica, dicha célula puede entonces ser utilizada en un proceso para la eliminación de iones de nitrato de una solución acuosa que tiene una concentración de nitrato (C_0) mayor que 5 ppm y una concentración de cloruro mayor que 25 ppm, tal como definido en el segundo aspecto de la presente invención, bien en régimen de *batch* o en régimen continuo.

45 En el contexto de la presente invención, el término "célula electrolítica" se refiere a un dispositivo o reactor de determinado volumen comprendiendo al menos dos electrodos, por ejemplo, al menos un cátodo y al menos un ánodo y un electrolito (que es una solución acuosa en el contexto de la presente invención), donde tienen lugar las reacciones redox cuando se aplica energía eléctrica a los electrodos.

50 En el contexto de la presente invención el término "ánodo" se refiere al electrodo cargado positivamente donde ocurren las oxidaciones. En la presente invención los iones cloruro presentes en el agua se oxidan a hipoclorito en el ánodo. El término "un ánodo" se refiere a uno o más ánodos individuales unidos (o electrodos) que actúan juntos como el elemento en donde se produce la oxidación en la célula electroquímica.

55 En el contexto de la presente invención, el término "cátodo" se refiere al electrodo cargado negativamente donde ocurren las reducciones. En la presente invención, los iones nitrato presentes en el agua son reducidos a amonio y nitrógeno gas en el cátodo. El término "cátodo", se refiere a uno o más unidades de cátodo individuales (o electrodos) que actúan juntos como el elemento de la célula electrolítica donde ocurren las reducciones. Preferentemente el cátodo comprende un electrodo o más unidades interconectadas. Preferentemente, uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho, nueve o diez unidades de cátodo interconectadas. Preferentemente el cátodo comprende desde una hasta 40 unidades de cátodo interconectadas, más preferentemente entre 10 y 30 unidades catódicas interconectadas y aún más preferentemente 20 unidades de cátodo interconectadas. Alternativamente, el cátodo está formado por solo una unidad catódica.

65

En el contexto de la presente invención, el término “intensidad por unidad de volumen” o (I/V) se refiere a la corriente eléctrica que circula entre cátodo y ánodo y se expresa en A/L (Amperios/litro).

5 En el contexto de la presente invención, el término “solución acuosa” se refiere a cualquier tipo de solución comprendiendo por lo menos un 80 % de agua, preferentemente al menos un 85 % y más preferentemente al menos 90%, más preferentemente al menos 95% más preferentemente al menos 98% más preferentemente al menos 99% más preferentemente al menos 99,5%, y aún más preferentemente al menos 99,9 % de agua.

10 El contenido en iones cloruro de la solución acuosa a tratar mediante el procedimiento de la presente invención, o para ser usada en el método de la presente invención (primera solución acuosa) es de 25 ppm hasta 1500 ppm. En particular, el contenido de iones cloruro en la solución acuosa es de 25 ppm hasta 250 ppm cuando el procedimiento de la presente invención es aplicado en la potabilización de agua para uso de boca; y entre 250 ppm y 1500 ppm cuando el procedimiento de la presente invención es aplicado a la remediación de aguas residuales. Si la solución acuosa contiene menos de 25 ppm de iones cloruro, pueden añadirse iones cloruro en forma de cloruro de sodio u otra fuente de iones cloruro antes de ser usar la dicha primera solución acuosa en el procedimiento y método de la presente invención.

20 La concentración de cloruros se determina mediante procedimientos conocidos en el arte, como el método colorimétrico EPA 325.1 que se implementa mediante el test Spectroquant® disponible comercialmente. El método se basa en la liberación de ion tiocianato (SCN^-) desde tiocianato mercúrico por secuestro del mercurio por el ion cloruro para formar cloruro mercúrico no ionizado. En presencia de ion férrico, el tiocianato liberado forma tiocianato férrico altamente coloreado en concentración proporcional a la concentración de cloruro original. Este método es ejecutado corrientemente en un colorímetro equipado con una célula tubular de 15 mm y filtro de 480 nm. Es preciso preparar una curva estándar representando la altura de los picos de los estándares de NaCl contra las concentraciones. Así, la muestra problema puede ser analizada en el colorímetro y su concentración hallada por comparación de la altura del pico obtenido con la curva estándar.

En el contexto de la presente invención, el término “nitrito” se refiere al anión NO_2^- .

30 La concentración de nitrito puede ser determinada mediante procedimientos conocidos en el arte, como el método espectrofotométrico ultravioleta US 4500- NO_2^- B. Este método se basa en la absorción UV a 220 nm. Puesto que la materia orgánica disuelta absorbe también a 220 nm y el nitrito no absorbe a 275 nm, se realiza una segunda medida a 275 nm, para corregir el valor del nitrito. El método se ejecuta normalmente en un espectrofotómetro con bandas a 220 y 275 nm, en doble célula de silicio de 1 cm o más de camino óptico. El procedimiento contempla normalmente las etapas de filtrado de la muestra, (50 mL) si necesario, adición de 1 mL de HCl y mezclando a fondo. Es preciso preparar estándares de calibración. Los estándares son tratados de la misma manera que las muestras. Así, la medida espectrofotométrica, se realiza por lectura de la absorbancia o transmitancia contra agua bidestilada referencia de cero absorbancia o 100% transmitancia respectivamente. Se usa una longitud de onda de 220 nm para obtener la lectura del nitrito y una longitud de onda de 275 nm para determinar la interferencia debida a la materia orgánica disuelta. Tanto en muestras de agua como en los estándares, la absorbancia leída a 275 nm es restada dos veces de la leída a 220 nm, para obtener la absorbancia debida al nitrito. Se construye una curva estándar representando la absorbancia debida al nitrito contra la concentración de nitrito de los estándares. La concentración en nitrito de las muestras problema se obtiene directamente de la curva estándar usando los valores corregidos de absorbancia.

45 En el contexto de la presente invención, el término “amonio” se refiere a amoniaco en ambas formas, ionizado (NH_4^+) o en forma no ionizada (NH_3).

50 La concentración de amonio puede ser determinada por métodos conocidos en el arte, como el método colorimétrico EPA 350.1 que se implementa mediante el comercialmente disponible test *ammonium Spectroquant*®. Este método está basado en la reacción de fenol alcalino e hipoclorito con amonio para dar azul de indofenol de suerte proporcional a la concentración de amoniaco. El color azul formado es intensificado por nitroprusiato sódico y medido colorimétricamente. Normalmente se prepara una curva de calibración representando la respuesta del colorímetro frente a concentraciones estándar. El aparato de destilación usado para preparar la muestra problema se acondiciona con 500 mL de agua problema dispuestos en un matraz Kjendhal de 800 ml. Es aparato es calentado al vapor hasta que el destilado no presenta trazas de amonio. La muestras de agua problema, se preparan eliminando el cloro residual mediante adición de un agente decolorador equivalente al cloro residual. Se añade para 400 mL de muestra NaOH 1 N hasta que el pH es 9,5. La muestra es entonces transferida al matraz Kjendhal de 800 mL con 25 ml de tampón borato. Se destilan 300 ml a razón de 6-10 mL/minuto sobre 50 ml de ácido bórico al 2% contenido en un matraz Erlenmeyer de 500 ml. Después, la muestra problema se analiza en el colorímetro y se calcula su concentración en amonio comparando la lectura con la curva estándar.

60 En el contexto de la presente invención, el término “cloro combinado” se refiere al cloro y también a la monocloramina, dicloramina, tricloramina y mezclas de ellas. Las dichas monocloramina, dicloramina y tricloramina son compuestos de cloramina que pueden formarse por reacción del cloro con el amonio.

65

La concentración de cloro combinado puede determinarse como concentración de cloro mediante procedimientos conocidos en el arte, como el método espectrofotométrico EPA 330.5 que se implementa mediante el test comercialmente disponible *chlorine Spectroquant*®. El método se basa en la liberación de yodo desde yoduro potásico a pH 4 o inferior por el cloro y las cloraminas. El yodo liberado reacciona con N,N-dietil-p-fenilendiamina (DPD) para producir una solución coloreada en rojo que se compara espectrofotométricamente con una serie de estándares. El método se ejecuta normalmente en un espectrofotómetro a 515 nm y células de camino óptico de 1 cm o más de largo. Típicamente, se prepara una curva de calibración con una serie de estándares de permanganato que cubra el rango equivalente de cloro. Entonces se pueden añadir 5 mL de tampón fosfato a un matraz, 5 mL del reactivo DNP y 100 mL de permanganato estándar. Se lee la absorbancia a 515 nm, en un espectrofotómetro. El contenido de la cubeta se devuelve al matraz y se valora con sulfato ferroso amónico estándar hasta desaparición del color rojo. La curva de calibración se obtiene representando la absorbancia de las soluciones estándar de permanganato en el eje vertical contra la concentración valorada en el eje horizontal. La muestra problema se prepara disponiendo 0,5 ml de tampón fosfato en un matraz, se añaden 0,5 ml de reactivo DNP y 0,1 g de yoduro potásico y 10 ml de muestra. Se deja reposar la muestra durante dos minutos y se lee la absorbancia a 515 nm, en un espectrofotómetro. La absorbancia de la muestra problema se representa en el eje vertical de la curva de calibración y se lee la concentración de cloro en el eje horizontal en la intersección de la absorbancia y la curva de calibración

El ánodo puede ser un ánodo convencional de los usados en el campo de la electrocloración de agua (el normalmente utilizado en piscinas). Tales ánodos son bien conocidos de los expertos y son descritos después. Tales ánodos pueden tener forma de lámina o de malla.

En el contexto de la presente invención, el término "superficie inerte" se refiere a la superficie del ánodo donde no ocurre de forma relevante la reacción de oxidación de cloruro a cloro respecto a la superficie activa del ánodo (superficie del ánodo donde ocurre la oxidación de cloruro a cloro). Si están presentes diversos ánodos, el término se refiere a la suma de las superficies de los diversos electrodos donde no ocurre la reacción con respecto a la suma de las superficies de los diversos ánodos. La superficie inerte evita la reoxidación de amonio a nitrato en presencia de exceso de cloro. Como se explica más adelante, la superficie inerte del ánodo corresponde a su superficie no recubierta.

En el contexto de la presente invención, el término "superficie fractal" o "R" se refiere a la razón entre la superficie del cátodo en contacto con la solución acuosa y la superficie geométrica del dicho cátodo. Esta superficie fractal se calcula teniendo en cuenta la cara del cátodo confrontada con el ánodo. La superficie geométrica se refiere solo al área bidimensional de la superficie del cátodo inmersa de la solución acuosa, por ejemplo, si el cátodo es plano (es decir tiene una superficie lisa) de forma independiente a los accidentes presentes en la superficie como poros, agujeros, o perforaciones, micropartículas o nanopartículas. Por el contrario, la superficie en contacto con la solución acuosa, se refiere a la superficie del cátodo inmersa y en contacto con la solución acuosa. Así, si el cátodo tiene una superficie irregular, como en una malla, una superficie porosa una superficie perforada (agujeros) o con micro o nano partículas, la superficie en contacto con la solución acuosa es mayor que la superficie geométrica y consecuentemente la superficie fractal, R, será mayor que 1. En el caso de que el cátodo tenga una superficie lisa, por ejemplo sin irregularidades en la dicha superficie como poros, agujeros, o perforaciones micropartículas o nanopartículas la superficie fractal (R) será igual a 1. Si están presentes varias unidades catódicas, el término se refiere a la razón entre la suma de las superficies de las diversas unidades catódicas en contacto con el agua y la suma de las superficie geométrica de las dichas unidades catódicas.

La superficie geométrica del cátodo se determina calculando el área del cátodo inmersa en la solución acuosa y confrontada con el ánodo. El área puede ser calculada mediante bien conocidas fórmulas matemáticas y solo depende de la geometría del cátodo en todos los casos, por ejemplo, si un cátodo tiene una superficie lisa libre de irregularidades, y no están presentes irregularidades como poros, agujeros, perforaciones, micropartículas o nanopartículas. Por ejemplo si el cátodo es una lámina rectangular perforada o una malla rectangular o una lámina porosa rectangular o una lámina rectangular conteniendo micropartículas o nanopartículas en sí, la superficie geométrica del cátodo es la superficie del rectángulo, que se calcula desde el producto del largo por el ancho de los dos lados que forman el rectángulo. Usualmente una o las varias unidades catódicas son paralelas a la una o varias unidades anódicas, sin embargo, este puede no ser el caso; entonces la superficie geométrica del cátodo corresponde a la superficie normal al ánodo, por ejemplo, la superficie proyectada sobre un plano paralelo al plano del ánodo.

Cuando el cátodo es una lámina perforada, la superficie del dicho cátodo en contacto con el agua se calcula como la suma de del área no perforada y el área interna total de las perforaciones o agujeros.

El área no perforada se calcula restando el área de las perforaciones (por ejemplo de los agujeros) en el cátodo de la superficie geométrica del cátodo (como si fuera una lámina no perforada). La superficie de las perforaciones o agujeros se calcula como el producto de la superficie de la equivalente lámina no perforada y el área abierta donde el área abierta (OA), es la razón entre el área total de los agujeros y el área total de la lámina que se calcula mediante fórmulas matemáticas bien conocidas que se muestran en la figura 1 y tabla 1 y depende de la geometría y distribución de los dichos agujeros sobre la superficie. (*Designers, Specifiers And Buyers Handbook For Perforated Metals*. Industrial Perforators Association (IPA), Washington (1993), pág. 49).

Tabla 1

Tipo de perforación	Fórmula para calcular el área abierta	Referencia en la figura 1
Agujeros redondos escalonados 60°	$\frac{R^2 \cdot 0,906}{T^2}$	A
Agujeros redondos derechos	$\frac{R^2 \cdot 0,785}{U^2}$	B
Agujeros redondos escalonados 45°	$\frac{R^2 \cdot 1,57}{Z^2}$	C
Agujeros cuadrados derechos	$\frac{C^2}{\bar{U}^2}$	D
Agujeros cuadrados escalonados	$\frac{2 \cdot C^2}{Z_1 \cdot Z_2}$	E
Agujeros rómbicos escalonados	$\frac{2 \cdot C^2 \cdot D^2}{Z^2}$	F
Agujeros rectangulares derechos	$\frac{C \cdot L}{U_1 \cdot U_2}$	G
Agujeros rectangulares escalonados	$\frac{2 \cdot C \cdot L}{Z_1 \cdot Z_2}$	H
Ranuras rectas	$\frac{C \cdot L - 0,215 \cdot C^2}{U_1 \cdot U_2}$	I
Ranuras escalonadas	$\frac{C \cdot L - 0,43 \cdot C^2}{Z_1 \cdot Z_2}$	J

5 El área total interna de las perforaciones o agujeros, se calcula como el producto del perímetro de un agujero o perforación (que depende de la geometría del dicho agujero y está definido por fórmulas bien conocidas) y el espesor de la lámina del cátodo. Por ejemplo si el cátodo está perforado con agujeros redondos (ej. círculo) el área interna de las perforaciones o agujeros se calcula como el producto del área interna y el perímetro del círculo ($2 \cdot r$) donde r es el radio del círculo (agujero) en cm. El área interna total de las perforaciones o agujeros se calcula como el producto del área interna de cada perforación (o agujero) y el número de perforaciones (o agujeros) presentes en el cátodo.

10 El número de perforaciones (o agujeros) presentes en el cátodo se calcula por cociente entre el área perforada y la superficie de una perforación (o agujero), donde la superficie de las perforaciones o agujeros se calcula como se ha descrito previamente (por ejemplo, el producto de la superficie equivalente de la lámina no perforada y el área abierta. Por ejemplo, si el cátodo está perforado con agujeros redondos, el número de agujeros se calcula como el cociente del área de las perforaciones, que se calcula como se ha descrito previamente, y la superficie de una perforación que se calcula como la superficie de un círculo (πr^2), donde r es el radio del círculo (agujero).

15 Cuando el cátodo es una malla, la superficie del dicho cátodo en contacto con la solución acuosa, se calcula mediante fórmulas matemáticas bien conocidas como se ha explicado anteriormente apropiado de las láminas perforadas con agujeros cuadrados o rectangulares.

20 La superficie del cátodo en contacto con la primera solución se calcula también mediante el método BET (teoría de Brunauer, Emmett and Teller) que es una teoría y método aceptado por el arte para el cálculo de superficies rugosas (ver S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309). En particular, la superficie se calcula desde la superficie BET medida a través de la cantidad de moléculas de gas adsorbidas por el cátodo en el rango (P/P0) de 0,05 a 0,3 atm a 77 ° K. Este método es particularmente apropiado para calcular la superficie en contacto con la solución acuosa en cátodos porosos o conteniendo micropartículas y nanopartículas en su estructura.

25 La primera etapa en el método, etapa a) es calcular el parámetro Z. Este parámetro representa la razón entre la constante de reacción de reducción de nitrato a amonio y/o nitrógeno (K) y la constante de reacción (KN) de oxidación de amonio a nitrógeno. En el método de la presente invención, el parámetro Z se calcula usando la fórmula (1):

$$Z = \frac{-\ln(C_f/C_0)}{C_0 - C_f - [NH_4^+]_f} \quad (1)$$

30 donde la concentración inicial (C_0) de la primera solución acuosa, la concentración final (C_f) de nitrato y la concentración final de amonio, ($[NH_4^+]_f$) de la segunda solución acuosa se expresan en mmol/litro.

Este parámetro Z se obtiene por simple cálculo utilizando las ecuaciones arriba indicadas desde la concentración inicial de nitrato (C_0) de la primera solución acuosa que debe ser tratada mediante el proceso de la siguiente invención para rendir una segunda solución acuosa con una concentración (C_f) de nitrato menor que 50 ppm y una concentración de

amonio $[\text{NH}_4^+]_f$ menor que 50 ppm, preferentemente una concentración de amonio inferior a 0,5 ppm (en purificación de agua para obtener agua potable) y una concentración de cloro combinado menor que 2 ppm.

5 La segunda etapa de la presente invención, etapa b) es fijar la producción (P) en litros /minuto de la célula electroquímica, definida como el volumen de la primera solución acuosa que se desea que la célula electroquímica sea capaz de tratar. Este parámetro es fijado por el usuario. Las producciones típicas son desde 0,01 L/min hasta 100 L/min, preferentemente de 0,05 a 10 L/min., más preferentemente de 0,1 a 5 L/min y aún más preferentemente de 0,1 L/min a 1 L/min.

10 La tercera etapa en el método de la presente invención, etapa c), es calcular el volumen de la célula electroquímica (VR), que se expresa en litros. Este parámetro, se calcula como de 10 a 180 veces la producción (P), seleccionada en la etapa anterior, preferentemente de 10 a 100 veces la producción, más preferentemente de 15 a 60 veces la producción, mas preferentemente de 15 a 35 veces la producción, mas preferentemente de 15 a 25 veces la producción y aún más preferentemente 20 veces la producción.

15 La siguiente etapa en el método de la presente invención, etapa d) es calcular la constante teórica (K_t) de reducción de nitrato a amonio y/o nitrógeno usando la fórmula (2):

$$Kt = \frac{-\ln(C_f/C_0)}{V_R} \cdot P \quad (2)$$

20 donde la concentración inicial (C_0) y la concentración final de nitrato (C_f) se expresan en mmol/litro, el volumen de la célula electrolítica (V_R) en litros y la producción (P) en litros/minuto.

25 Este valor de K_t se obtiene por simple cálculo utilizando la fórmulas (2) arriba indicada a partir de la concentración inicial (C_0) de la primera solución acuosa, que será tratada mediante el procedimiento de la presente invención y de la concentración final de nitrato (C_f); la concentración objetivo de nitrato que debe alcanzarse después de aplicar el procedimiento de reducción de la concentración de nitrato de la dicha solución acuosa (por ejemplo la concentración en nitrato de la segunda solución acuosa), la producción (P) en litros por minuto, previamente fijada; y el volumen V_R en litros previamente calculado.

30 La siguiente etapa en el método de la presente invención, etapa e) es calcular la intensidad en amperios por unidad de volumen en litros que debe aplicarse entre ánodo y cátodo, (I/V) de la célula electroquímica aplicando la fórmula (3):

$$\frac{I}{V} = \frac{12,87 \cdot (C_0 - C_f) \cdot Kt}{-\ln(C_f/C_0) \cdot 0,25} \quad (3)$$

35 donde la concentración inicial de nitrato (C_0), y la concentración final de nitrato (C_f) se expresan en mmol/litro y K_t es la calculada en la etapa d.

40 Este valor de I/V se obtiene por simple cálculo utilizando la ecuación (3), arriba indicada, a partir de la concentración inicial de nitrato (C_0) de la primera solución acuosa, la concentración objetivo (C_f) que debe obtenerse utilizando el procedimiento de la presente invención, por ejemplo, la concentración de nitrato de la segunda solución acuosa, y la K_t previamente calculada en la etapa d) utilizando la ecuación (2).

45 La siguiente etapa en la ejecución del método de la siguiente invención, etapa f) es seleccionar un cátodo de una superficie fractal (R) de 1 a 10. La superficie fractal "R", ha sido definida antes y se refiere a la razón entre la superficie del cátodo en contacto con la primera solución que se está tratando y la superficie geométrica del dicho cátodo. Preferentemente, se selecciona un cátodo con una superficie fractal de 1 a 3; más preferentemente un cátodo con una superficie fractal de 1 a 4. En otra realización, se selecciona un cátodo con una superficie fractal del grupo 1, 1,2, 1,4 y 1,6.

50 El cátodo puede ser cualquier cátodo apropiado para reducir iones nitrato presentes en soluciones acuosas a amonio y/o nitrógeno. Estos cátodos son conocidos en el arte. Los cátodos apropiados son los que contienen un metal conductor con un potencial redox de Me^0 a Me^{+n} , donde Me es metal y n es la valencia del dicho metal menor que 1000 mV. Preferentemente, el cátodo contiene un metal seleccionado del grupo de hierro, acero, hierro galvanizado, acero galvanizado, aluminio galvanizado. Más preferentemente el cátodo contiene hierro o hierro galvanizado. El término galvanizado es bien conocido en el arte y se refiere a un recubrimiento o capa protectora de zinc. El cátodo puede tener diversas estructuras, por ejemplo puede tener una superficie sólida lisa. Puede tener una superficie porosa, puede tener una superficie lisa que contenga micro y nano partículas. Así, el cátodo puede ser seleccionado del grupo que incluye, láminas perforadas, mallas, láminas porosas y láminas que contengan micro o nanopartículas.

En el contexto de la invención presente, el término "lámina" se refiere a una estructura sólida de superficie lisa, por ejemplo, sin agujeros ni partículas. En el contexto de la presente invención, el término "lámina perforada" se refiere a una estructura delgada y rectangular conteniendo agujeros o perforaciones. En cátodos perforados, los agujeros pueden tener diferentes formas como redondos (círculos) cuadrados, rectangulares, romboidales, y agujeros de ranura (elipsoides) entre otros. En el contexto de la presente invención el término "malla" se refiere a hilos o alambres conectados, por ejemplo, de estructura similar a una tela de araña o una red en la que están entrelazados o unidos. En el contexto de la presente invención, el término "lámina porosa" se refiere a una estructura sólida conteniendo una superficie desigual, por ejemplo una superficie conteniendo poros de 10 μm a 100 μm . En el contexto de la presente invención, el término micropartículas se refiere a partículas de tamaño entre 1 μm y 1000 μm ., preferentemente de 10 μm a 500 μm . En el contexto de la presente invención, el término nanopartículas se refiere a partículas con un tamaño de 1 a 1000 nm. Preferentemente entre 10 nm a 500 nm.

Los cátodos descritos en la presente invención, pueden tener diferentes formas tridimensionales, preferentemente de paralelepípedo rectangular.

Los cátodos preferidos son láminas perforadas preferentemente de un grosor de desde 0,5 mm a 5 mm, más preferentemente desde 1 mm a 3 mm.

La siguiente etapa en el método de la presente invención, etapa g) es tratar una muestra de la primera solución acuosa en una célula electroquímica equipada con el cátodo seleccionado en la etapa f), un ánodo que es un ánodo de titanio-óxido de rutenio con un 50% de superficie inerte y de una superficie igual a la superficie geométrica del cátodo seleccionado en la etapa f), y con un volumen de célula (V_R') en litros igual o menor que V_R , aplicando una corriente eléctrica continua de una intensidad por unidad de volumen como la I/V obtenida en la etapa e). El ánodo de titanio-óxido de rutenio usado en esta etapa es un ánodo estándar de titanio recubierto de óxido de rutenio como el comercial 7030 *titanium-ruthenium anode de Magneto Special Anodes*.

Preferentemente la célula electroquímica usada en esta etapa tiene un volumen (V_R') menor que el V_R calculado en la etapa previa c), por ejemplo, la célula electroquímica utilizada en esta etapa es diez veces más pequeña que la célula electroquímica a diseñar con el método de la presente invención. Preferentemente V_R' es entre 5 y 15 veces menor que V_R . Más preferentemente, V_R' es entre 1 a 5 litros.

La primera solución acuosa es tratada hasta alcanzar las concentraciones objetivo de nitrato, amonio y cloro combinado, por ejemplo hasta que la segunda solución acuosa tiene una concentración de nitrato (C_f) menor que 100 ppm, preferentemente menor que 50 ppm, una concentración de amonio, $[\text{NH}_4^+]_f$, menor que 50 ppm, preferentemente una concentración de amonio menor que 0,5 ppm, (por ejemplo en purificación de agua para obtener agua potable) y una concentración de cloro combinado menor que 2 ppm. La concentración de nitratos, amonio y cloro combinado pueden ser determinadas mediante los procedimientos comunes del arte como los que se han descrito previamente. La segunda solución acuosa, tiene siempre una concentración de nitrato C_f , menor que la concentración de nitrato C_0 de la primera solución acuosa.

La siguiente etapa en el método de la presente invención, etapa h), es medir la concentración de nitrato en relación al tiempo durante el tratamiento de la etapa g) y determinar así la constante experimental (K_e) de reducción de nitrato a amonio y/o nitrógeno utilizando los datos obtenidos.

La concentración de nitrato se determina mediante los procedimientos comunes en el arte, como los previamente descritos. En el método de la invención, donde la solución acuosa se trata en régimen de *batch*, K_e corresponde a la pendiente de la línea recta de $-\ln(C/C_0)$ en el eje vertical contra el tiempo (en minutos) en el eje horizontal de la gráfica, donde C , corresponde a la concentración de nitrato en cada punto de tiempo, por ejemplo, representa la variación de concentración de nitrato; C_0 es la concentración inicial de nitrato de la solución acuosa que es tratada, por ejemplo, la concentración inicial de nitrato de la primera solución acuosa que se trata en la célula electroquímica de la etapa g); y el tiempo se expresa en minutos.

La siguiente etapa en el método de la presente invención, etapa i) es ajustar la superficie fractal del cátodo por repetición de las etapas desde f) hasta g) donde en cada repetición el cátodo seleccionado en la etapa f) se varía hasta que el cátodo seleccionado provee un valor experimental para la constante experimental de reducción de nitrato a amonio y/o nitrógeno (K_e), entre $0,95 K_t$ y $1,05 K_t$, donde K_t es la constante teórica de la reacción calculada en la etapa d), preferentemente hasta que el cátodo seleccionado provee un valor experimental para la constante experimental de reducción de nitrato a amonio y/o nitrógeno (K_e), entre $0,97 K_t$ y $1,03 K_t$, donde K_t es la constante teórica de la reacción calculada en la etapa d). El objetivo de esta etapa es seleccionar el cátodo que proporcione la constante experimental K_e más cercana a la constante teórica K_t calculada en la etapa d). Ello se consigue variando la superficie fractal del cátodo. La variación se ejecuta seleccionando cada vez un cátodo de diferente superficie fractal. Dicho cátodo se selecciona cada vez con una superficie fractal de 1 a 3, más preferentemente con una superficie fractal de 1 a 1,4. En otra realización, el dicho cátodo es seleccionado de entre el grupo que comprende 1, 1,2, 1,4 y 1,6. Típicamente, la etapa i) se lleva a cabo dos o tres veces.

Alternativamente, si el cátodo de la etapa f) ya proporciona un valor experimental para la constante de reacción (K_e) de reducción de nitrato a amonio y/o nitrógeno medida en la etapa h) que está entre $0,95 K_t$ y $1,05 K_t$, preferentemente entre $0,97 K_e$ y $1,03 K_e$, donde K_t es la constante teórica calculada en la etapa d), entonces, no es necesario el ajuste de la superficie fractal en la etapa i) y se selecciona el cátodo de la etapa f).

La siguiente etapa en el método de la presente invención, etapa j) es tratar otra muestra de la primera solución acuosa en la célula electrolítica de la etapa g), por ejemplo, una célula electrolítica que tenga un volumen V_R' igual o menor que V_R donde el cátodo se ha seleccionado en la etapa i) y a una intensidad por unidad de volumen (I/V) diferente de la aplicada en la etapa g). La I/V se varía típicamente más menos $0,1 A/L$ respecto al valor aplicado en la etapa g) (por ejemplo, entre $I/V + 0,1$ y $I/V - 0,1$ donde I/V es el valor aplicado en la etapa g).

Por ello, la siguiente etapa, etapa k) es medir la concentración de nitrato en relación al tiempo durante el tratamiento de la etapa j) y determinar la constante experimental (K_e) de reducción de nitrato a amonio y/o a nitrógeno con los datos medidos. Esta determinación se efectúa como se ha explicado anteriormente, por ejemplo, determinando el decrecimiento de la concentración de nitratos contra el tiempo y calculando K_t como la pendiente de la línea recta obtenida en la representación de $-\ln(C/C_0)$ contra el tiempo.

La siguiente etapa en el método, de la presente invención, etapa l) es ajustar la intensidad por volumen I/V por repetición de las etapas desde j) hasta k), donde se modifica en cada repetición la intensidad por unidad de volumen I/V hasta que la intensidad por volumen seleccionada provea un valor experimental de la constante de reducción de nitrato a amonio y/o nitrógeno que sea entre $0,99 K_t$ y $1,01 K_t$, donde K_t es la constante teórica de reducción de nitrato calculada en la etapa d). El objetivo de esta etapa es ajustar la I/V hasta que la constante experimental K_e corresponda con la constante teórica calculada en la etapa d). Típicamente, la etapa l) se lleva a cabo dos o tres veces. Preferentemente, el valor de I/V se varía entre más menos $0,1 A/L$ el valor aplicado en la realización de etapa previa j) (por ejemplo, entre $I/V + 0,1$ y $I/V - 0,1$, donde I/V es el valor aplicado en la ejecución previa de la etapa j).

Alternativamente, si la intensidad por volumen, I/V , de la etapa j) ya proporciona un valor experimental para la constante (K_e) de reducción de nitrato a amonio y/o nitrógeno medida en la etapa h), que está entre $0,99 K_t$ y $1,01 K_t$, donde K_t es la constante teórica calculada en la etapa d) entonces, no es preciso ajustar más la intensidad por volumen I/V en la etapa l) y se elige la intensidad por volumen hallada en la etapa j).

La siguiente etapa en el método de la presente invención, etapa m), es calcular la constante teórica (KN_t) de oxidación de amonio a nitrógeno usando la fórmula (4)

$$KN_t = K_t / Z \quad (4)$$

donde Z es el valor obtenido en la etapa a) y K_t es el valor obtenido en la etapa d).

Este valor de KN_t se obtiene por simple cálculo utilizando la ecuación arriba indicada(4) según los valores de Z obtenidos en la etapa a) y K_t obtenido en la etapa k).

La siguiente etapa en la ejecución del método de la presente invención, etapa n) es seleccionar un ánodo que tenga una superficie inerte entre 0 % a 50%.

Los ánodos apropiados son bien conocidos por los expertos en el arte. El ánodo puede ser un ánodo convencional de los usados en electrocloración salina. Preferentemente el ánodo es de titanio, titanio platinado, aluminio, aluminio anodizado, grafito y mezclas de los anteriores. Más preferentemente el ánodo es de titanio total o parcialmente recubierto con materiales escogidos entre el grupo: óxido de rutenio, óxido de iridio u óxido de platino y mezclas de los mismos.

La superficie no recubierta del ánodo corresponde a la "superficie inerte" del ánodo que ha sido definido anteriormente y se refiere a la superficie del ánodo donde no ocurre la oxidación a hipoclorito de los iones cloruro presentes en la solución acuosa en relación a la "zona activa". Si se hallan presentes diversos ánodos, "superficie inerte" se refiere a la suma de las superficies de los diversos ánodos donde la reacción de oxidación de cloruro a hipoclorito no ocurre. Por ejemplo, si hay ánodos recubiertos y no recubiertos, la "superficie inerte" se refiere a la suma de las superficies no recubiertas. El porcentaje de superficie inerte se expresa respecto a la superficie total del ánodo. Por ejemplo, si coexisten ánodos recubiertos y no recubiertos, en porcentaje de superficie inerte del ánodo se refiere a la suma de superficies no recubiertas de los dichos ánodos no recubiertos respecto a la superficie total de ánodo recubierta y no recubierta. La superficie total del ánodo se refiere a la superficie geométrica del ánodo confrontada con la del cátodo e inmersa en la solución acuosa. Preferentemente, el ánodo de la etapa n) tiene una superficie inerte seleccionada entre el grupo 0% (por ejemplo, ánodo totalmente recubierto), 10%, 20%, 25%, 33% y 50 %. Estos valores de porcentaje de superficie inerte del ánodo deben interpretarse como el número dado más, menos 0,5%. Preferentemente, la superficie inerte del ánodo comprende materiales seleccionados entre el grupo: titanio, titanio platinado, aluminio, aluminio anodizado, grafito y las mezclas de los anteriores. Si están presentes varios ánodos, la superficie inerte de cada uno de ellos puede ser seleccionada entre los materiales previamente citados y los dichos ánodos pueden incluir el mismo o diferentes materiales en su superficie inerte.

La siguiente etapa en el método de la presente invención, etapa o) es tratar otra muestra de la primera solución acuosa en la célula electroquímica usada en la etapa g), por ejemplo, una célula electroquímica con un volumen (V_R) en litros igual o menor que V_R y donde el cátodo se ha seleccionado en la etapa i), pero donde la intensidad por unidad de volumen (I/V) es la seleccionada en la etapa l y el ánodo es el seleccionado en la etapa n).

La siguiente etapa en el método de la presente invención, etapa p), es medir la concentración de nitrógeno contra el tiempo durante el tratamiento de la etapa o) y determinar la constante experimental (KN_e) de oxidación de amonio a nitrógeno utilizando los datos obtenidos.

La concentración total de nitrógeno, (concentración de átomos de nitrógeno) se determina como la diferencia entre la suma de las concentraciones iniciales de nitrato y amonio presentes en la solución acuosa con la que se alimenta la célula electroquímica y la suma de las concentraciones de nitrato y amonio en determinado momento del proceso. Las concentraciones de amonio y nitrato se determinan por los procedimientos comunes en el arte como los definidos previamente. KN_e corresponde a la pendiente de la línea recta de la representación gráfica de la concentración de nitrógeno contra el tiempo, donde la concentración de nitrógeno se expresa en mmol/L en el eje vertical y el tiempo en minutos en el eje horizontal.

La siguiente etapa en el método de la presente invención, etapa q) es ajustar el porcentaje de superficie inerte del ánodo por repetición de las etapas n) hasta p), donde en cada repetición, se varía el porcentaje de superficie inerte del ánodo seleccionado en la etapa n) hasta que el ánodo seleccionado proporciona un valor experimental para la constante de reacción (KN_e) de oxidación de amonio a nitrógeno, entre $0,98KN_t$ y $1,02 KN_t$, donde KN_t es el valor de la constante teórica calculada en la etapa m), preferentemente hasta que el ánodo seleccionado provea de un valor de la constante (KN_e) de oxidación de amonio a nitrógeno de entre $0,99KN_t$ y $1,01 KN_t$ donde KN_t es el valor de la constante teórica calculada en la etapa m). El objetivo de esta etapa es el ajuste del porcentaje de superficie inerte del ánodo hasta que la constante experimental KN_e obtenida corresponda a la teórica KN_t , por ejemplo, la calculada en la etapa m). Típicamente, la etapa q) se repite dos o tres veces.

Alternativamente, si el ánodo seleccionado en la etapa n) ya proporciona un valor experimental para la constante de reacción (KN_e) de oxidación de amonio a nitrógeno, (medida en la etapa p) que está entre $0,98 KN_t$ y $1,02 KN_t$, donde KN_t es la constante teórica calculada en la etapa m), no es entonces necesario ajustar dicho porcentaje en la etapa q) y se selecciona el ánodo de la etapa n).

Ejecutando las etapas de a) a q) previamente descritas proporciona una célula electroquímica donde el volumen de la célula electroquímica (V_R) es el calculado en la etapa c), la intensidad por unidad de volumen (I/V) a aplicar entre ánodo y cátodo en la operación en la célula es la ajustada o seleccionada en la etapa l), el cátodo tiene la superficie fractal R según se ajusta en la etapa i), el ánodo se selecciona con un porcentaje de superficie inerte ajustado o seleccionado en la etapa q). La relación entre superficies geométricas entre cátodo y ánodo es la que tienen el ánodo seleccionado en la etapa i) y el cátodo seleccionado en la etapa n). Cuando se hace referencia de que el cátodo se elige con una superficie fractal (R) como ajustada o seleccionada en la etapa i) ello implica que el material del cátodo seleccionado es el mismo que el del cátodo en la etapa i). De la misma manera, cuando se hace referencia a que el ánodo se selecciona con un porcentaje de superficie inerte en la etapa q), ello implica que el material del ánodo seleccionado es el mismo que el del ánodo de la etapa q).

Las definiciones de superficie geométrica de cátodo y ánodo, corresponden a las previamente definidas respecto a la superficie geométrica del cátodo.

Una célula electroquímica con el volumen, ánodo y cátodo obtenidos con el método previamente descrito es adecuada para reducir la concentración de nitrato (C_0) de una primera solución acuosa para rendir una segunda solución acuosa con una concentración (C_f) de nitrato menor que 100 ppm, una concentración de amonio $[NH_4^+]_f$ menor que 50 ppm y una concentración de cloro combinado menor que 2 ppm, cuando se aplica una intensidad por volumen del valor que se obtiene de aplicar el método descrito previamente. La concentración de nitrato de la segunda solución (C_f) es siempre menor que la concentración de nitrato de la primera solución (C_0).

55 Proceso para eliminar iones nitrato de una solución acuosa.

El proceso para tratamiento de aguas de la presente invención, suministra agua con una concentración de nitrato C_f inferior a 100 ppm una concentración de amonio $[NH_4^+]_f$ menor que 50 ppm y una concentración de cloro combinado menor que 2 ppm. Ello se consigue sincronizando el tiempo preciso para bajar la concentración inicial de nitrato C_0 hasta el valor objetivo C_f , con el tiempo preciso para alcanzar el valor objetivo de la concentración de amonio $[NH_4^+]_f$, que es menor que 50 ppm, preferentemente menor que 0,5 ppm si se trata de potabilización de agua.

Para obtener esta sincronía, es necesario utilizar una célula electrolítica de diseño específico, en particular en cuanto al volumen de la dicha célula (V_R), el cátodo, el ánodo y la intensidad de corriente por unidad de volumen que se aplica entre dichos ánodo y cátodo cuando se trata una solución acuosa. Esta célula electroquímica puede diseñarse mediante

la aplicación del método descrito en el primer aspecto de la presente invención. Preferentemente, la célula electroquímica se diseña aplicando el método como descrito en el primer aspecto.

Así, el segundo aspecto se refiere a un proceso para eliminar iones nitrato de soluciones acuosas.

La primera etapa en el proceso de la presente invención, etapa a), es proporcionar una solución acuosa de una concentración en nitrato igual a la concentración de nitrato (C_0) de la primera solución acuosa usada en el diseño de la célula electroquímica y una concentración de cloruro igual a la concentración de cloruro de la primera solución acuosa usada en el diseño de la célula electroquímica. Según la invención la concentración en nitrato (C_0) es mayor que 5 ppm, preferentemente mayor que 125 ppm o menor que 123 ppm, preferentemente menor que 100 ppm, más preferentemente menor que 90 ppm, más preferentemente menor que 80 ppm, más preferentemente menor que 70 ppm, más preferentemente menor que 60 ppm, más preferentemente menor que 55 ppm. En todas estas realizaciones, C_0 es mayor que 5 ppm, preferentemente mayor que 15 ppm.

El proceso de la presente invención proporciona soluciones acuosas con un concentración en nitrato (C_f) que es siempre inferior a la concentración (C_0) de nitrato de la solución acuosa aplicada en la etapa a) y que es preferentemente inferior a 100 ppm.

Preferentemente, dicha solución acuosa tiene una concentración de ion cloruro de desde 25 ppm a 1500 ppm. En particular, el contenido en ion cloruro de la solución acuosa es de 25 ppm a 250 ppm cuando el proceso de la presente invención se aplica a la obtención de agua potable; y desde 250 ppm a 1500 ppm cuando el proceso de la presente invención, se aplica al tratamiento de aguas residuales. Si la solución acuosa tiene un contenido en ion cloruro menor que los dichos valores, en particular menor que 25 ppm, se pueden añadir, iones cloruro, por ejemplo en forma de cloruro sódico o cualquier otra posible fuente de ion cloruro, antes o durante el tratamiento de la dicha solución acuosa en el proceso de la presente invención. Las concentraciones de los iones cloruro y nitrato pueden ser determinadas mediante los procedimientos conocidos en el arte y descritos previamente.

En una realización, la solución acuosa aplicada a la etapa a) se selecciona entre el grupo formado por agua subálvea, aguas residuales domésticas, agua de los estanques (por ejemplo de fuentes ornamentales, lagos para prácticas deportivas), y aguas residuales industriales.

La concentración de nitrato (C_0) de la solución acuosa a tratar con el proceso de la invención, la concentración de nitrato final (C_f) que debe ser conseguida después del tratamiento, y la concentración de amonio $[\text{NH}_4^+]_f$ objetivo a conseguir después del tratamiento y la producción (P) son determinantes para seleccionar la célula electroquímica apropiada, donde ha de ser tratada la solución acuosa. A este respecto, el método descrito en el primer aspecto proporciona los parámetros de la célula electroquímica adecuados para alcanzar el objetivo. Preferentemente el método descrito en el primer aspecto se usa para determinar dichos parámetros de la célula electroquímica.

Así, la segunda etapa en el proceso de la presente invención, etapa b) es proporcionar una célula electroquímica de volumen (V_R), un cátodo y un ánodo iguales a los obtenidos de acuerdo con el método definido en el primer aspecto (por ejemplo, el cátodo tiene un valor (R) de superficie fractal como el ajustado o seleccionado en la etapa i) del método como definido en el primer aspecto, el ánodo es seleccionado para tener un porcentaje de superficie inerte como se ha ajustado o seleccionado en la etapa q) del método como definido en el primer aspecto y la relación de superficie geométrica entre los dichos ánodo y cátodo tiene el mismo valor que las relación de superficie geométrica entre el ánodo de la etapa i) y el cátodo de la etapa n) del método como definido en el primer aspecto). Preferentemente dicho volumen de la célula electroquímica, dicho cátodo y dicho ánodo se seleccionan utilizando el método definido en el primer aspecto.

Una vez proporcionada la célula electroquímica, la tercera etapa en el proceso de la invención, etapa c), es tratar la solución acuosa proporcionada en la etapa a) en la célula electroquímica proporcionada en la etapa b) aplicando una intensidad por volumen (I/V) entre los dichos ánodo y cátodo donde el valor de la dicha intensidad por volumen (I/V) es igual al obtenido de acuerdo con el proceso definido en el primer aspecto. Preferentemente, esta intensidad por volumen (I/V) se obtiene de la aplicación del método definido en el primer aspecto.

Después del tratamiento mediante el proceso de la presente invención, la solución acuosa resultante tiene una concentración en nitratos (C_f) menor que la concentración inicial de nitratos (C_0) y también menor que 100 ppm., una concentración de amonio $[\text{NH}_4^+]_f$ menor que 50 ppm y una concentración de cloro combinado menor que 2 ppm. La solución acuosa resultante siempre tiene una concentración de nitrato (C_f) menor que la concentración de nitrato (C_0) antes de ser sometida al tratamiento con el proceso de la presente invención. Preferentemente, la solución acuosa resultante tiene una concentración de nitrato (C_f) inferior a 50 ppm, (en particular para obtener agua potable). Preferentemente, la solución acuosa resultante tiene una concentración en amonio $[\text{NH}_4^+]_f$ menor que 0,5 ppm (en purificación de agua para obtener agua potable). Preferentemente la solución acuosa resultante tiene una concentración de cloruros menor que 1500 ppm, en particular cuando el agua que es tratada con el proceso de la invención es agua residual. Preferentemente la solución acuosa resultante tiene una concentración de cloruros menor que 250 ppm, en particular cuando el agua a obtener después del tratamiento con el proceso de la invención es agua potable.

El proceso de la presente invención puede ejecutarse en batch o en continuo. Cuando se ejecuta en *batch*, la solución acuosa que debe ser tratada se alimenta a la célula electroquímica, se trata con el proceso arriba descrito y se vacía de la célula electroquímica cuando se obtienen los valores objetivo de concentración de nitrato (C_f), concentración de amonio y cloro combinado. Cuando se ejecuta el proceso en continuo, la solución acuosa a tratar se alimenta a la célula electroquímica sin interrupción mientras se trata con el proceso descrito anteriormente, y se retira de la célula electroquímica sin interrupción rindiendo una solución acuosa donde la concentración de nitrato (C_f), la concentración de amonio y la concentración de cloro combinado corresponde a los valores objetivo. En una realización el procedimiento se ejecuta en batch. En otra realización el procedimiento se ejecuta en continuo.

Los siguientes ejemplos describen realizaciones específicas de la presente invención. No deben ser considerados de ninguna forma como limitativos del alcance de la invención definida en la presente descripción.

Ejemplos

Diseño de la célula electroquímica

La tabla 2 muestra las especificaciones del agua, en términos de concentración de nitrato ($[NO_3^-]_0 = C_0$), y cloro $[Cl^-]_0$, que será tratada mediante el proceso de la presente invención y las concentraciones objetivo de nitrato, ($[NO_3^-]_f = C_f$), amonio $[NH_4^+]_f$ y cloro combinado ($[cloro\ combinado]_f$) después de la purificación de agua.

Tabla 2

	Ejemplo A	Ejemplo B	Ejemplo comparativo C	Ejemplo comparativo D
$[NO_3^-]_0 = C_0$	80 ppm	150 ppm	80 ppm	150 ppm
$[Cl^-]_0$	200 ppm	200 ppm	200 ppm	200 ppm
$[NO_3^-]_f = C_f$	40 ppm	40 ppm	40 ppm	40 ppm
$[NH_4^+]_f$	<0,5ppm	<0,5 ppm	<0,50 ppm	<0,0 ppm
$[cloro\ combinado]_f$	< 2 ppm	< 2 ppm	< 2 ppm	< 2 ppm

Utilizando los valores arriba indicados se calcularon los siguientes parámetros de la célula electrolítica para los tratamientos de los ejemplos A y B, con el método de la invención (Tabla 3). Los ejemplos comparativos C y D se realizaron utilizando una célula electroquímica con parámetros de diseño diferentes a los obtenidos mediante el método de la invención.

Tabla 3

	Ejemplo A	Ejemplo B	Ejemplo C comparativo	Ejemplo D comparativo
Z	¹ 1,07 mM ⁻¹	¹ 0,74 mM ⁻¹	¹ 1,07 mM ⁻¹	¹ 0,74 mM ⁻¹
P	0,54 L/min	0,10 L/min	0,44 L/min	0,197 L/min
V _R	12 L	16 L	12 L	26 L
K _f	² 0,0313 min ⁻¹	² 0,0082 min ⁻¹	² 0,0253 min ⁻¹	² 0,010 min ⁻¹
I/V	³ 1,5 A/L	³ 0,6 A/L	1,5 A/L	0,58 A/L
R	⁵ 1,28	⁴ 1	⁴ 1	⁴ 1
KN	⁶ 0,029mM·min ⁻¹	⁶ 0,011 mM·min ⁻¹ l ⁻¹	⁷ 0,032 mM·min ⁻¹ l ⁻¹	⁷ 0,011 mM·min ⁻¹ l ⁻¹
Área inerte ánodo	⁸ 20%	⁸ 25%	⁹ 0%	⁹ 0%
Superficie geométrica de cátodo	6000 cm ²	6000 cm ²	6000 cm ²	6000 cm ²
Superficie geométrica ánodo	6000 cm ²	6000 cm ²	6000 cm ²	6000 cm ²

- 1.- calculado mediante la ecuación (1)
- 2.- calculado mediante la ecuación (2)
- 3.- obtenido de acuerdo a la etapa I) del método de la presente invención
- 4.- cátodo una lámina de hierro no perforada
- 5.- cátodo una lámina de hierro perforado con agujeros redondos
- 6.- calculado mediante la ecuación (4)
- 7.- determinado experimentalmente siguiendo el procedimiento descrito en el presente documento para determinar KN_e
- 8.- ánodo de titanio-rutenio (por ejemplo, donde la superficie recubierta contiene óxido de rutenio)
- 9.- ánodo de titanio totalmente recubierto

Todos los ánodos son de titanio recubierto con óxido de rutenio para proporcionar el porcentaje indicado de superficie inerte y fueron adquiridos a *Magneto Special Anodes*. Los cátodos fueron adquiridos a *PIDECA, S.A.*

El diseño de las células electroquímicas usadas en los ejemplos A y B se ejecutó mediante las etapas siguientes

- 5 Etapa a):
Se calculó Z mediante la fórmula (1). Los valores resultantes se especifican en la tabla 3.
- Etapa b)
Se fijó P en los valores mostrados en la tabla 3.
- 10 Etapa c)
Se calculó V_R como 22,2 veces la producción en el ejemplo A y como 160 veces la producción en el ejemplo B.
- Etapa d)
Se calculó K_i usando la fórmula (2). Los valores resultantes se especifican en la tabla 3.
- Etapa e)
15 Se calculó I/V utilizando la fórmula (3). Los valores resultantes fueron 1,5 A/L en el ejemplo A y 0,57 A/L en el ejemplo B.
- Etapa f)
Se seleccionó, en el ejemplo A, un cátodo de superficie fractal $R=1$; este cátodo es una lámina de hierro no perforada con una superficie geométrica de 500 cm². En el ejemplo B se seleccionó un cátodo de superficie fractal $R=1,1$; este cátodo, es una lámina de hierro perforada con agujeros redondos con una superficie geométrica de 500 cm².
- 20 Etapa g)
En un reactor de polietileno de volumen $V_R = 1,2$ L de volumen se dispuso 1 L de la muestra de agua (de especificaciones mostradas en la tabla 2), se usó el cátodo seleccionado en la etapa f) y un ánodo que era un ánodo de titanio-rutenio estándar con un porcentaje de superficie inerte del 50% y una superficie geométrica de 500 cm² (ánodo comercial de titanio 7030 recubierto de óxido de rutenio), se aplicó una corriente de intensidad eléctrica correspondiente a la obtenida en la etapa e) (por ejemplo, 1,5 A/L en el ejemplo A y 0,57 A/L en el ejemplo B)
- 25 Etapa h)
Se midió la concentración de nitrato (en mmol/L) en relación al tiempo (minutos) y se representó gráficamente la línea recta $-\ln(C/C_0)$ en el eje y contra el tiempo en el eje x. Se determinó K_e como la pendiente de la recta con un valor de 0,025 min⁻¹ en el ejemplo A y 0,010 min⁻¹ en el ejemplo B.
- 30 Etapa i)
Ejemplo A: Se repitió el tratamiento de la muestra de agua (etapas f) a h)) seleccionándose un cátodo de superficie fractal $R= 1,1$ (una lámina de hierro perforada con agujeros redondos con una superficie geométrica de 500 cm²), la K_e obtenida fue 0,0265 min⁻¹ (determinada como se ha descrito en la etapa h)). Se repitió la prueba ahora con un cátodo de superficie fractal 1,2 (una lámina de hierro perforada con agujeros redondos con una superficie geométrica de 500 cm²). La K_e obtenida fue 0,0278 min⁻¹ (determinada como se ha descrito en la etapa f). La prueba se repitió aún otra vez seleccionando un cátodo con una superficie fractal de 1,28 (una lámina de hierro perforada con agujeros rómbicos de 3 mm² y una superficie geométrica de 500 cm² y un espesor de 1 mm. La K_e obtenida fue de 0,030 min⁻¹ (determinada como se ha descrito en la etapa h), que es 0,96 K_i . Así, se seleccionó el cátodo de superficie fractal 1,28.
- 40 Ejemplo B:
Se repitió el tratamiento de la muestra de agua (etapas f) a h)) seleccionándose un cátodo de superficie fractal $R=1,05$ (una lámina de hierro perforada con agujeros redondos de superficie geométrica 500 cm²). Se obtuvo una K_e 0,0087 min⁻¹ (determinada como se describe en la etapa h). Se repitió el test con un cátodo de superficie fractal $R=1$ (una lámina de hierro no perforada de 500 cm² de superficie geométrica). La K_e obtenida fue de 0,0080 min⁻¹ (determinada como se describe en la etapa h)), que es 0,97 K_i . Así, se seleccionó un cátodo de superficie fractal $R=1$.
- 45 Etapa j)
Ejemplo A: Se repitió el tratamiento de la muestra de agua en la célula electrolítica usada en la etapa g) con el cátodo seleccionado en la etapa i) ($R=1,28$ lámina de hierro perforada con rombos de 3 mm², y superficie geométrica de 500 cm² y 1 mm de espesor) donde I/V es 1,53 A/L.
- 50 Ejemplo B: Se repitió el tratamiento de la muestra de agua en la célula electrolítica usada en la etapa g) con el cátodo seleccionado en la etapa i) ($R=1$, lámina de hierro no perforada, superficie geométrica de 500 cm² y 1 mm de espesor) donde I/V es 0,6 A/L.
- Etapa k)
Se midió la concentración de nitrato (en mmol/L) en relación al tiempo (minutos) trazándose la línea recta obtenida de $-\ln(C/C_0)$ en el eje en relación al tiempo en el eje x. K_e se determinó como la pendiente de la recta obtenida con un valor de 0,0312 min⁻¹ en el ejemplo A (que es 1,00 K_i) y de 0,00825 min⁻¹ (que es 1,006 K_i) en el ejemplo B.
- 55 Etapa l)
Se seleccionan los valores de I/V obtenidos en la etapa k), por ejemplo, 1,53 A/L en el ejemplo A y 0,6 A/L. en el ejemplo B.
- 60 Etapa m)
Se calculó KN_i usando la fórmula (4). Los valores resultantes se expresan en la tabla 3.
- Etapa n)
Se seleccionó un ánodo de superficie inerte 33,3 % en ambos ejemplos A y B (ánodo de Titanio-Rutenio, superficie geométrica de 500 cm²).
- 65 Etapa o)

Ejemplo A: Se repitió el tratamiento de la muestra de agua en la célula electroquímica utilizada en la etapa g) con el cátodo seleccionado en la etapa i) ($R=1,28$, lámina de hierro con agujeros rómbicos de 3 mm^2 , superficie geométrica 500 cm^2 y 1 mm de espesor) donde I/V se selecciona en la etapa l), por ejemplo $1,5 \text{ A/L}$ y donde el ánodo es el seleccionado en la etapa n) (33% de superficie inerte).

5 Ejemplo B: Se repitió el tratamiento de la muestra de agua en la célula electroquímica utilizada en la etapa g) con el cátodo seleccionado en la etapa i) ($R=1$, lámina de hierro sin perforar perforada, superficie geométrica 500 cm^2), donde I/V es la seleccionada en la etapa l), por ejemplo $0,6 \text{ A/L}$ y donde el ánodo es el seleccionado en la etapa n) (33% de superficie inerte).

Etapa p)

10 Dado que la muestra de agua antes de ser sometida al tratamiento está desprovista de amonio, la concentración de nitrógeno (en mmol/L) a lo largo del tiempo (minutos) se mide como $C_0 - [\text{NO}_3^-] - [\text{NH}_4^+]$ en cada momento. Se traza la línea recta obtenida para la concentración total de nitrógeno en el eje en relación al tiempo en el eje x. K_{N_e} se determina como la pendiente de la línea recta y tiene un valor de $0,023 \text{ mM} \times \text{min}^{-1}$ en el ejemplo A, y $0,0086 \text{ mM} \times \text{min}^{-1}$ en el ejemplo B.

15 Etapa q)

Ejemplo A: se repitió el tratamiento de la muestra de agua (etapas n) a p)) seleccionándose un ánodo con 20% de superficie inerte, la K_e obtenida es $0,0293 \text{ mM} \times \text{min}^{-1}$ (determinada como descrito en la etapa p), véase la figura 2), que es $1,01 K_t$. Así, se seleccionó un ánodo de 20% de superficie inerte.

20 Ejemplo B: se repitió el tratamiento de la muestra de agua (etapas n) a p))seleccionándose un ánodo con 20% de superficie inerte, se obtuvo una K_e de $0,0095 \text{ mM} \times \text{min}^{-1}$ (determinada como descrito en la etapa p), véase la figura 3). Se repite el ensayo, pero seleccionando un ánodo con 25% de superficie inerte, se obtuvo una K_e de $0,0111 \text{ mM} \times \text{min}^{-1}$, (determinada como descrito en la etapa p)) que es $1,01 K_t$. Así se seleccionó un ánodo de 25% de superficie inerte.

25 **Electrodesnitrificación de agua**

El agua con concentraciones de nitrato ($[\text{NO}_3^-]_0 = C_0$) y cloruro $[\text{Cl}^-]_0$ definidas en la tabla 2, se trató en la célula electrolítica definida en la tabla 3. Después del tratamiento, el agua presenta una concentración de nitrato ($[\text{NO}_3^-]_f = C_f$), de amonio ($[\text{NH}_4^+]_f$) y de cloro combinado ($[\text{cloro combinado}]_f$), que se expresan en la tabla 4.

30 **Tabla 4.**

	Ejemplo A	Ejemplo B	Ejemplo C comparativo	Ejemplo C comparativo
$[\text{NO}_3^-]_f = C_f$	40 ppm	40 ppm	40 ppm	40 ppm
$[\text{NH}_4^+]_f$	<0,50 ppm	<0,50 ppm	<0,5 ppm	7,4 ppm
$[\text{cloro combinado}]_f$	1 ppm	0,8 ppm	>3 ppm	<0,2 ppm

35 Como puede verse, el agua tratada en la célula electroquímica diseñada con el método de la presente invención (Ejemplos A y B) cumple los requisitos para el agua potable, por ejemplo, una concentración de nitrato inferior a 50 ppm, una concentración de amonio inferior a 0,5 ppm y una concentración de cloro combinado inferior a 2 ppm, mientras que el agua tratada con otras células electrolíticas no alcanzan estas especificaciones. Por ejemplo, el agua tratada en el experimento comparativo C, posee un nivel de cloro combinado por encima del límite establecido para agua potable de 2 ppm y el agua obtenida tras el tratamiento en el ejemplo comparativo D, tiene una concentración de amonio por encima del límite establecido para dicha agua potable de 0,5 ppm. Como puede verse, el resultado de diseñar una célula electrolítica capaz de sincronizar los tiempos precisos para bajar la concentración de nitrato de C_0 , a C_f con el tiempo para obtener valor deseado de concentración de amonio $[\text{NH}_4^+]_f$, proporciona agua con las concentraciones de nitrato, amonio y cloro combinado deseadas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para diseñar una célula electroquímica adecuada para reducir la concentración inicial de nitrato (C_0) de una primera solución acuosa con una concentración de nitrato (C_0) mayor que 5 ppm y una concentración de cloruro de 25 ppm a 1500 ppm, para obtener una segunda solución acuosa con una concentración final (C_f) de nitrato menor que 100 ppm, una concentración de amonio $[\text{NH}_4^+]_f$ menor que 50 ppm y una concentración de cloro combinado inferior a 2 ppm, seleccionando el volumen, el cátodo y el ánodo de dicha célula, así como la intensidad en amperios por unidad de volumen que debe ser aplicada durante la operación de dicha célula, comprendiendo dicho método las siguientes etapas:

10 a) calcular el parámetro Z usando la fórmula (1):

$$Z = \frac{-\ln(C_f/C_0)}{C_0 - C_f - [\text{NH}_4^+]_f} \quad (1)$$

15 donde la concentración inicial de nitrato (C_0) de la primera solución acuosa, la concentración final de nitrato (C_f) y la concentración final de amonio $[\text{NH}_4^+]_f$ de la segunda solución se expresan en mmol/litro;

b) fijar una producción (P) en litros/minuto para la célula electroquímica, definida como el volumen por minuto de la primera solución acuosa que se desea que la célula sea capaz de tratar;

20 c) calcular el volumen de la célula electroquímica (V_R) en litros como desde 10 a 180 veces la producción (P);

d) calcular la constante teórica (K_t) de reducción de nitrato a amonio y/o nitrógeno utilizando la fórmula (2):

$$K_t = \frac{-\ln(C_f/C_0)}{V_R} \cdot P \quad (2)$$

25 donde la concentración inicial de nitrato (C_0) y la concentración final de nitrato (C_f) se expresan en mmol/litro, el volumen de la célula electroquímica (V_R) se expresa en litros, y la producción (P) se expresa en litros/minuto;

e) calcular la intensidad en amperios por unidad de volumen en litros a aplicar entre el ánodo y el cátodo (I/V) de la célula electroquímica utilizando la fórmula (3):

30

$$I/V = \frac{12,87 \cdot (C_0 - C_f) \cdot K_t}{-\ln(C_f/C_0) \cdot 0,25} \quad (3)$$

donde la concentración inicial (C_0) y, la concentración final (C_f) se expresan en mmol/litro y K_t es la calculada en la etapa d);

35 f) seleccionar un cátodo con una superficie fractal (R) de 1 a 10;

g) tratar una muestra de la primera solución acuosa en una primera célula electrolítica equipada con el cátodo seleccionado en la etapa f), un ánodo que es un ánodo de titanio-óxido de rutenio con un 50% de superficie inerte y con una superficie geométrica igual a la superficie geométrica del cátodo seleccionado en la etapa f), con un volumen de célula (V_R') en litros, igual o menor que V_R , aplicándose una corriente eléctrica continua de una intensidad I/V tal como la obtenida en la etapa e);

40

h) medir la concentración de nitrato en función del tiempo durante el tratamiento de la etapa g) y determinar el valor de la constante experimental (K_e) de reducción de nitrato a amonio y/o nitrógeno usando los datos obtenidos;

45 i) bien, ajustar la superficie fractal del cátodo repitiendo las etapas de f) a h), donde en cada repetición se varía la superficie fractal (R) del cátodo seleccionado en la etapa f) hasta que el cátodo seleccionado rinde un valor experimental para la constante de reacción (K_e) de reducción de nitrato a amonio y/o nitrógeno que está entre $0,95 K_t$ y $1,05 K_t$, donde K_t es la constante teórica de reacción calculada en la etapa d); o

50 seleccionar el cátodo de la etapa f) si el valor experimental de la constante de reacción (K_e) de reducción de nitrato a amonio y/o nitrógeno, medida en la etapa h) está entre $0,95 K_t$ y $1,05 K_t$, donde K_t es la constante teórica de reacción calculada en la etapa d);

55 j) tratar otra muestra de la primera solución acuosa en la célula electroquímica de la etapa g) donde el cátodo es el seleccionado en la etapa i) a una intensidad por unidad de volumen (I/V) diferente a la aplicada en la etapa g);

k) medir la concentración de nitrato en función del tiempo de tratamiento en la etapa j) y determinar la constante experimental de reacción (K_e) de la reducción de nitrato a amonio y/o nitrógeno utilizando los datos adquiridos;

60 l) ajustar la intensidad por volumen (I/V), bien, repitiendo las etapas j) a k), donde en cada repetición la intensidad por volumen (I/V) se modifica hasta que la intensidad por volumen (I/V) seleccionada, proporcione un valor experimental

para la constante de reacción (K_e) de reducción de nitrato a amonio y/o nitrógeno que está entre $0,99 K_t$ y $1,01 K_t$, donde K_t es el valor de la constante teórica calculada en la etapa d); o seleccionar la intensidad por volumen (I/V) de la etapa j) si el valor experimental de la constante de reducción (K_e) de nitrato a amonio y/o nitrógeno medida en la etapa h) está entre $0,99 K_t$ y $1,01 K_t$, donde K_t es el valor de la constante teórica de reacción calculada en la etapa d);

m) calcular la constante teórica (KN_t) de oxidación de amonio a nitrógeno usando la fórmula (4)

$$KN_t = K_t / Z \quad (4)$$

donde Z es el valor obtenido en la etapa a) y K_t es el valor obtenido en la etapa d);

n) seleccionar un ánodo con una superficie inerte entre el 0 y el 50 %;

o) tratar otra muestra de la primera solución acuosa en la célula electroquímica usada en la etapa g) donde la intensidad por unidad de volumen (I/V) es la seleccionada en la etapa l), el cátodo es el seleccionado en la etapa i) y el ánodo es el seleccionado en la etapa n);

p) medir la concentración de nitrógeno en relación al tiempo durante el tratamiento de la etapa o) y determinar la constante experimental (KN_e) de oxidación de amonio a nitrógeno utilizando los datos obtenidos, y

q) bien, ajustar el porcentaje de la superficie inerte del ánodo repitiendo las etapas n) a p) donde en cada repetición se varía el porcentaje de la superficie inerte del ánodo seleccionado en la etapa n) hasta que el ánodo seleccionado proporciona un valor experimental para la constante de reacción (KN_e) de oxidación de amonio a nitrógeno que está entre $0,98 KN_t$ y $1,02 KN_t$, donde KN_t es la constante teórica de oxidación de amonio a nitrógeno calculada en la etapa m);o

seleccionar el ánodo de la etapa n) si el valor experimental de la constante de reacción (KN_e) de oxidación de amonio a nitrógeno medido en la etapa p) está entre $0,98 KN_t$ y $1,02 KN_t$, donde KN_t es el valor de la constante teórica de reacción de oxidación de amonio a nitrógeno calculada en la etapa m);

donde el volumen (V_R) de la célula electrolítica es el calculado en la etapa c), la intensidad por unidad de volumen (I/V) a aplicar entre el ánodo y el cátodo cuando la célula está en operación es la ajustada o seleccionada en la etapa l), el cátodo se ha elegido con un valor de superficie fractal (R) como el ajustado o seleccionado en la etapa i), el ánodo se ha seleccionado con un porcentaje de superficie inerte como el ajustado o seleccionado en la etapa q), y la relación de superficies geométricas entre dicho ánodo y dicho cátodo es la misma que la relación de superficies geométricas entre el ánodo de la etapa i) y el cátodo de la etapa n).

donde el término "superficie inerte" se refiere a la superficie del ánodo, o a la suma de las superficies de varios ánodos si hay varios ánodos, donde no ocurre de forma relevante la reacción de oxidación de cloruro a cloro; y donde el término "superficie fractal" se refiere a la razón entre la superficie del cátodo en contacto con la solución acuosa y la superficie geométrica de dicho cátodo.

2. Método según la reivindicación 1, donde el cátodo de la etapa f) tiene una superficie fractal (R) desde 1 a 3.

3. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el cátodo de la etapa f) tiene una superficie fractal (R) seleccionada del grupo que consiste en 1, 1,2, 1,4 y 1,6.

4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el cátodo comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en hierro, acero, hierro galvanizado, acero galvanizado, aluminio galvanizado, estaño galvanizado y níquel galvanizado.

5. Método según la reivindicación 4, donde el cátodo se selecciona del grupo que consiste en láminas, láminas perforadas, mallas, láminas porosas y láminas que comprenden micropartículas o nanopartículas.

6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ánodo de la etapa n) tiene una superficie inerte seleccionada del grupo que consiste en 0%, 10%, 20%, 25% 33 % y 50 %.

7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ánodo comprende titanio que está total o parcialmente recubierto con un material seleccionado del grupo que consiste en óxido de rutenio, óxido de iridio, óxido de platino y mezclas de los mismos.

8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la superficie inerte del ánodo comprende un material seleccionado del grupo que consiste en titanio, titanio platinado, aluminio, aluminio anodizado, grafito y mezclas de los mismos.

9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el ánodo es una lámina o una malla.

10. Un proceso para eliminar iones nitrato de una solución acuosa que comprende:

- a) proporcionar una solución acuosa con una concentración de nitrato igual a la concentración de nitrato (C_0) de la primera solución acuosa de la reivindicación 1 y una concentración de cloruro igual a la concentración de cloruro de la primera solución acuosa de la reivindicación 1;
- 5 b) proporcionar una célula electroquímica, con un volumen de la célula electroquímica (V_R), un cátodo y un ánodo iguales a los obtenidos de acuerdo con el método que ha sido definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
- c) tratar la solución acuosa de la etapa a) en la célula electroquímica de la etapa b) aplicando una intensidad por unidad de volumen (I/V) entre dicho ánodo y dicho cátodo, donde el valor de dicha intensidad por unidad de volumen (I/V) es igual al obtenido de acuerdo con el método definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
- 10 por lo cual, la solución acuosa resultante tiene una concentración de nitrato (C_f) menor que la concentración inicial (C_0) de nitrato con la condición que C_f sea también menor que 100 ppm, una concentración de amonio $[NH_4^+]_f$ menor que 50 ppm y una concentración de cloro combinado menor que 2 ppm.
11. Proceso según la reivindicación 10, donde la concentración de iones nitrato (C_0) en la solución acuosa proporcionada en la etapa a) es mayor que 125 ppm o menor que 100 ppm.
- 15 12. Proceso según las reivindicaciones 10 o 11, donde la concentración de iones nitrato (C_0) en la solución acuosa proporcionada en la etapa a) es menor que 100 ppm.
- 20 13. Proceso según las reivindicaciones 10 a 12, donde la concentración de amonio $[NH_4^+]_f$ en la solución acuosa resultante es menor que 0,5 ppm.
14. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, que comprende la adición de iones cloruro a la solución acuosa antes de la etapa a) por lo cual la solución acuosa resultante presenta una concentración de cloruro entre 25 ppm y 1500 ppm.
- 25 15. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en el que la solución acuosa proporcionada en la etapa a) se selecciona del grupo que consiste en aguas subálveas, aguas residuales domésticas, aguas estancadas y aguas residuales industriales.

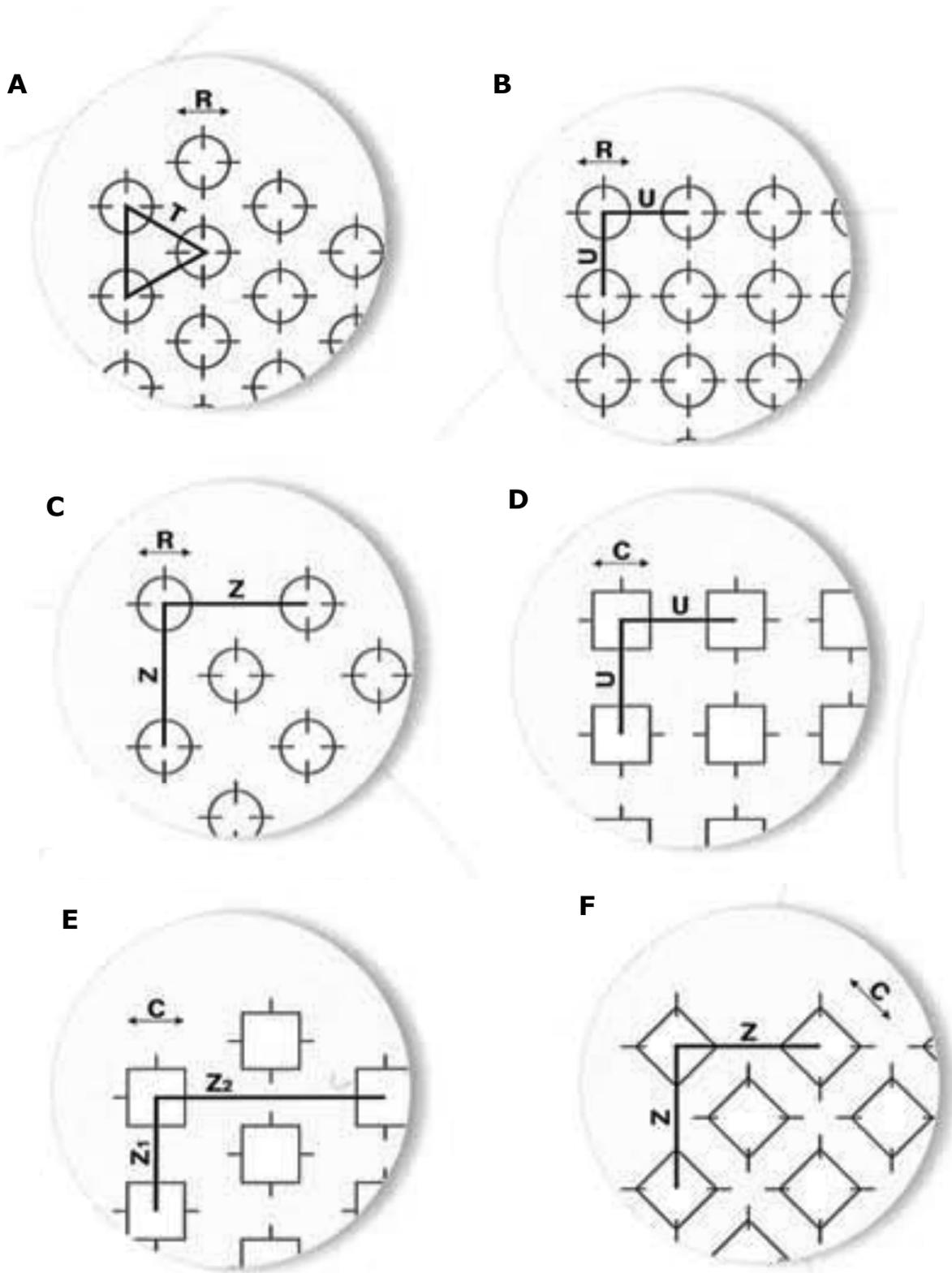
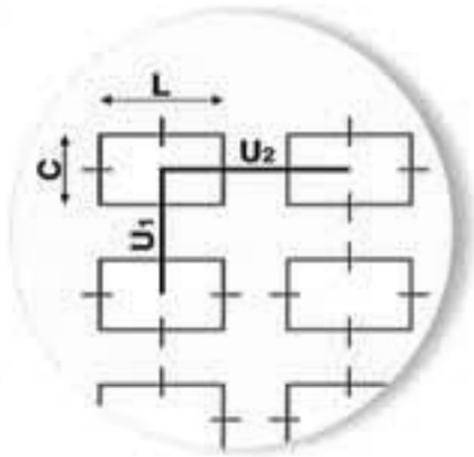
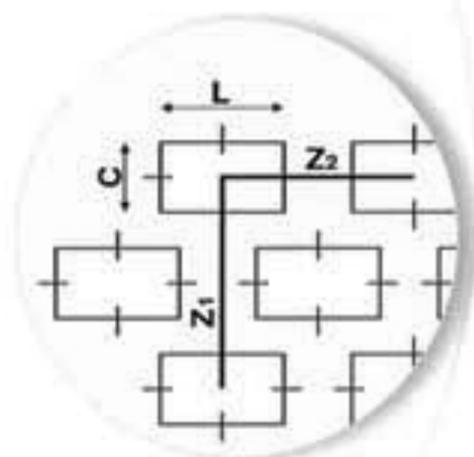


FIG. 1

G



H



I

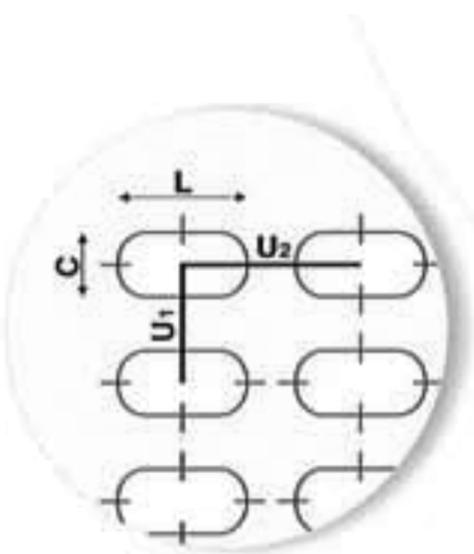
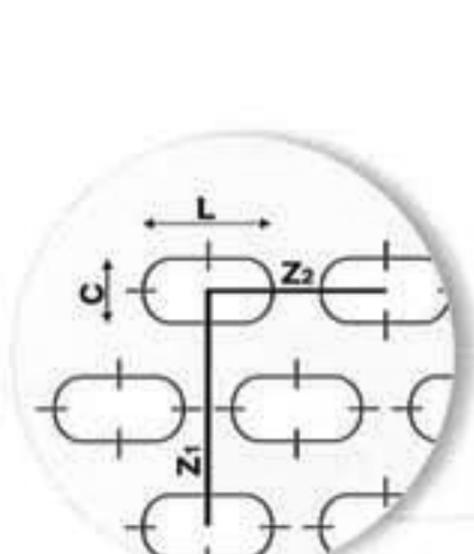
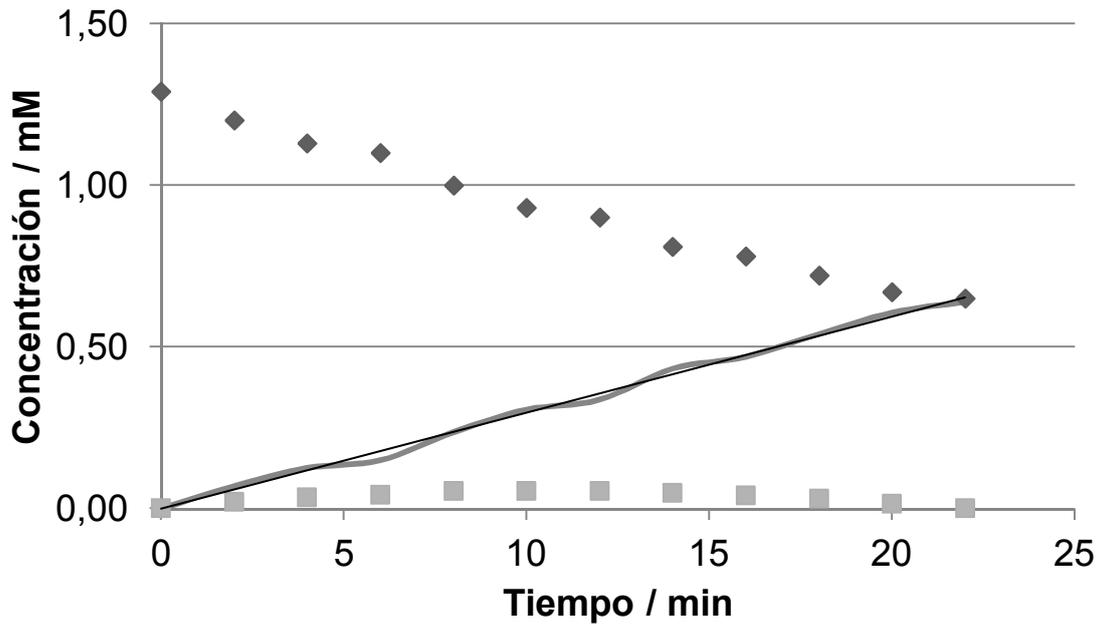


FIG. 1

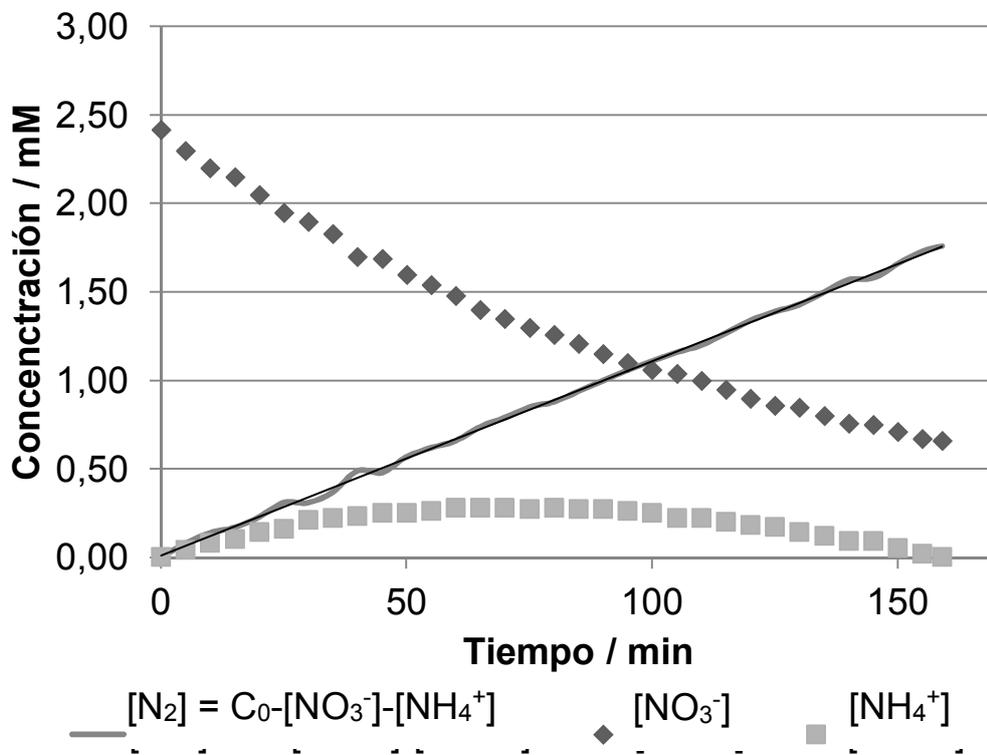
J





$$[N_2] = C_0 - [NO_3^-] - [NH_4^+]$$

FIG. 2



$$[N_2] = C_0 - [NO_3^-] - [NH_4^+]$$

FIG. 3