

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 798**

51 Int. Cl.:

C02F 1/44 (2006.01)

B01D 61/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2015 PCT/IB2015/056663**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2016 WO16035024**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2015 E 15767318 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 3189012**

54 Título: **Procedimiento de desalinización de aguas calientes sobresaturadas**

30 Prioridad:

02.09.2014 FR 1458186

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

27.03.2020

73 Titular/es:

**SUEZ INTERNATIONAL (100.0%)
16 Place de l'Iris - Tour CB 21
92040 Paris la Défense Cedex, FR**

72 Inventor/es:

DANIEL, LOÏC

74 Agente/Representante:

ILLESCAS TABOADA, Manuel

ES 2 750 798 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 de desalinización de aguas calientes sobresaturadas

5 La presente invención tiene por objeto un procedimiento de desalinización de aguas calientes sobresaturadas mediante osmosis inversa.

La osmosis inversa es uno de los procedimientos más usados para la preparación de agua potable a partir de agua subterránea o de superficie, concretamente a partir de agua de mar salada.

10 Así, existen varias instalaciones para tratar tales aguas calientes sobresaturadas mediante osmosis inversa, concretamente en Arabia Saudí. Hasta ahora todas están diseñadas según la sucesión de las siguientes etapas:

- 15 1. bombeo en la capa freática,
2. enfriamiento mediante aerorefrigeradores con vistas a reducir la temperatura del agua a un nivel aceptable para las membranas de osmosis inversa,
- 20 3. eventualmente, una etapa complementaria que combina descarbonatación y/o ablandamiento y/o desilicación y/o desferrización, con el fin de mejorar el rendimiento de la osmosis inversa,
4. a continuación, una etapa de filtración en uno o dos pasos, con el fin de retener las partículas más finas que correrían el riesgo de colmatar las membranas de osmosis inversa,
- 25 5. una inyección de reactivo químico denominado "secuestrante" que permite mejorar el rendimiento de la osmosis inversa,
6. una etapa de filtro de cartucho, con un umbral de corte nominal en general de 5 a 10 micrómetros (pero que puede estar, según la elección de diseño, por encima o por debajo de este intervalo), actuando esta etapa como
- 30 protección contra llegadas accidentales de materias en suspensión,
7. finalmente la etapa de osmosis inversa, que permite desalinizar el agua hasta un nivel requerido para el uso que se hará de la misma.

35 Evidentemente, puede concebirse usar intercambiadores de calor sin pérdida de CO₂, pero resultan ser mucho más costosos que los aerorefrigeradores abiertos que extraen una parte del agua que va a ser tratada para obtener el enfriamiento deseado y, por tanto, no son adecuadas desde el punto de vista económico cuando el caudal que va a ser tratado es superior a algunos m³/h.

40 Para limitar o evitar la precipitación de carbonato, algunas veces se procede a la inyección de un ácido y/o de un secuestrante aguas arriba de las torres de enfriamiento y algunas veces, además, como complemento, estos mismos ácidos y secuestrante se inyectan aguas arriba de la filtración. En los dos casos, estas adiciones de reactivos tienen como objetivo disminuir el potencial de precipitación durante el paso en las torres de enfriamiento y en los filtros, y de este modo proteger estos equipos contra la acumulación perjudicial de materias.

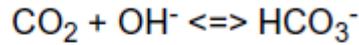
45 No obstante, estas soluciones presentan grandes inconvenientes asociados a la precipitación de determinados iones presentes en estas aguas calientes.

50 En efecto, estas aguas son de origen subterráneo y proceden concretamente de capas contenidas en depósitos acuíferos. Estas aguas naturales son salobres y pueden contener grandes cantidades de materias en suspensión.

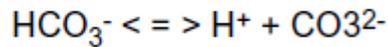
Además, estas aguas calientes (>40-45°C) que llegan a las torres de enfriamiento proceden de capas freáticas profundas y, por tanto, presentan habitualmente un pH bajo (generalmente inferior a 7,5) y, por tanto, un contenido variable pero alto en CO₂, en comparación con el de aguas naturales de superficie. Estas aguas contienen además

55 contenidos variables pero significativos de ion calcio (Ca²⁺) y bicarbonato (HCO₃⁻). Por tanto, responden, como todas las aguas naturales, al equilibrio denominado calco-carbónico que rige los equilibrios entre los iones Ca²⁺, HCO₃⁻, CO₃²⁻, H⁺, OH⁻, así como las especies CO₂ y CaCO₃, según leyes de equilibrio conocidas, cada una regida por una constante y que pueden representarse mediante las siguientes ecuaciones simplificadas:

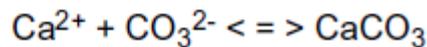
[1]



[2]



[3]



Debido a ello, durante el paso en el aerorefrigerador, la pérdida de CO₂ provoca un aumento del pH, que supera entonces el pH de equilibrio. Con el fin de recuperar una situación de equilibrio en estas nuevas condiciones, el agua tendrá tendencia a producir iones carbonato CO₃²⁻ a partir de los iones bicarbonatos HCO₃⁻ según [2]. Pero este carbonato suplementario provoca entonces el desplazamiento del equilibrio [3] hacia la aparición de carbonato de calcio CaCO₃, que es insoluble y, por tanto, precipita.

Por otro lado, el aporte de oxígeno en esta agua que carece del mismo provoca la oxidación y la precipitación rápida del hierro, generalmente presente en cantidad variable, pudiendo llegar hasta algunos mg/l. Si el hierro precipita solo se lavará en gran parte por el agua de la torre, pero cuando precipita el carbonato de calcio, el precipitado de hierro tiende a unirse al mismo, aumentando aún más la carga de colmatación en la torre de enfriamiento.

La precipitación y la acumulación de precipitados en la estructura de intercambio de la torre de enfriamiento presentan dos inconvenientes principales:

1. El aumento de peso de la estructura, la consecuencia más grave; la estructura puede incluso romperse si no se limpia a tiempo. Esta limpieza periódica reduce la disponibilidad del sistema.
2. Una pérdida de rendimiento de enfriamiento que puede obligar a reducir el caudal de la instalación.

La precipitación y la acumulación de precipitados en el filtro provocan:

1. el bloqueo de los equipos móviles (válvulas, bombas),
2. la aglomeración del material filtrante, lo cual compromete su acción filtrante y su lavado diario automatizado y
3. la acumulación de materias colmatantes, lo cual reduce la duración de los ciclos y degrada la calidad del agua dirigida hacia la unidad de osmosis inversa.

Algunas veces se usa una acidificación aguas arriba de la torre para reducir el bicarbonato inicialmente presente y, por tanto, el potencial de formación del carbonato. Pero con aguas que contienen normalmente 3 miliequivalentes de bicarbonato, esto representa un consumo de ácido clorhídrico que puede alcanzar hasta 110 mg/l de HCl, es decir cerca de 300 mg/l de ácido comercial al 38%, lo cual representa un coste de explotación significativo, así como dificultades de almacenamiento. Por otro lado, la conversión (recuperación) del sistema de osmosis inversa aguas abajo se beneficia muy poco de esta eliminación ya que no se reduce el contenido en calcio y el riesgo de precipitación mediante sulfato de calcio sigue siendo entonces el factor limitante para la recuperación mediante la osmosis inversa.

Algunas veces también se usa un producto secuestrante que va a limitar o retardar la precipitación en la torre de enfriamiento. Pero este producto es bastante costoso, su aplicación en este lugar todavía es empírica y puede presentar efectos secundarios nefastos a nivel de la filtración, deteriorando la eficacia de eliminación de las materias en suspensión del filtro. También es posible que el producto secuestrante pierda su eficacia en contacto con la masa de intercambio en la torre de enfriamiento o con la masa filtrante en el filtro, lo cual puede ocasionar precipitaciones posteriores perjudiciales para estos sistemas.

Así, los principales inconvenientes de los procedimientos aplicados hasta ahora son, por tanto:

ES 2 750 798 T3

1. un riesgo importante de precipitación de carbonato de calcio y de hierro en la torre de enfriamiento y en la etapa de filtración que sigue a la misma,

2. una pérdida en el rendimiento de enfriamiento de la torre debido a los precipitados acumulados,

3. un fuerte aumento de la frecuencia de mantenimiento de la torre de enfriamiento, lo cual conlleva su desgaste acelerado y una pérdida de disponibilidad,

4. un riesgo de daños mecánicos en la torre de enfriamiento si el mantenimiento no se realiza a tiempo,

5. una pérdida en el rendimiento de la etapa de filtración debido a los precipitados acumulados a lo largo de un ciclo,

6. un riesgo de aglomeración del medio filtrante, de bloqueo de las válvulas del filtro y de taponamiento y de inactivación de los sensores del filtro,

7. un incremento de los riesgos de contaminación de la membrana de osmosis inversa y

8. un coste alto debido a los reactivos usados para limitar o eliminar la precipitación.

Por tanto, existe una necesidad de disponer de un procedimiento que permita disminuir o incluso evitar la precipitación y la acumulación de precipitados en la estructura de intercambio de la torre de enfriamiento y en el filtro.

Ahora, los inventores han descubierto que suprimiendo la etapa de enfriamiento antes de la osmosis inversa, se disminuyen fuertemente, incluso se eliminan, los riesgos de precipitación.

El documento "Hot Water Reverse Osmosis in Goodyear, AZ" (Boysen, R. E. *et al.*, Water Quality Technology Conference and Exposition 2008, American Water Works Association, Denver, Colorado, págs. 2190-2201) describe un procedimiento de desalinización de aguas calientes mediante osmosis inversa sin etapa de enfriamiento previa. Las aguas tratadas no presentan un potencial de sobresaturación de carbonato de calcio.

Así, la presente invención tiene por objeto un procedimiento de desalinización de aguas calientes sobresaturadas que tienen una temperatura comprendida entre 40°C y 80°C, ventajosamente entre 40 y 60°C, que comprende la puesta en contacto de dicha agua caliente con una membrana de osmosis inversa resistente a temperaturas comprendidas entre 40 y 80°C sin etapa de enfriamiento previa.

En el sentido de la presente invención, se entiende como aguas calientes sobresaturadas, aquellas aguas de origen subterráneo, y procedentes concretamente de capas contenidas en depósitos acuíferos, y que se caracterizan principalmente por:

- una temperatura superior a 35°C, preferiblemente comprendida entre 40°C y 80°C,

- un carácter salobre, es decir que la suma de los iones elegidos de la lista: calcio, magnesio, sodio, potasio, carbonatos, bicarbonatos, cloruros, sulfatos o una mezcla de los mismos, es superior a 500 mg/l,

- un potencial de sobresaturación del carbonato de calcio, y

- un contenido en CO₂ importante que les confiere un pH en equilibrio inferior a 7,5, y preferiblemente inferior a 7.

De manera opcional, estas aguas también pueden comprender los compuestos elegidos de la lista:

- un contenido en hierro superior a 50 µg/l

- un contenido en manganeso superior a 25 µg/l

- un contenido en sílice superior a 10 mg/l,

- azufre en forma coloidal o en forma de ácido sulfhídrico con un contenido superior a 10 µg/l,

- uno o varios radionúclidos, tales como el radio o el uranio, de manera que la actividad alfa global sea superior a 0,5 Bq/l, o

- una mezcla de los mismos,

en contenidos altos.

ES 2 750 798 T3

Por ejemplo, un agua caliente sobresaturada de carácter salobre puede presentar las siguientes características:

Temperatura	= 60°C
Calcio	= 360 mg/l
CO ₂	= 60 mg/l
pH	= 6,7
HCO ₃	= 190 mg/l
Hierro	= 3 mg/l
Manganeso	= 200 mg/l
Sílice	= 15 mg/l
Actividad alfa global	≥ 0,5 Bq/l

5 La puesta en contacto de las aguas calientes con la membrana de osmosis inversa puede realizarse mediante cualquier técnica conocida por el experto en la materia. Por ejemplo, pueden ser bombeadas y transportadas mediante canalizaciones hasta la membrana.

10 Según la invención, las membranas de osmosis inversa puestas en práctica en el procedimiento pueden ser cualquier membrana de osmosis inversa resistente a temperaturas comprendidas entre 40 y 80°C, concretamente membranas a base de poliamidas y de polisulfona.

En un modo de realización ventajoso de la invención, el agua bruta extraída del pozo es dirigida sobre la membrana de osmosis inversa sin pérdida de carga con el fin de evitar la pérdida de CO₂.

15 En un modo de realización ventajoso de la invención, el procedimiento comprende una etapa de enfriamiento sobre el permeado desalinizado de la osmosis inversa. Por tanto, no hay ningún riesgo de precipitación, sea cual sea la tecnología de enfriamiento.

20 En otro modo de realización ventajoso de la invención, el procedimiento puede comprender, antes de la puesta en contacto de las aguas calientes con la membrana de osmosis inversa, una etapa de eliminación de las materias en suspensión o una etapa de adición de un secuestrante o las dos. La etapa de eliminación de las materias en suspensión será necesaria en el caso en el que el agua bruta comprenda o corra el riesgo de comprender materias en suspensión procedentes de la perforación, mientras que la adición de un secuestrante permite mejorar el rendimiento de la etapa de filtración mediante osmosis inversa. El experto en la técnica sabrá elegir, a la vista de sus conocimientos generales y en función de los tipos de agua que va a ser tratada, la o las etapas complementarias que serán necesarias.

30 En otro modo de realización ventajoso de la invención, si la presión de las aguas brutas es insuficiente para garantizar los rendimientos deseados mediante las membranas, las aguas calientes pueden ponerse bajo presión antes de su puesta en contacto con la membrana de osmosis inversa mediante cualquier medio conocido por el experto en la técnica, concretamente usando una bomba.

35 En otro modo de realización, la torre de enfriamiento está situada aguas abajo de la membrana de osmosis inversa permitiendo así la reducción de los costes de explotación asociados al ensuciamiento de la torre de enfriamiento y, por otro lado, reducir los costes de inversión gracias al posicionamiento de la torre en la línea del permeado en donde el caudal es más bajo que el caudal de alimentación.

40 Ventajosamente, en el caso en el que las aguas calientes comprenden radio, este modo de realización permite la retención de los radionúclidos, concretamente el radio o el uranio, sobre la membrana de osmosis inversa.

Este enfriamiento del permeado del dispositivo de osmosis permite evitar que se contamine el aire ambiental con radón, que es un elemento muy volátil procedente de la desintegración del radio 226.

45 Además de estas ventajas económicas, una disposición de este tipo tiene la ventaja de eliminar el riesgo de contaminación de la atmósfera por radón, ya que el elemento radio y el radón quedarán retenidos en las membranas de osmosis inversa antes del paso del permeado sobre la torre de enfriamiento.

Con el procedimiento según la invención, para un agua de perforación que tiene las siguientes características:

- 50
- pH 6,7
 - bicarbonato 190 mg/l HCO₃⁻
 - calcio 130 mg/l Ca²⁺
- 55
- CO₂ 60 mg/l

- temperatura 50°C

5 entonces la osmosis inversa podrá funcionar con una conversión del 75%, idéntica a la obtenida con el procedimiento actual descrito anteriormente pero, para un mismo caudal de agua producida en la salida de la estación, la torre de enfriamiento sólo tendrá el 75% del tamaño de la del procedimiento actual para una misma temperatura de restitución.

10 Con el fin de comprender mejor el procedimiento objeto de la presente invención, a continuación, se describe un modo de puesta en práctica. Evidentemente sólo se trata en este caso de un ejemplo que no tiene ningún carácter limitativo. A lo largo de esta descripción, se hace referencia a la figura 1 de los dibujos adjuntos que es un esquema que ilustra las diferentes etapas del procedimiento según la invención.

15 El agua bruta extraída del pozo (1) es dirigida inmediatamente hacia el sistema (2) de osmosis inversa, con la ayuda de una bomba (no representada en la figura), sin ruptura de carga con el fin de evitar la pérdida de CO₂. Este último pasa casi totalmente a través de la membrana hacia el permeado (lado de agua producida). Aguas arriba del sistema de osmosis inversa, un manómetro (M) mide la presión de salida del agua bruta a la salida del pozo. A continuación, se enfría el permeado a la temperatura deseada y se lleva hacia una cuba (3) de almacenamiento y después se dirige hacia el lugar de uso.

20 El procedimiento según la invención encuentra su aplicación principal en el tratamiento de las aguas naturales profundas, calientes y que presentan un potencial de sobresaturación de carbonato de calcio.

25 No obstante, este procedimiento también puede aplicarse para producciones:

- de aguas destinadas al consumo humano,
- de aguas destinadas a la alimentación de procedimientos industriales, tales como aguas de lavado, aguas que entran en la fabricación del producto fabricado, aguas destinadas a la alimentación de calderas, etc., así como
- de aguas destinadas a la irrigación.

35 Finalmente, este procedimiento también puede aplicarse al tratamiento de agua resultante de un procedimiento de fabricación industrial que aporta un potencial de sobresaturación de carbonato de calcio, en un agua superior a 40-45°C, si se desea reciclarla, recuperar sus componentes o tratarla antes de desecharla.

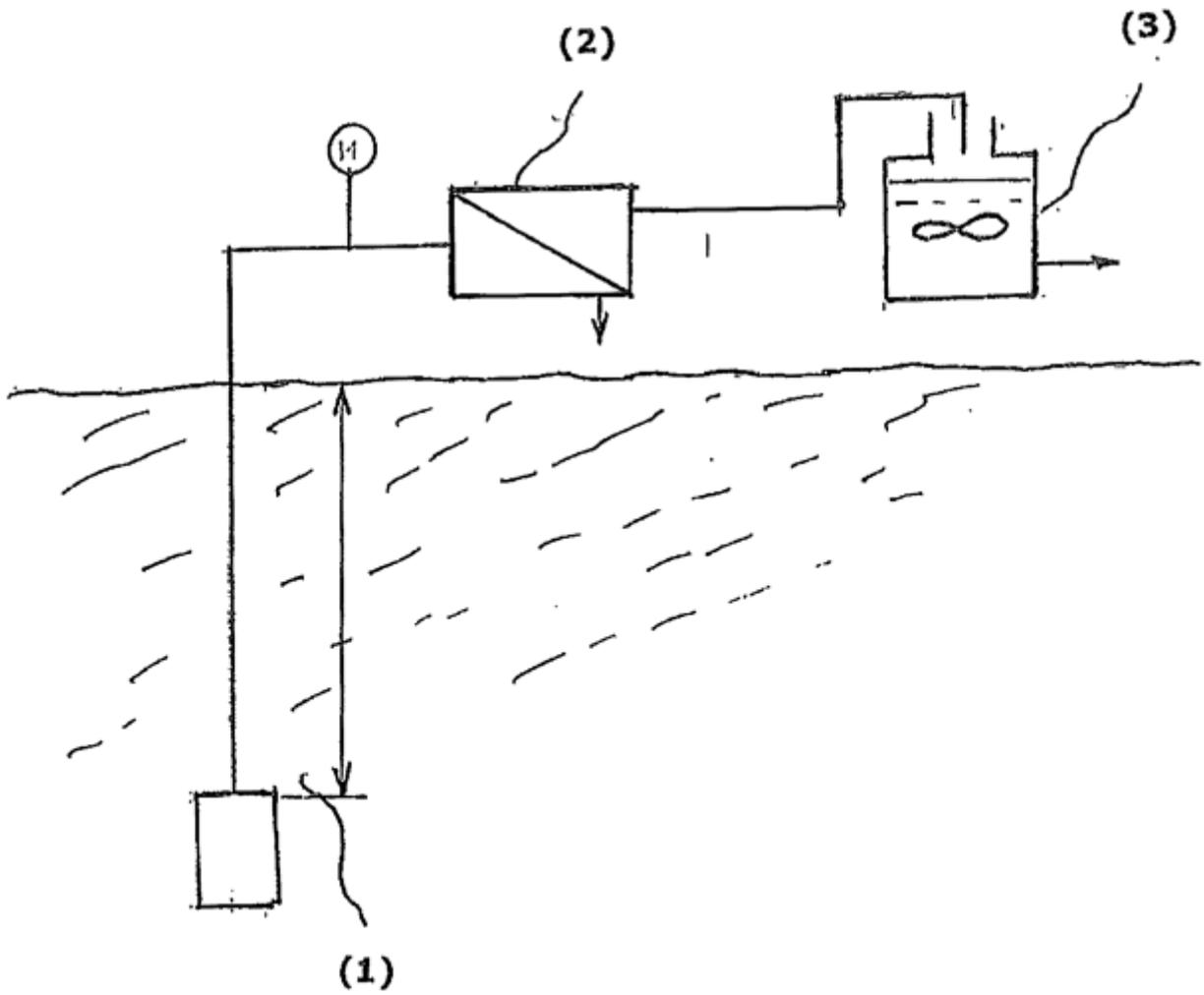
Con respecto al procedimiento usado hasta ahora, tal como se describió anteriormente, el procedimiento según la invención combina varias ventajas:

- 40 • eliminación del riesgo de precipitación en todas las etapas,
- torre de enfriamiento de menor dimensión para un caudal de producción igual, ya que sólo se trata únicamente el permeado de producción (evidentemente el residuo de salmuera puede evacuarse caliente),
- 45 • torre de enfriamiento de menor dimensión ya que el enfriamiento necesario, asociado únicamente a la temperatura requerida en la salida de la fábrica, es menor,
- ningún riesgo de colmatación de la torre de enfriamiento, por tanto, una disponibilidad máxima y una limitación de los costes de mantenimiento,
- 50 • la etapa de filtración aguas arriba de la osmosis inversa es inútil puesto que ya no hay materias en suspensión para eliminar, por tanto, una reducción neta de los costes de inversión y de explotación. Podrá conservarse simplemente si se sospecha que hay materias en suspensión en el agua bruta procedente directamente de la perforación,
- 55 • ninguna eliminación por vía química de los bicarbonatos (mediante dosificación de ácido), ni necesidad de reducir el riesgo de precipitación en la torre de enfriamiento y durante la etapa de filtración (mediante la aplicación de un secuestrante), por tanto un ahorro neto de explotación.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de desalinización de aguas calientes sobresaturadas que tienen una temperatura comprendida entre 40°C y 80°C, que comprende la puesta en contacto de dichas aguas calientes con una membrana de osmosis inversa resistente a temperaturas comprendidas entre 40 y 80°C sin etapa de enfriamiento previa, estando dichas aguas calientes sobresaturadas caracterizadas por un contenido en CO₂ importante que les confiere un pH de equilibrio inferior a 7,5, porque presentan un potencial de sobresaturación de carbonato de calcio y porque comprenden compuestos elegidos entre calcio, magnesio, sodio, potasio, carbonatos, bicarbonatos, cloruros, sulfatos o una mezcla de los mismos, cuya suma es superior a 500 mg/l.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichas aguas calientes sobresaturadas comprenden contenidos variables pero significativos de iones calcio y bicarbonato.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dichas aguas calientes sobresaturadas comprenden aproximadamente 3 miliequivalentes de bicarbonato.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende, además, una etapa de enfriamiento del permeado desalinizado de la osmosis inversa.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende, antes la puesta en contacto de las aguas calientes y de la membrana de osmosis inversa, una etapa de eliminación de materias en suspensión o una etapa de adición de un secuestrante, o las dos.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las aguas calientes se ponen bajo presión antes de su puesta en contacto con la membrana de osmosis inversa.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las aguas calientes sobresaturadas comprenden compuestos elegidos entre hierro, manganeso, sílice, azufre o una mezcla de los mismos.
8. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque dichas aguas comprenden un contenido en hierro superior a 50 µg/l.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, caracterizado porque el permeado se enfría a una temperatura al menos inferior a 45°C.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el permeado se enfría a una temperatura inferior a 40°C.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las aguas calientes sobresaturadas comprenden radionúclidos.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11, caracterizado porque el permeado de dichas aguas calientes se enfría tras su paso en la membrana de osmosis.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 12, caracterizado porque dicha etapa de enfriamiento del permeado se realiza en una torre de enfriamiento situada aguas abajo de dicha membrana de osmosis inversa.

FIGURA 1



REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 La lista de referencias citadas por el solicitante es, únicamente, para conveniencia del lector. No forma parte del documento de patente europea. Si bien se ha tenido gran cuidado al compilar las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP declina toda responsabilidad a este respecto.

Literatura no patente citada en la descripción

- Hot Water Reverse Osmosis in Goodyear, AZ. **BOYSEN, R. E. et al.** Water Quality Technology Conference and Exposition. American Water Works Association, 2008, 2190-2201 **[0018]**