

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 906**

51 Int. Cl.:

C02F 1/461 (2013.01)
B01D 53/62 (2006.01)
C02F 1/469 (2013.01)
B01D 61/42 (2006.01)
B01D 65/08 (2006.01)
C02F 103/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.01.2012 PCT/GB2012/050047**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.07.2012 WO12095659**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2012 E 12707114 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2023 EP 2663531**

54 Título: **Método de procesamiento electroquímico de agua y unidad con celda de acondicionamiento electroquímico**

30 Prioridad:

12.01.2011 GB 201100475

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.07.2024

73 Titular/es:

**FUTURE ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES LTD
(100.0%)
c/o Copson Grandfield Limited, 30-31 St James
Place, Mangotsfield
Bristol South Gloucestershire BS16 9JB, GB**

72 Inventor/es:

HENDAWI, ADEL

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 974 906 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

Método de procesamiento electroquímico de agua y unidad con celda de acondicionamiento electroquímico

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a celdas de acondicionamiento, en particular a celdas de acondicionamiento para su uso con unidades de procesamiento y a métodos para su uso. La invención se refiere, además, a unidades de desalinización y secuestro de gases de efecto invernadero (GEI) y métodos de uso.

10

Antecedentes de la invención

En vista del crecimiento cada vez mayor de la población mundial y el consiguiente aumento del consumo de agua para uso doméstico, uso agrícola e industrial, es deseable encontrar una solución al problema de la desalinización del agua de mar o de otro tipo de agua salada para su uso como agua potable. Similarmente, se busca activamente una solución al problema de la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero.

15

Se han propuesto varios métodos para la separación selectiva de dióxido de carbono y/u otros gases de efecto invernadero seguida del almacenamiento o conversión en sales metálicas tales como, para dióxido de carbono, carbonato cálcico. Tales métodos de secuestro incluyen técnicas de captura y separación de carbono (CCS).

20

Skyonic ha desarrollado un sistema en el que los gases de efecto invernadero pueden secuestrarse mediante la reacción con cloruro de sodio y ácido clorhídrico en agua utilizando una celda de cloro-álcali. Los productos de la reacción se precipitan de la solución y se utilizan en la fabricación de cemento o como blanqueadores.

25

Calera ha desarrollado un sistema similar utilizando la electrodialisis de agua de mar en combinación con cenizas volantes, hidróxido de sodio, agua blanda y metales alcalinos. Al igual que con el sistema Skyonic, los productos de la reacción se utilizan en la fabricación de cemento.

30

Ecospec Global Technology ha desarrollado un sistema para el tratamiento de agua en un campo electromagnético (véase el documento WO 2007/015684). No obstante, no se analiza la purificación ni el secuestro de GEI.

35

La solicitud de patente en trámite en el Reino Unido número 1021701.6 presentada el 22 de diciembre de 2010 (WO2012085552 A1) a nombre de Future Environmental Technologies Ltd., describe la aplicación de estos principios para satisfacer la necesidad de la industria de una unidad de procesamiento alternativa, deseablemente mejorada, que se pueda utilizar, por ejemplo, en desalinización y/o secuestro de GEI. La unidad de procesamiento de la solicitud de patente del Reino Unido número 1021701.6 incorpora principios de separación electroquímica, la presente invención se refiere a la provisión de una celda de acondicionamiento que puede estar presente adicionalmente para el pretratamiento del agua utilizada en esta unidad de procesamiento.

40

El solicitante ha desarrollado la unidad de procesamiento en un intento de superar o mejorar el problema de la membrana y, en menor medida, el ensuciamiento de electrodos en sistemas electroquímicos y de electrodialisis. Este "ensuciamiento" es el proceso en el que solutos o partículas se depositan en una membrana celular o superficie de electrodo y/o en los poros de la membrana, degradando el rendimiento de la membrana. El ensuciamiento de la membrana provoca una grave disminución del flujo de corriente, lo que reduce el rendimiento del producto de la celda. El ensuciamiento grave puede requerir una limpieza química intensa y/o el reemplazo de la membrana, aumentando los costes operativos.

45

Numerosas patentes y publicaciones han intentado abordar el problema del ensuciamiento de las membranas. Las soluciones ofrecidas incluyen tratamientos previos tales como microfiltración, EDR, tratamientos físicos, biológicos y químicos. Por ejemplo, se sabe que las membranas aniónicas que contienen anillos de benceno son muy propensas a ensuciarse y que la modificación de tales sistemas para incluir membranas aniónicas acrílicas reduce el ensuciamiento biológico (Electrodialysis Treatment of Surface and Waste Waters por Robert P. Allison).

50

Los documentos JP10 076269A y JP7 080457A divulgan la producción electrolítica de hidrógeno y la disposición de celdas electrolíticas en serie.

55

La invención intenta superar o mejorar el problema del ensuciamiento de la membrana, aplicando principios electroquímicos para proporcionar un método alternativo, deseablemente mejorado, de acondicionamiento del agua.

60

Sumario de la invención

Por lo tanto, según un primer aspecto de la invención, se proporciona una unidad de procesamiento que comprende: una celda de acondicionamiento para tratar agua que contiene medios orgánicos; una celda de separación electroquímica; una celda de reacción catódica en comunicación fluida con la celda de separación; y una celda de reacción anódica en comunicación fluida con la celda de separación; en donde la celda de acondicionamiento

65

comprende: un compartimento catódico que comprende un cátodo; y un compartimento anódico que comprende un ánodo, separado del primer compartimento catódico por una membrana selectiva de cationes; en donde, durante el uso, el compartimento anódico comprende un ácido, y el compartimento catódico comprende agua, comprendiendo el agua medios orgánicos; en donde la celda de separación está configurada para recibir una primera solución acuosa que contiene iones formada a partir de agua, que primero pasa a través del compartimento catódico de la celda de acondicionamiento; en donde la celda de separación comprende además una membrana selectiva de cationes y aniones dispuesta en las proximidades del cátodo y el ánodo, formando cada uno una pared permeable que abarca la celda de separación, de modo que sólo el ion al que la membrana es permeable pueda pasar más allá de ese punto dentro de la celda; en donde permitir el paso de los productos catódicos y anódicos a través de sus respectivas membranas a medida que son atraídos hacia el cátodo y el ánodo concentra los productos facilitando la transferencia a las celdas de reacción catódica y anódica; y en donde, durante el uso, el medio orgánico es materia biológica viva o muerta, caracterizado por que la unidad de procesamiento comprende además medios para aplicar una corriente a través de la celda de acondicionamiento para neutralizar las cargas negativas de la materia biológica utilizando los iones de hidrógeno que migran desde el compartimento anódico al compartimento catódico de la celda de acondicionamiento, según con la reivindicación 1.

Como se usa en el presente documento, la expresión "celda de acondicionamiento" pretende referirse a una unidad electroquímica que comprende un ánodo y un cátodo que actúa para mejorar la calidad del agua que pasa a través de la misma mediante reacción con medios orgánicos presentes en el agua.

El ensuciamiento en las celdas de electrodialisis suele estar asociado con las membranas catiónicas, pero las membranas aniónicas son propensas a sufrir ensuciamiento biológico, por los iones biológicos electronegativos o la materia. Tejidos, materia biológica viva o muerta, plantas cultivadas o seres vivos, material biótico y los fluidos corporales procesados o descompuestos generalmente contienen oxígeno, iones de nitrógeno o halógeno que son aceptores de iones de hidrógeno y pueden unirse con los terminales activos de la membrana selectiva aniónica reduciendo o eliminando la selectividad de la membrana y eventualmente reducen su permeabilidad iónica obstruyendo los microporos de la membrana.

Esta invención se basa en el hecho de que las materias biológicas suelen contener, en general, una carga negativa global que se compone de la suma de sus terminales parcial o totalmente cargados.

El pretratamiento o bombardeo de la materia biológica en las aguas residuales tratadas con un flujo activo de iones de hidrógeno dará como resultado la saturación de dobles enlaces, neutralización y saturación de aldehídos, enlaces y terminales amino y halogenados, etc. En otras palabras, neutraliza la carga de la materia biológica volviéndola ciega al proceso de electrodialisis y pasa sin ser vista a través de la celda de electrodialisis.

El flujo de hidrógeno liberará iones metálicos complejados o enmascarados dentro de la biomateria.

Una carga excesiva con flujo de iones de hidrógeno activos inevitablemente dará como resultado un aumento de la conductividad y turbidez debido a la ruptura de algunos enlaces moleculares y probablemente aumentará o elevará la acidez de las aguas residuales tratadas.

Al inicio de cualquier prueba, debe estimarse la densidad de corriente correcta (flujo de iones H^+). Esto se puede llevar a cabo al caudal deseado monitoreando la salida de agua acondicionada para:

1- Incremento de corriente (amp) frente a conductividad del agua tratada.

2- Incremento de corriente (amp) frente a agua tratada (pH).

La densidad de corriente de acondicionamiento correcta requerida (flujo de H^+) es la corriente que produce un cambio muy pequeño o nulo en el pH, conductividad y probablemente turbidez que coincidan con las lecturas de conductividad del agua no tratada, pH y turbidez, conductividad más allá de la cual, la turbidez comienza a aumentar y el pH disminuye.

A menudo el ácido será un ácido fuerte, aunque también se pueden utilizar ácidos débiles. El experto en la materia entenderá que mediante la modificación de la concentración del ácido se puede controlar el pH (concentración de iones hidronio disociados) para proporcionar una celda con suficientes cationes libres para neutralizar los medios orgánicos. En muchas ocasiones, el ácido se seleccionará de ácido clorhídrico, sulfúrico y nítrico, utilizándose normalmente ácido sulfúrico. Los iones de hidrógeno también se producen mediante electrólisis del disolvente acuoso que forma la base de la solución ácida.

La corriente generalmente será una corriente CC, que puede aplicarse durante parte o todo el tiempo que la celda de acondicionamiento se esté usando. Normalmente, la corriente se aplicará continuamente sin variación en cuanto a la tensión durante sustancialmente todo el tiempo que la unidad de acondicionamiento se esté usando. En muchos ejemplos, la corriente aplicada estará en el intervalo de 0,1-5 amperios, a menudo 0,5-2 o 3 amperios, en muchos casos 0,5-1 amperio con una tensión en el intervalo de 8-12 V, a menudo 9-11 V, a menudo alrededor de 10-10,5 V.

La celda de acondicionamiento tenía la ventaja de reducir significativamente, o incluso eliminar sustancialmente, el ensuciamiento de las membranas encontradas en la unidad de procesamiento con la que se utilizará a menudo la celda de acondicionamiento. El ensuciamiento de las membranas se produce normalmente por la obstrucción de los poros por los medios orgánicos siempre presentes en las fuentes de agua naturales tales como las que se utilizan a menudo con la unidad de procesamiento. Esta obstrucción dificulta o impide el paso de iones a través de la membrana y a menudo es causada por la extracción de hidrógenos de las superficies de la membrana terminadas en hidrógeno por los medios orgánicos cargados negativamente. Esto tiene el efecto físico de unir los medios orgánicos a la membrana, dando como resulta ensuciamiento. La celda de acondicionamiento descrita en el presente documento evita que se produzca dicho ensuciamiento suministrando iones de hidrógeno a los medios orgánicos antes del contacto con las membranas, neutralizando la carga negativa. Esto tiene como resultado que los medios orgánicos neutralizados no interactúen con la membrana. Un beneficio adicional es que los medios orgánicos no migran en respuesta a la exposición a una corriente y, como tales, pasan a través de cualquier celda electroquímica, incluyendo la celda de separación o celda de reacción catódica de la unidad de procesamiento, sustancialmente sin interacción con los otros componentes presentes en la celda, o con los electrodos.

Cuando ocurre esto, el ensuciamiento del electrodo se produce normalmente por depósito de medios orgánicos o iones sobre la superficie del electrodo, lo que impide la comunicación entre el electrodo y los iones en la solución acuosa en la que se coloca el electrodo. Estos depósitos reducen la eficiencia del electrodo y, por tanto, de los procesos electroquímicos que tienen lugar en la unidad de procesamiento. Normalmente, no obstante, el ensuciamiento de las membranas es un problema mucho mayor en el campo ya que el ensuciamiento de las membranas generalmente ocurre a un ritmo mucho más rápido que el ensuciamiento de los electrodos y, por lo tanto, es a menudo la razón por la cual las membranas que contienen celdas electroquímicas deben limpiarse.

El ensuciamiento de la membrana puede ser reversible o irreversible. Que el ensuciamiento sea reversible o irreversible depende de la fuerza de atracción entre la membrana y el medio depositado sobre ella.

Las membranas sucias se pueden limpiar física, biológica o químicamente. La limpieza física incluye chorros de agua o retrolavado. La limpieza biológica puede utilizar biocidas para eliminar microorganismos o limpieza química que implicará el uso de una concentración adecuada de cloruro de sodio o ácidos y bases para eliminar la fuente de ensuciamiento e impurezas.

Una caída en el flujo de corriente o un aumento en la tensión de la celda es una fuerte indicación de ensuciamiento de la membrana. El proceso de limpieza del ensuciamiento de membranas generalmente está asociado con retrasos en la producción operativa, así como con el coste del material de limpieza y la mano de obra.

La celda de acondicionamiento descrita en el presente documento ayuda a reducir o eliminar el ensuciamiento neutralizando los iones metálicos que causan el ensuciamiento o los medios orgánicos. Por ejemplo, los medios biológicos incluyen iones o átomos electronegativos. Tejido, materia biológica viva o muerta, plantas cultivadas o seres vivos, material biótico y fluido corporal procesado o descompuesto, todos suelen contener oxígeno, iones de nitrógeno o flúor que son aceptores de iones de hidrógeno y pueden unirse con los terminales activos de membrana selectivos de aniones reduciendo o eliminando la selectividad de la membrana y eventualmente obstruyendo los microporos de la membrana. Esto se evita haciendo pasar el agua a través de la celda de acondicionamiento antes de su entrada a la unidad de procesamiento descrita, en la celda de acondicionamiento los medios orgánicos son neutralizados por cationes liberados del ácido. El resultado de esta neutralización es que los medios orgánicos no se ven influenciados por las corrientes que fluyen en la unidad de procesamiento y simplemente pasarán de la unidad de procesamiento con el agua tratada en el momento de la descarga. Si en ese momento fuera deseable eliminar los medios orgánicos del agua, esto se puede lograr mediante una simple filtración.

Como se utiliza en el presente documento, se pretende que el término "medios orgánicos" incluya y se utilice sustancialmente de manera intercambiable con términos tales como "medios biológicos", "materia orgánica" y "materia biológica", y a estos términos se les debe dar su significado típico, bien entendido en la técnica, es decir, que incluye toda la materia que está o alguna vez estuvo viva. Por ejemplo, tejido, materia biológica viva o muerta, plantas cultivadas o seres vivos, material biótico procesado o descompuesto y fluidos corporales entran dentro del alcance de este término. El término también pretende, a los efectos de este documento, que se incluyen los medios orgánicos en cualquier forma en que estén presentes en el agua, por ejemplo en suspensión, solución, como coloide, etc.

La celda de acondicionamiento descrita en el presente documento también tiene el beneficio de reducir la precipitación interna de sales en toda la unidad de procesamiento y en particular en la celda de separación. En muchos casos las sales serán sales de magnesio y/o calcio.

La precipitación y el ensuciamiento son generalmente un problema mayor en la celda de separación, ya que ésta es una de las primeras celdas a las que pasará el agua que contiene iones. El ensuciamiento y la precipitación también pueden ocurrir en las otras celdas, incluyendo la celda catódica que generalmente también recibe agua que contiene iones, a menudo de la misma fuente que el agua que pasó a la celda de separación. La precipitación y el ensuciamiento generalmente se reducen, si no se eliminan, en toda la unidad de procesamiento mediante la presencia de una celda

de acondicionamiento.

La reducción sustancial, o eliminación, en los niveles de ensuciamiento, de las membranas que se encuentran en la unidad de procesamiento, en particular de las membranas que se encuentran en la celda de separación tiene la ventaja comercial de reducir significativamente el tiempo de inactividad por mantenimiento a medida que se reduce la frecuencia de limpieza de las membranas. Esto permite que las celdas se utilicen continuamente durante períodos mucho más largos y, como tal, la incorporación de la celda de acondicionamiento descrita en el presente documento en las unidades de procesamiento descritas proporciona una unidad de procesamiento que es más eficiente que los sistemas conocidos de un tipo similar.

El ensuciamiento suele estar asociado con las membranas catiónicas. Las membranas aniónicas son propensas a sufrir ensuciamiento biológico.

En el presente documento se describe una unidad de procesamiento que comprende la celda de acondicionamiento también descrita en el presente documento. También se describe en el presente documento una unidad de procesamiento que comprende:

una celda de separación electroquímica ("la celda de separación") que comprende una membrana selectiva de iones, estando la celda de separación en comunicación fluida con,
una celda de reacción catódica,
una celda de reacción anódica, y
una celda de acondicionamiento como se describe en el primer aspecto de la invención;

en donde, durante el uso:

la celda de separación comprende una primera solución acuosa que contiene iones,
la celda de reacción catódica comprende una segunda solución acuosa que incluye los productos catódicos de la separación electroquímica de la primera solución acuosa, y
la celda de reacción anódica comprende una tercera solución acuosa que incluye los productos anódicos de la separación electroquímica de la primera solución acuosa.

La celda de acondicionamiento descrita en el presente documento es compatible con sistemas para su uso en una amplia variedad de aplicaciones, incluido el secuestro de gases de efecto invernadero, desalinización y en el ajuste del pH. Estos se analizan a continuación. Es una ventaja de la invención que estas aplicaciones se puedan usar solas o en combinación, y que la unidad de procesamiento se pueda aplicar específicamente a una aplicación particular, pero también derivar las ventajas de los otros aspectos de la invención.

Ventajas específicas de la unidad de procesamiento, que pueden derivarse dependiendo de la configuración adoptada para la unidad, incluyen:

- la necesidad de utilizar únicamente materias primas disponibles localmente (por ejemplo, agua de mar). Este no es el caso de las unidades de procesamiento conocidas, al menos cuando se utilizan como sistemas de desalinización o de secuestro de GEI. En tales sistemas suele ocurrir que los materiales de partida deben transportarse al sitio de remediación, aumentar el impacto ambiental de estos sistemas de la técnica anterior;
- no se requieren productos químicos pesados, reducir el seguimiento necesario en el uso y las autorizaciones necesarias para iniciar el uso de las unidades de procesamiento;
- el potencial para producir una gama de productos útiles utilizando las unidades de procesamiento. Estas incluyen, agua potable, gas de cloro, ácido sulfúrico, hidrógeno, blanqueador de hipoclorito, gas nitrógeno, gas oxígeno y una variedad de sales;
- aplicaciones de desalinización y secuestro de GEI;
- la capacidad de controlar el pH de las soluciones liberadas desde la unidad de procesamiento, para que sean ambientalmente benignos y potencialmente beneficiosos para el medio ambiente;
- una reducción del tiempo de inactividad por servicio y reparación en comparación con unidades de procesamiento conocidas en virtud de la presencia de la unidad de acondicionamiento de la invención; y
- los productos de la celda de reacción catódica, en particular, no son tóxicos y pueden liberarse al medio ambiente sin causar daño si se desea.

La unidad de procesamiento a menudo puede formarse, por ejemplo, de celdas de resina catiónica y aniónica, o de diferentes compartimentos en comunicación fluida entre sí.

También se describe en el presente documento una unidad de procesamiento que comprende adicionalmente la celda de acondicionamiento descrita en el presente documento, estando la celda de acondicionamiento en comunicación fluida con la celda de separación y, en algunos ejemplos, la celda de reacción catódica. Por consiguiente, la celda de acondicionamiento puede usarse para pretratar una o ambas del agua que entrará en la celda de separación y formará la primera solución acuosa, o el agua que entrará en la celda de reacción catódica y formará la segunda solución acuosa. En algunos ejemplos, se puede usar una única celda de acondicionamiento para tratar el agua que formará

la primera y la segunda solución acuosa, en otros ejemplos puede haber dos o más celdas de acondicionamiento que pueden estar dispuestas en paralelo para que el agua pase a través de una pluralidad de celdas antes de entrar a la celda de separación y/o celda de reacción catódica, o en serie para que el agua que formará la primera solución acuosa se puede pretratar en una celda de acondicionamiento diferente del agua que formará la segunda solución acuosa.

Aunque tanto el agua que forma la primera solución acuosa como el agua que forma la segunda solución acuosa pueden ser pretratadas en la celda de acondicionamiento, a veces se dará el caso de que sólo se trate una corriente de agua. En tales casos será la corriente que ingresa a la celda de separación, también conocida como "corriente principal". En muchas ocasiones, donde la corriente de agua que entra en la celda de reacción catódica no pasa a través de la celda de acondicionamiento, esta se filtrará, aunque esto es deseable para evitar la obstrucción de la celda y, por lo tanto, reducir el tiempo de inactividad operativa con fines de mantenimiento, no es esencial. Esta corriente de agua también se conoce como "corriente secundaria".

Como se ha indicado anteriormente, el tratamiento de la corriente principal antes de su entrada en la celda de separación electroquímica ayuda a evitar el ensuciamiento de la celda (por ejemplo, por ensuciamiento de las membranas), por ejemplo mediante medios orgánicos o biológicos, que puede eliminarse mediante la celda de acondicionamiento como se describe, o precipitación completa de sal que puede evitarse mediante el uso de la celda de acondicionamiento. En particular, a menudo será deseable que la celda de separación incluya una o más membranas selectivas de iones, a menudo habrá al menos dos membranas selectivas de iones, a menudo son membranas selectivas de cationes y aniones. El ensuciamiento de estas membranas se puede reducir o prevenir haciendo pasar la corriente principal a través de la celda de acondicionamiento antes de la separación electroquímica en la celda de separación. Con frecuencia, el uso de la celda de acondicionamiento descrita en el presente documento será particularmente eficaz para prevenir el ensuciamiento de membranas selectivas de aniones.

Cada una de las membranas formará una pared permeable que abarcará la celda de separación, de modo que sólo el ion al que la membrana es permeable pueda pasar más allá de ese punto dentro de la celda. Las membranas estarán dispuestas con la membrana selectiva de cationes en las proximidades del cátodo y la membrana selectiva de aniones en las proximidades del ánodo. Una disposición de este tipo ayuda a garantizar que los productos catódicos y anódicos de la electrólisis no se recombinen. Además, el paso de los productos catódicos y anódicos a través de sus respectivas membranas a medida que son atraídos hacia el cátodo y el ánodo ayuda a concentrar los productos facilitando la transferencia a las celdas de reacción catódica y anódica.

Además, para ayudar a facilitar esta transferencia, la comunicación fluida entre la celda de separación y las celdas de reacción catódica y anódica es a menudo unidireccional desde la celda de separación hasta las celdas de reacción catódica y anódica. Esto evita cualquier retrotransferencia de los productos de reacción catódica y anódica a la celda de separación una vez que se han producido y proporciona la posibilidad de un sistema de flujo continuo. El flujo unidireccional se logrará utilizando uno de los muchos métodos conocidos en la técnica, incluida la integración de válvulas o bombas unidireccionales en la unidad.

Durante el uso, en la unidad de procesamiento se forman tres soluciones acuosas. Una primera solución acuosa en la celda de separación, una segunda solución acuosa en la celda de reacción catódica y una tercera solución acuosa en la celda de reacción anódica. Estas pueden formarse a partir de fuentes de agua o "corriente" iguales o diferentes. Una de las ventajas de la unidad de procesamiento es que el secuestro y la desalinización de GEI se pueden lograr utilizando únicamente una fuente de agua, la unidad de procesamiento y la electroquímica, sin necesidad de reactivos adicionales. Por ejemplo, muchos métodos conocidos requieren la adición de metales alcalinos o cenizas volantes y sólo funcionarán eficazmente si se utiliza agua blanda. El proceso no sólo no requiere tales componentes, sino que es tolerante a aguas de diferente dureza. Además, no se necesita ningún componente de calentamiento en la unidad de procesamiento descrita en el presente documento, ya que se basa en técnicas electroquímicas. Muchos métodos conocidos para, en particular, captura de carbono, requieren calentamiento para que se produzca el secuestro de carbono.

En muchos casos, la primera y segunda soluciones acuosas se forman a partir de agua de la misma fuente. Es deseable que la fuente o fuentes de agua utilizadas para la primera y segunda soluciones acuosas contengan iones, por lo que se puede utilizar agua de mar, de río o del grifo. En muchos casos, particularmente para aplicaciones de desalinización, la fuente de las corrientes de agua principal y secundaria y, por tanto, de la primera y segunda soluciones acuosas, serán independientemente agua de mar.

Cuando el agua que forma las corrientes principal y secundaria proceda de la misma fuente, y una corriente terciaria de una fuente de agua alternativa, normalmente entre el 60 y el 80 % del agua formará la corriente principal, a menudo entre el 65 y el 75 %. El agua restante, 20-40 %, a menudo, 25-35 % formará la corriente secundaria.

El agua de una corriente terciaria, en concreto, el agua que forma la tercera solución acuosa en la cámara de reacción anódica, deseablemente contiene menos iones que las corrientes principal y secundaria. Como resultado, aunque la corriente terciaria puede provenir de la misma fuente que las corrientes principal y secundaria, normalmente será de una fuente diferente, a menudo agua purificada. El agua purificada puede ser agua preparada incluyendo destilación,

ósmosis inversa, filtración a través de carbono, microfiltración, ultrafiltración, oxidación ultravioleta o incluso electrodialisis. El agua desionizada o destilada, son particularmente preferidas, utilizándose la desionizada con mayor frecuencia por razones económicas. Como se usa en el presente documento, la expresión "agua purificada" normalmente se refiere a aguas con una conductividad menor o igual a $10 \mu\text{S cm}^{-1}$ a 25°C , frecuentemente $5 \mu\text{S cm}^{-1}$.

1. En algunos ejemplos de la invención la tercera solución acuosa se acidifica, a menudo con ácido sulfúrico. Dicha acidificación puede ayudar a neutralizar los productos anódicos de la separación.

Los iones de la primera y/o segunda soluciones acuosas pueden ser cualquier ion que se encuentre comúnmente en el agua, no obstante, a menudo se seleccionarán a partir de iones que se encuentran en el agua de mar y/o GEI solubilizados. Este es particularmente el caso cuando la fuente de agua para las corrientes principal y secundaria es agua de mar y/o cuando la unidad de procesamiento se utiliza en aplicaciones de secuestro de GEI. Los iones serán una combinación de aniones y cationes, los cationes incluirán los de los metales alcalinos y alcalinotérreos y los aniones incluirán componentes ácidos. Los iones pueden seleccionarse, por ejemplo, de sodio, potasio, hierro, calcio, magnesio, fósforo, cianuro, carbonato, cloruro, sulfato, sulfito, nitrato y nitrito. Con frecuencia, sodio, potasio, calcio, magnesio, cloruro, sulfato y nitrato. La concentración de iones dependerá de las fuentes de agua elegidas.

Dependiendo de los iones presentes en el agua que forma la primera solución acuosa, los productos catódicos de la separación electroquímica pueden incluir calcio, sodio, magnesio y fósforo; los productos anódicos de la separación electroquímica pueden incluir cloruro y sulfato.

Como puede observarse, se debe controlar una serie de parámetros, tales como caudales, corriente, tasas de recogida, etc. Además, también se deben controlar indicadores como el pH y la concentración de iones, para proporcionar la información necesaria para determinar si las entradas al sistema, tales como el caudal o la corriente, deben cambiarse. El seguimiento de la unidad de procesamiento es competencia del experto en la materia y puede realizarse manualmente o por ordenador.

Las dimensiones físicas de la unidad de procesamiento pueden variar según sea apropiado para la aplicación. No obstante, en muchos casos, la celda de separación será ligeramente más grande que las celdas de reacción anódica y catódica, y la celda de acondicionamiento que normalmente, aunque no esencialmente, son del mismo tamaño entre sí. Los volúmenes de muestra incluyen, para las celdas de separación, un volumen total en el intervalo de 2 a 20 litros, a menudo 5-15 o 5-10 litros, en algunas realizaciones 6-8 litros, a menudo alrededor de 7 litros. Para las celdas de reacción anódica y catódica, estas pueden tener independientemente volúmenes en el intervalo de 1-15 litros, a menudo de 2-10 litros, en algunos ejemplos de 4-7 litros o de 5-6 litros cada una. El experto podrá identificar las dimensiones adecuadas de altura, anchura y profundidad para conseguir compartimentos con estos volúmenes. A menudo sucederá que cada celda (la celda de separación, la celda de reacción catódica y la celda de reacción anódica, tendrá independientemente un área de superficie activa (es decir, un área en la que puede ocurrir la reacción) independientemente en el intervalo de $0,1\text{--}2 \text{ m}^2$, a menudo $0,5\text{--}1,5 \text{ m}^2$, a menudo $0,8\text{--}1,2 \text{ m}^2$ y en muchos ejemplos de la invención alrededor de 1 m^2 .

También se describe en el presente documento una unidad de desalinización que comprende:

una celda de acondicionamiento según el primer aspecto de la invención en comunicación fluida unidireccional con,
una celda de separación electroquímica que comprende membranas selectivas de cationes y aniones, estando la celda de separación en comunicación fluida unidireccional con,
una celda de reacción catódica, y
una celda de reacción anódica;

en donde, durante el uso:

la celda de separación comprende una primera solución acuosa que incluye agua de mar acondicionada,
la celda de reacción catódica comprende una segunda solución acuosa que incluye los productos catódicos de la separación electroquímica del agua de mar acondicionada y el agua de mar, y
la celda de reacción anódica comprende una tercera solución acuosa que incluye los productos anódicos de la separación electroquímica del agua de mar acondicionada y agua desionizada.

Cuando se utiliza en desalinización, la unidad de procesamiento tiene el potencial de producir agua salobre o potable dependiendo de la corriente aplicada a la primera solución acuosa. La separación de los iones de esta solución y su migración a las celdas de reacción catódica y anódica deja una primera solución acuosa que tiene un contenido de iones reducido, o incluso puede haber sido "desionizada" efectivamente. Por lo tanto, la unidad de desalinización puede usarse en regiones costeras áridas para producir agua potable para uso en riego o como agua potable.

Como se usa en el presente documento, el término "salobre" se refiere al agua que contiene entre 0,5 y 30 g/l de sales. El agua de mar normalmente contendría alrededor de 35 g/l de sales y el agua para consumo humano normalmente hasta un máximo de $2500 \mu\text{S/cm}$ de sales (aproximadamente 1700 partes por millón). Generalmente se considera que el agua potable tiene las siguientes concentraciones máximas deseadas y permitidas de cloruro y sulfato de magnesio

y calcio.

Sustancia	Concentración máxima deseada en mg/l	Concentración máxima permitida en mg/l
Sólidos disueltos totales	500	1500
Magnesio	30	150
Calcio	75	200
Cloruro	20	60
Sulfato	200	400

La unidad de procesamiento descrita en el presente documento es apropiada para producir agua salobre o potable según se ha definido.

También se describe en el presente documento una unidad de secuestro de gases de efecto invernadero que comprende:

- una celda de acondicionamiento como se describe en el presente documento en comunicación fluida unidireccional con,
- una celda de separación electroquímica que comprende membranas selectivas de cationes y aniones, estando la celda de separación en comunicación fluida unidireccional con,
- una celda de reacción catódica, y
- una celda de reacción anódica;

en donde, durante el uso:

- la celda de separación comprende una primera solución acuosa que contiene iones,
- la celda de reacción catódica comprende una segunda solución acuosa incluidos los productos catódicos de la separación electroquímica de la primera solución acuosa y los gases de efecto invernadero micronizados, y
- la celda de reacción anódica comprende una tercera solución acuosa que incluye los productos anódicos de la separación electroquímica de la primera solución acuosa.

El principio básico de la unidad de secuestro de GEI es proporcionar una unidad que pueda utilizar un proceso electroquímico para preparar y convertir soluciones acuosas que contienen iones, tal como agua de mar, para actuar como portadores a largo plazo de gases de efecto invernadero. Se ha descubierto que las unidades descritas en el presente documento secuestran hasta 50 toneladas de GEI por día, alrededor de 1600 toneladas por año.

Las unidades proporcionan una solución para el secuestro de GEI que se diferencia de otros enfoques de CCS basados en el océano en que se puede utilizar para remediar los GEI en la fuente de las emisiones utilizando materiales de partida simples como agua salobre o de mar. Luego, la unidad se puede utilizar para neutralizar los GEI combinándolos para formar sales tales como carbonatos, bicarbonatos, compuestos de sulfato y nitrógeno antes, si se desea, de devolver los productos al medio ambiente de forma inofensiva. Por ejemplo, en los procesos basados en agua de mar, el agua de mar y los productos del secuestro pueden devolverse al mar. En muchas ocasiones, se utiliza agua de mar, ya que contiene una selección adecuada de minerales para el proceso electroquímico y elimina la necesidad de aditivos químicos adicionales.

Se ha descubierto que los productos del secuestro producidos son particularmente estables, cuando se vierten al mar los carbonatos, bicarbonatos, las sales sulfurosas y nitrosas actúan para reequilibrar el contenido de sal del mar a medida que las sales carbonatadas se precipitan lentamente y se depositan en el fondo del mar. Esto puede ser beneficioso para la flora y la fauna.

También se describe en el presente documento un método de acondicionamiento de agua que comprende las etapas de:

- (a) proporcionar una celda de acondicionamiento como se describe en el presente documento;
- (b) aplicar una corriente a través de la celda; y
- (c) neutralizar los medios orgánicos utilizando cationes que migran del compartimento anódico al compartimento catódico
- (d) acondicionar una primera solución acuosa que contiene iones,
- (e) proporcionar la primera solución acuosa en una celda de separación electroquímica,
- (f) separar los iones en productos catódicos y anódicos mediante electrólisis,
- (g) transferir los productos catódicos a la celda de reacción catódica y los productos anódicos a la celda de reacción anódica,
- (h) poner en contacto los productos catódicos de la separación electroquímica de la primera solución acuosa con agua para formar una segunda solución acuosa y sales de los productos catódicos,

- (i) poner en contacto los productos anódicos de la separación electroquímica de la primera solución acuosa con agua para formar una tercera solución acuosa,
- (j) liberar la primera solución acuosa tratada de la unidad de procesamiento,
- (k) liberar la segunda solución acuosa y las sales de los productos catódicos de la unidad de procesamiento, y
- (l) liberar la tercera solución acuosa de la unidad de procesamiento.

En tales métodos, la celda de acondicionamiento normalmente neutralizará los medios orgánicos y biológicos del agua evitando así el ensuciamiento de las membranas que se encuentran en la unidad de procesamiento, en particular los que se encuentran en la celda de separación. La celda también evitará la precipitación de sales, en particular de sales de calcio y magnesio, lo que puede ensuciar ambas membranas presentes en la unidad de procesamiento de la invención. En muchos casos la corriente será corriente continua y los cationes serán iones de hidrógeno.

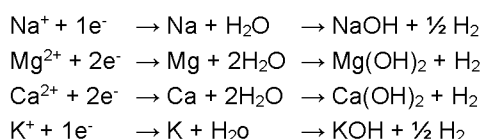
También se describe en el presente documento el uso de una unidad de procesamiento como se describe en el presente documento en desalinización y/o secuestro de gases de efecto invernadero.

En vista del método anterior, está claro que las unidades de procesamiento que incorporan las celdas de acondicionamiento inventivas se pueden usar en procesos de flujo continuo o discontinuo, ya que es posible ofrecer un flujo continuo de agua para proporcionar la primera, segunda y tercera soluciones acuosas; para que los productos de la separación, las celdas de reacción catódica y de reacción anódica pueden descargarse continuamente en un proceso de flujo. De manera alternativa, puede preferirse un proceso discontinuo, con descarga periódica de productos y recarga de la unidad con materiales frescos a procesar. En muchas ocasiones, se adoptará una configuración de flujo continuo.

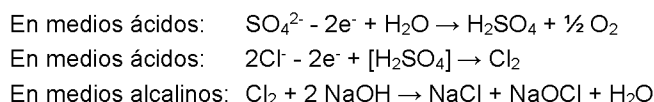
Una vez que se ha producido la separación y transferencia de los productos catódicos y anódicos a las celdas de reacción catódica y anódica, el nivel de iones en la primera solución acuosa se reducirá significativamente. Como tal, la primera solución acuosa puede liberarse de la unidad de procesamiento como agua potable o salobre. Es posible controlar el nivel de separación y, por tanto, la eliminación de iones de la primera solución acuosa controlando la corriente (corriente CC) aplicada a la celda electroquímica. Como tal, si se requiere agua potable, se puede aplicar una mayor corriente a la celda de separación y eliminar más iones. La capacidad de controlar el producto de la celda de separación proporciona el uso de la invención en aplicaciones de desalinización, donde se puede producir agua potable a partir de fuentes de agua que de otro modo no serían potables. No obstante, incluso cuando se requiere una eliminación casi total de iones de la primera solución acuosa, las corrientes necesarias para producir este resultado son bajas en comparación con otras técnicas electroquímicas de separación de iones. Normalmente, las corrientes utilizadas estarían en el intervalo de 5-30 amperios, a menudo de 10-25 amperios o de 15-25 amperios.

Algunos ejemplos de reacciones electroquímicas que pueden ocurrir en la celda de separación electroquímica incluyen:

Cátodo:



Ánodo:



Como se puede ver en el esquema de reacción anterior, el hipoclorito de sodio es uno de los posibles productos de la reacción del cloro gaseoso, y representa otro producto potencialmente útil del proceso de la invención, que, si se desea, se puede recoger y utilizar. El hipoclorito de sodio puede ser un simple subproducto de la reacción o los parámetros del sistema pueden configurarse, como sabrá el experto en la materia, específicamente para producir este producto, ya sea para su uso en el sitio de la unidad de procesamiento o para su venta.

Puede ser deseable filtrar el agua liberada de la celda de separación para eliminar medios orgánicos y/o biológicos. Esto puede mejorar la idoneidad del agua para, por ejemplo, usos potables. Si se requiere una etapa de filtración, se utilizarán técnicas conocidas, tales como filtración a través de carbono.

Los productos catódicos de la reacción pueden neutralizarse en la celda de reacción catódica o cerca del cátodo en la celda de separación electroquímica. A menudo la neutralización ocurrirá en las proximidades de, o en el cátodo de la celda de separación.

El método de procesamiento de agua también puede incluir la etapa adicional de poner en contacto los gases de efecto invernadero con agua para formar la segunda solución acuosa. El contacto puede ocurrir a menudo en la celda de reacción catódica o en las proximidades del cátodo en la celda de separación electroquímica, por 'en las proximidades de' a menudo se entiende en la parte de la celda de separación entre el cátodo y la membrana selectiva de cationes.

Cuando este componente adicional está presente, las sales formadas en la celda de reacción catódica serán sales de los productos catódicos de separación de la primera solución acuosa y sales de los cationes y aniones formados por la disolución de los gases de efecto invernadero. En la segunda solución acuosa también pueden estar presentes iones formados por la disolución de los gases de efecto invernadero. Cuando está presente esta etapa, el procesamiento de gas es el secuestro de gases de efecto invernadero. Como puede observarse, el procesamiento de gases de efecto invernadero puede llevarse a cabo junto con la desalinización del agua de la corriente principal y/o secundaria. De manera alternativa, la corriente principal y/o secundaria no podrá ser agua de mar, en cuyo caso, el método como se describe en el presente documento se convierte en una técnica de secuestro de gases de efecto invernadero.

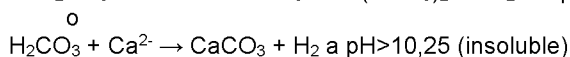
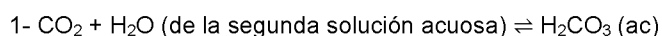
En algunos ejemplos, los gases de efecto invernadero serán micronizados. Normalmente la micronización será antes del contacto con el agua. Como se utiliza en el presente documento, el término "micronizado" pretende significar que la corriente de gas tratada proporciona burbujas de gas que tienen sólo unos pocos micrómetros de diámetro, por ejemplo, menos de 5 µm de diámetro, posiblemente en el intervalo 1-5 µm, o 1-3 µm. De manera alternativa, las burbujas de gas pueden ser de escala nanométrica, por ejemplo, de tamaño en el intervalo de 200 nm-1000 nm, en ocasiones 400 nm-800 nm, en algunos casos 500 nm-700 nm.

La micronización normalmente ocurrirá en la celda de reacción catódica, para garantizar que las burbujas de gas no tengan la oportunidad de fusionarse antes de la disolución en la segunda solución acuosa y la formación de sal. No obstante, la micronización se puede aplicar a los GEI en cualquier punto antes de la disolución. La micronización de los GEI es generalmente deseable ya que la mayor superficie de gas disponible para la reacción aumenta los tiempos de reacción y solubilización. Se ha descubierto que la micronización de los GEI puede mejorar la absorción de los gases en la segunda solución acuosa y la reacción posterior en casi un 20 %, en términos de reacción de los GEI dentro del recipiente y, por tanto, los GEI que no se pierden en el medio ambiente.

Generalmente se entiende bien que la expresión "gas de efecto invernadero" o "GEI" significa cualquier gas que, cuando está presente en la atmósfera, absorbe y emite radiación, particularmente en el intervalo de infrarrojos térmicos. Estos gases incluyen vapor de agua, dióxido de carbono, metano, óxidos de azufre (tales como SO_x) y óxidos de nitrógeno (tales como NO_x). El método como se describe en el presente documento está destinado particularmente para su uso con GEI del tipo emitido por centrales eléctricas, particularmente las centrales eléctricas que queman combustibles fósiles, y por la industria pesada. Estos GEI a menudo incluirán monóxido de carbono, dióxido de carbono, SO_x, N₂O y NO_x. El SO_x a menudo puede seleccionarse de uno o más de monóxido de azufre, dióxido de azufre y trióxido de azufre. El NO_x a menudo puede seleccionarse de uno o más de óxido nítrico y dióxido de nitrógeno.

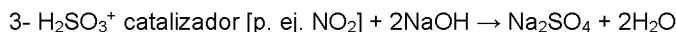
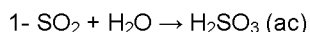
En algunos ejemplos, las sales de los productos catódicos incluyen los carbonatos, hidrogenocarbonatos, cloruros, sulfatos y/o hidratos de metales seleccionados de sodio, calcio, potasio y magnesio. Las sales presentes dependerán de los iones presentes en la primera solución acuosa y se formarán mediante la disolución de los GEI, si están presentes. Los iones que se encuentran en la primera solución acuosa dependen a su vez de la fuente de agua seleccionada para la corriente principal. Normalmente, cuando la corriente principal es agua de mar, las sales de los productos catódicos serán como se ha descrito anteriormente. A menudo, las sales producidas incluirán carbonatos tales como carbonato de sodio o calcio; carbonatos de hidrógeno tales como carbonato de hidrógeno de sodio; y sulfatos tales como sulfato de sodio o potasio. Cuando el secuestro de GEI forme parte del método inventivo, también pueden estar presentes ácidos tales como ácido carbónico.

En el cátodo de la celda de separación, o en la celda de reacción catódica, las sales de los productos catódicos de separación (y opcionalmente los GEI) se producen generalmente en un proceso de dos etapas. En una primera etapa los productos catódicos de la separación (y opcionalmente los GEI) se disuelven para formar compuestos ácidos tales como ácido carbónico, compuestos ácidos que contienen azufre y nitrógeno. Luego se puede aplicar una corriente en esta celda para facilitar la formación de sales. Por ejemplo, para los casos de secuestro de dióxido de carbono, el mecanismo de reacción sería:



Cuando la relación de MCO₃/MHCO₃ es igual a un promedio de 0,81 en el intervalo de pH indicado, el carbonato de calcio y magnesio (es decir, M = Ca o Mg) generalmente permanecerán solubles en solución.

Para el secuestro de dióxido de azufre, la formación de sales suele ser conforme a la siguiente ecuación:

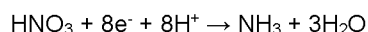


10 Cuando la concentración de MSO_4 en la celda de reacción catódica/segunda solución acuosa es igual o inferior a 2,4 kg/m³ de agua a una temperatura de 20 °C o más, se ha observado que CaSO_4 (es decir, donde M = Ca) generalmente permanecerá soluble en solución. Para agua más fría, debe considerarse el factor de solubilidad.

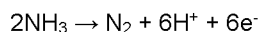
15 Cuando la corriente aplicada a la celda de separación y la velocidad de adición de GEI a la celda de reacción catódica sean óptimas, un medio neutro que incluye compuestos seleccionados de carbonatos, bicarbonatos, sulfatos y sales estables de nitrógeno se producirá y el pH será aproximadamente 7.

20 En algunos ejemplos, los compuestos que contienen nitrógeno, en particular el NO_x , se reducirán y destruirán mediante procesos similares a los descritos en la patente de EE. UU. número 5.306.400 de Bradtec Ltd. La conversión normalmente será en agua, nitrógeno y oxígeno como se describe en la patente de EE. UU. número 3.542.657. Un proceso ilustrativo, que describe la destrucción de nitratos en celdas bipolares se muestra a continuación:

- Fase 1: En el cátodo de la celda de reacción catódica, el nitrato se reduce a amoníaco:



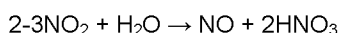
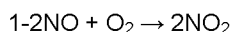
- Fase 2: En el ánodo de la celda de reacción catódica, el amoníaco se oxida a nitrógeno directamente:



A un pH más bajo, el proceso de destrucción de nitrato es relativamente muy lento, permitiendo que se produzca la reducción de NO_x a nitrógeno y oxígeno. Con frecuencia, en los procesos descritos anteriormente, hay hidróxido de sodio fuerte, forzando una reacción rápida y la producción de algo de amoníaco. Este no fue el caso en este sistema.

Como tal, el nitrógeno que contiene GEI y, en algunos casos, productos catódicos de separación, no puede convertirse en sales, sino en gases (nitrógeno u oxígeno) y/o agua. Los gases se liberarán de la celda y podrán recogerse, secarse y purificarse según sea apropiado para el uso previsto. Como tanto el nitrógeno como el oxígeno son productos comerciales valiosos, estos a menudo serán utilizados por el usuario de la unidad de procesamiento o vendidos.

Cuando los compuestos que contienen nitrógeno no se destruyen, por ejemplo, cuando no se forman nitratos, las reacciones típicas en la celda de reacción catódica incluyen:



Normalmente las sales liberadas estarán en forma soluble, en particular cuando las sales son carbonatos y bicarbonatos. Para su liberación en forma soluble, las sales serán solubles en agua, y la descarga de las sales de los productos catódicos y opcionalmente los GEI se realizará con el agua formando la segunda solución acuosa dando como resultado la descarga de una solución que contiene sal desde la celda de reacción catódica. En particular, los carbonatos de magnesio y calcio normalmente permanecerán en solución, sin que se produzcan precipitaciones.

El equilibrio de cationes y aniones en la celda de reacción catódica es complejo y, cuando sea posible, es deseable formar una solución neutra que contenga sal para la descarga. No obstante, que se produzca la neutralización depende de, por ejemplo, la concentración de iones positivos y negativos en el agua que forma la segunda solución acuosa; la concentración de cationes transferidos desde la celda de separación (que a su vez depende de la concentración de iones en la primera solución acuosa y de la corriente aplicada); y la concentración de iones de los GEI presentes.

Por este motivo, es especialmente ventajoso poder controlar la concentración de cationes que se transfieren desde la celda de separación, como tal control puede actuar como un método para controlar el pH de la segunda solución acuosa que en el momento de la liberación de la celda de reacción catódica tiene ventajosamente un pH similar al del cuerpo de agua en el que se descargará la segunda solución acuosa. Este pH se puede controlar, en parte, controlando la corriente aplicada a la celda de separación.

Además, cuando el pH de la segunda solución acuosa es demasiado alto, se pueden producir iones de hidrógeno en la cámara de reacción catódica, por reacción de cationes de metales alcalinos presentes en solución con agua,

proporcionando un método adicional para controlar el pH de esta solución. Más aún, la producción de iones de hidrógeno y, por tanto, de gas hidrógeno, puede ofrecer una ruta hacia un subproducto comercialmente útil, que puede ser utilizado *in situ* por el usuario de la unidad de procesamiento o vendido para generar ingresos que compensen los costes de funcionamiento e instalación, por ejemplo, el gas hidrógeno se puede hacer reaccionar con cloro gaseoso para producir ácido clorhídrico o usarse para alimentar celdas de hidrógeno que producen electricidad.

Otro método para controlar el pH incluye controlar la concentración de GEI que se disuelve en la segunda solución acuosa. Esto se puede controlar modificando el volumen de agua que ingresa a la celda de reacción catódica a través de la corriente secundaria o la cantidad de GEI que se introduce en la celda.

Usando los métodos anteriores, se pueden controlar los productos de la cámara de reacción catódica, asegurar que el producto liberado de la cámara cumpla con las regulaciones de las agencias ambientales locales.

En el caso de que se aplique una corriente variable a través de la celda de separación y una tasa de alimentación de GEI fija: a densidades de corriente más altas, generalmente habrá más iones alcalinos en la celda de reacción catódica, dando como resultado un pH más alto. Por el contrario, a una densidad de corriente más baja, generalmente habrá más iones ácidos presentes en la celda de reacción catódica, dando como resultado un pH más bajo.

En el caso de que se aplique una corriente fija a través de la celda de separación y una tasa de alimentación de GEI variable: a una tasa de alimentación de GEI más alta, generalmente habrá más iones ácidos presentes en la celda de reacción catódica, dando como resultado un pH más bajo. A una tasa de alimentación más baja, generalmente habrá más iones alcalinos presentes en la celda de reacción catódica, dando como resultado un pH más alto.

En algunos ejemplos, la liberación de la segunda solución acuosa y las sales de los productos catódicos (con o sin las sales de la disolución de los GEI), desde la unidad de procesamiento será hacia el mar. Esto suele ser preferible si el mar está cerca del sitio de tratamiento. En tales circunstancias, es ventajoso que el pH de la segunda solución acuosa esté en el intervalo de 7,5-8,5, en algunos casos en el intervalo de 8,0, 8,2 u 8,35-8,45 (es decir, alrededor del pH del agua de mar). De manera alternativa, la liberación puede ser en otro cuerpo de agua, tal como un lago o río, o se puede aplicar un tratamiento adicional a los productos liberados de la celda de reacción catódica. Tal tratamiento adicional puede incluir, por ejemplo, recuperación de las sales para su posterior utilización o venta, dejando agua potable o salobre para su descarga.

La capacidad de controlar el pH de las soluciones liberadas desde la unidad de procesamiento representa una diferencia clave entre la unidad de procesamiento y la técnica anterior, dado que los métodos de la técnica anterior para el secuestro de GEI en particular a menudo producen soluciones altamente alcalinas, de pH 9 o mayor, la capacidad de garantizar que el pH de las soluciones liberadas desde la unidad de procesamiento sea similar al del cuerpo de agua en el que se libera reduce significativamente el impacto ambiental de la liberación de estos productos.

La descarga de la segunda solución acuosa que incluye las sales de los productos catódicos y opcionalmente el secuestro de GEI no sólo es ambientalmente benigna, sino que también puede tener un beneficio positivo para la flora y la fauna de los cuerpos de agua circundantes, ya que las sales pueden ofrecer nutrientes beneficiosos y la solución en su conjunto se puede aplicar para ayudar a equilibrar el pH del cuerpo de agua, por ejemplo, cuando éste ha disminuido demasiado debido al ensuciamiento. En tales circunstancias, el pH de la segunda solución acuosa podría controlarse para ayudar a restaurar el pH del cuerpo de agua a un pH más "natural", ayudar a reparar los daños causados por el ensuciamiento, teniendo un impacto positivo sobre el medio ambiente.

Los productos anódicos de la separación electroquímica de la primera solución acuosa incluirán a menudo cloruro o sulfato, aunque también pueden estar presentes otros iones cargados negativamente. Cuando hay cloruro, esto a menudo formará cloro gaseoso en el ánodo de la celda de separación electroquímica. Luego, normalmente, esto se transferirá a la celda de reacción anódica y se "liberará" de la unidad de procesamiento de esta forma. El cloro gaseoso normalmente se recogerá y, después de cualquier purificación o secado que sea necesario, el usuario del método inventivo podrá utilizarlo *in situ* o venderlo para uso de terceros.

Los sulfatos pueden neutralizarse en el ánodo de la celda de separación o en la celda de reacción anódica. Después de la transferencia a la celda de reacción anódica, los aniones sulfato restantes se convierten en ácido sulfúrico y se liberan de la unidad de procesamiento en esta forma. La conversión a ácido sulfúrico en la celda de reacción anódica se facilita opcionalmente mediante la acidificación de la tercera solución acuosa, generalmente la acidificación será con ácido sulfúrico.

La concentración del ácido sulfúrico producido se puede controlar ajustando el volumen de la tercera solución acuosa, o en otras palabras, la cantidad de corriente terciaria que pasa a la celda de reacción anódica. La concentración del ácido sulfúrico podrá modificarse aún más después de haber sido liberado de la unidad de procesamiento mediante, por ejemplo, destilación o evaporación. Cuando la unidad de procesamiento esté situada en una central eléctrica o en una planta industrial pesada, se podría utilizar agua caliente residual u otra fuente de calor para proporcionar el calor necesario para lograr esta concentración adicional. Más aún, el evaporado/destilado podría reutilizarse como agua para la corriente terciaria/tercera solución acuosa; mejorando así aún más la eficiencia del sistema.

Cuando se produce, el ácido sulfúrico concentrado se puede utilizar para secar el cloro, mejorando la calidad de este producto para su reventa. Luego el ácido sulfúrico puede ser utilizado, como ocurre con el cloro gaseoso, por el usuario del método o vendido para uso de terceros. En particular, el ácido sulfúrico se puede usar en la celda de acondicionamiento descrita en el presente documento.

Como tal, el cloro y el ácido sulfúrico pueden considerarse subproductos comerciales útiles de la separación de la primera solución acuosa. Esto se debe en particular a que la unidad de procesamiento produce cloro gaseoso y ácido sulfúrico con purezas comparables a las de muchas fuentes comerciales de estos productos.

De manera alternativa, puede ser que el método se aplique específicamente para generar estos productos; por ejemplo, puede ser deseable aplicar el método inventivo en el sitio de fabricación de un proceso intensivo en cloro o ácido sulfúrico. Si, por ejemplo, el agua de mar estaba fácilmente disponible en dicho sitio y podría formar la primera solución acuosa, esto proporcionaría un método de bajo coste para producir los componentes del proceso químico. Un proceso de este tipo tiene la ventaja particular de que los subproductos de la producción de cloro gaseoso o ácido sulfúrico (agua, sales no tóxicas) pueden liberarse al medio ambiente sin emplear métodos de eliminación costosos. Además, las materias primas para el proceso se producen *in situ*, reduciendo el impacto ambiental general del proceso químico al eliminar la necesidad de transportar materiales de partida al sitio y, por lo tanto, el impacto de carbono del proceso en general.

Se describe también en el presente documento un método de desalinización que comprende las etapas de:

- (a) acondicionar agua de mar utilizando el método descrito en el presente documento,
- (b) proporcionar el agua de mar acondicionada a una celda de separación electroquímica,
- (c) separar el agua de mar acondicionada en productos catódicos y anódicos mediante electrólisis,
- (d) transferir los productos catódicos a la celda de reacción catódica y los productos anódicos a la celda de reacción anódica,
- (e) poner en contacto los productos catódicos de la separación electroquímica del agua de mar acondicionada con agua de mar para formar una segunda solución acuosa y sales de los productos catódicos,
- (f) poner en contacto los productos anódicos de la separación electroquímica de la primera solución acuosa con agua desionizada para formar una tercera solución acuosa,
- (g) liberar el agua de mar acondicionada electrolizada de la unidad de procesamiento como agua salobre o potable,
- (h) liberar la segunda solución acuosa y las sales de los productos catódicos de la unidad de procesamiento, y
- (i) liberar la tercera solución acuosa de la unidad de procesamiento.

Este método tiene la ventaja de que se pueden recoger los productos de la desalinización, convirtiéndose en una mercancía comercial. De manera alternativa, cuando no se recogen, los productos no son tóxicos y pueden devolverse al mar de forma segura sin dañar el medio ambiente. Por ejemplo, el método de desalinización descrito en el presente documento a menudo producirá cloro gaseoso y ácido sulfúrico, puesto que cloruros y compuestos sulfurosos se extraen de la primera solución acuosa como productos anódicos de separación. Estos productos pueden ser recogidos y vendidos, ayudando a compensar los costes de instalación y operación de la unidad de desalinización. Además, las sales formadas en la celda de reacción catódica pueden recogerse y venderse si se desea, de manera alternativa, dado que no son tóxicos y no dañan el medio ambiente, simplemente pueden descargarse de la unidad de procesamiento.

También se describe en el presente documento un método de secuestro de gases de efecto invernadero que comprende las etapas de:

- (a) acondicionar el agua utilizando el método descrito en el presente documento,
- (b) proporcionar una primera solución acuosa que contiene iones en una celda de separación electroquímica,
- (c) separar los iones en productos catódicos y anódicos mediante electrólisis,
- (d) transferir los productos catódicos a la celda de reacción catódica y los productos anódicos a la celda de reacción anódica,
- (e) poner en contacto los gases de efecto invernadero micronizados y los productos catódicos de la separación electroquímica de la primera solución acuosa con agua para formar una segunda solución acuosa y sales de los productos catódicos,
- (f) poner en contacto los productos anódicos de la separación electroquímica de la primera solución acuosa con agua para formar una tercera solución acuosa,
- (g) liberar la primera solución acuosa tratada de la unidad de procesamiento,
- (h) liberar la segunda solución acuosa y las sales de los gases de efecto invernadero y los productos catódicos de la unidad de procesamiento, y
- (i) liberar la tercera solución acuosa de la unidad de procesamiento.

Tal método, y los métodos descritos anteriormente, tiene la ventaja de que puede aplicarse en el lugar de emisión de los GEI, por ejemplo, la unidad de procesamiento podrá instalarse en el lugar de la central eléctrica y utilizarse para capturar los gases de combustión emitidos. Por lo tanto, los GEI son secuestrados en la fuente. Además, los productos

del secuestro son sales no tóxicas que pueden liberarse de manera segura desde la unidad de procesamiento a un cuerpo de agua local sin preocupación ambiental. Más aún, el uso del método inventivo, producirá subproductos útiles, como se ha descrito anteriormente, que pueden ser recogidos y vendidos, compensando el coste de instalación y funcionamiento de la unidad de procesamiento.

También se describe en el presente documento el uso de un método descrito en el presente documento en una o más aplicaciones seleccionadas entre desalinización y secuestro de gases de efecto invernadero.

Las unidades de procesamiento que incorporan la celda de acondicionamiento inventiva ofrecen una amplia gama de ventajas, muchas de las cuales se han ilustrado anteriormente; no obstante, una ventaja clave es la capacidad de utilizar materiales que están a mano, eliminando la necesidad de transportar materiales al lugar de operación, reduciendo así el coste general de operación de las unidades de procesamiento y el impacto ambiental de las unidades/proceso en términos de huella de carbono. Por ejemplo, se conoce el uso de sales comerciales de metales alcalinos como fuente para estabilizar los productos finales del secuestro. No obstante, en otras técnicas de CCS, esto puede implicar la compra, transporte, almacenamiento y manipulación de dichos materiales. La invención no requiere esto ya que los materiales de estabilización se generan *in situ*. Por ejemplo, el agua de mar puede usarse como fuente de los cationes necesarios y al mismo tiempo producir subproductos valiosos que pueden compensar o cubrir el coste de funcionamiento de la unidad, ofreciendo una forma comercialmente importante de recuperar los costes de funcionamiento e instalación.

Opcionalmente, el sistema puede ser controlado por ordenador, programado para supervisar condiciones tales como pH, temperatura y concentración de electrolitos en cada una de las celdas de separación electroquímica, la celda de reacción catódica y la celda de reacción anódica y ajustar las corrientes que fluyen a través del sistema y las tasas de alimentación de cada una de las corrientes principal, secundaria y terciaria, cualquier adición de GEI y otros factores según corresponda.

A menos que se indique lo contrario, cada uno de los números enteros descritos en la invención se puede usar en combinación con cualquier otro número entero como lo entenderá el experto en la materia. Más aún, aunque todos los aspectos de la invención preferiblemente "comprenden" las características descritas en relación con ese aspecto, se prevé específicamente que puedan "consistir" o "consistir esencialmente" en aquellas características descritas en las reivindicaciones.

A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes que aparecen en la memoria descriptiva son porcentajes en peso de la composición que se describe. Además, a menos que se especifique lo contrario, todos los valores numéricos que aparecen en esta solicitud deben entenderse modificados por el término "alrededor de".

Breve descripción de los dibujos

Con el fin de que la presente invención pueda entenderse más fácilmente, se describirá más detalladamente con referencia a las figuras y a los ejemplos específicos a continuación.

La Figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra una unidad de procesamiento que incorpora la celda de acondicionamiento de acuerdo con la invención;
la Figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra con más detalle la unidad de acondicionamiento de la invención;
la Figura 3 es un diagrama de flujo que ilustra la integración de la unidad de procesamiento de la Figura 1 en una planta de producción para uso en el secuestro de gases de efecto invernadero; y
la Figura 4 es una comparación gráfica del cambio de pH del agua de mar artificial en la unidad de procesamiento descrita en el presente documento en un intervalo de corrientes aplicadas a través de la celda de separación, a una tasa de alimentación de GEI de 2,7 l/min, una tasa de alimentación de la corriente principal de 100 l/h y una tasa de mezcla de 60 l/h. Los GEI se introdujeron a una corriente de 5 amperios. La línea superior representa la observación experimental usando la unidad de procesamiento de la invención y la línea inferior el pH calculado basándose en pruebas de laboratorio.

Descripción

La Figura 1 es un diagrama de flujo que muestra una unidad de procesamiento 10. La unidad de procesamiento 10 incluye una celda de separación electroquímica 20, celda de reacción catódica 30, celda de reacción anódica 40 y celda de acondicionamiento 50. La unidad de procesamiento 10 ilustrada está configurada para el secuestro de GEI y la desalinización de agua de mar.

En este ejemplo, el agua de mar entra en la unidad de procesamiento 10 como una única corriente y pasa a través de una bomba 60. Luego, el agua del mar se divide en dos corrientes, una corriente principal (70 % del agua del mar) y una corriente secundaria (30 % del agua del mar). La corriente principal pasa a través de la celda de acondicionamiento 50 para neutralizar cualquier medio orgánico y biológico, y luego a la celda de separación 20.

La celda de acondicionamiento 50 de este ejemplo es una celda de dos compartimentos que comprende un

compartimento anódico 140 separado de un compartimento catódico 150 por una membrana selectiva de cationes 180 (Figura 2). En este ejemplo, el compartimento anódico 140 contiene ácido sulfúrico que circula a través de la celda desde el tanque de ácido 170 mediante la bomba 60, el caudal se controla mediante el caudalímetro 190.

El agua entra en la celda de acondicionamiento 50 a través del compartimiento catódico 150 donde es neutralizada por iones de hidrógeno que han pasado a través de la membrana catiónica 180 tras la aplicación de una corriente CC de 0,5 amperios y 10 V. La corriente CC aplicada es constante y la aplicación de corriente es continua durante el tiempo que la celda de acondicionamiento se esté usando. La tasa de flujo de agua y el flujo en sí se controlan usando la bomba 60 y el caudalímetro 190.

En este ejemplo, la corriente secundaria se filtra (el filtro no se muestra) antes de pasar a la celda de reacción catódica 40.

En este ejemplo, las dimensiones físicas de la celda de separación son 45 cm x 37 cm x 2,2 cm (anchura x altura x profundidad). La celda de reacción anódica, la celda de reacción catódica y la celda de acondicionamiento en este ejemplo tienen las mismas dimensiones, que son 45 cm x 37 cm x 1,7 cm (anchura x altura x profundidad).

El agua de la corriente principal forma una primera solución acuosa en la celda de separación 20, la primera solución acuosa se electroliza usando una corriente continua de 25 amp/h produciendo productos de reacción catódica (cationes) y productos de reacción anódica (aniones) que migran hacia el cátodo y el ánodo (no mostrados) respectivamente. Esta migración hace que los productos de la reacción catódica pasen a través de una membrana selectiva de cationes 70 y al interior de la celda de reacción catódica 30, y que los productos de la reacción anódica pasen a través de una membrana selectiva de aniones 80 y al interior de la celda de reacción anódica 40. La primera solución acuosa queda así agotada de iones y, en esta realización, se libera desde la celda de separación 20 como agua potable.

En la celda de reacción catódica 30, los productos de la reacción catódica forman una segunda solución acuosa con el agua de la corriente secundaria. La celda de reacción catódica 30 comprende un cátodo y un ánodo (no mostrado). Se bombea una corriente de gas que contiene GEI a la celda de reacción catódica donde, en esta configuración, se micronizan haciéndolos pasar a través de una rejilla de malla fina 90 (poros de 10 a 20 micrómetros) situada en la base de la celda de reacción catódica 30. En este ejemplo los GEI son CO₂, SO₂ y N₂O. Luego, los GEI se disuelven en la solución acuosa secundaria y se produce la formación de sales. Los gases sin reaccionar (tales como nitrógeno) pasan a través de la solución como burbujas y salen de la celda de reacción catódica 30 a través de una salida de gas 100.

En este ejemplo, también se devuelve agua desde la celda de reacción catódica 30 a la celda de separación 20. Esto es ventajoso ya que dicha agua contiene ácidos formados por la disolución de gases de efecto invernadero pero está sustancialmente libre de iones metálicos ya que estos han formado sales y se han descargado. Estos ácidos luego se reciclarán a la celda de reacción catódica donde se mezclan con más GEI para su secuestro y agua de la corriente de reacción secundaria.

Los productos anódicos de la reacción migran a la celda de reacción anódica 40. En este ejemplo, estos incluyen cloruro y sulfato. El cloruro en este ejemplo comienza a formarse en el ánodo de la celda de separación 20, no obstante, la mayor parte del cloruro forma cloro gaseoso en la celda de reacción anódica 40. Se forma cloro gaseoso en la celda de reacción anódica 40 como resultado de la presencia de la tercera solución acuosa, que en esta realización es agua desionizada acidificada con ácido sulfúrico a pH 3-4. El contacto del cloro con el ácido neutraliza el anión cloruro y provoca la formación de la molécula de cloro gaseoso. Luego, el cloro gaseoso sale de la solución y sale de la celda de reacción anódica 40 a través de una salida de gas 110. Después de la recogida, el cloro se seca burbujeando a través de ácido sulfúrico y se comprime.

Los sulfatos se neutralizan en el ánodo de la celda de separación 20. Después de la transferencia a la celda de reacción anódica 40, cualquier anión sulfato restante se convierte en ácido sulfúrico y se libera de la unidad de procesamiento 10. El pH de esta solución es de alrededor de 1 o 2. Después de la liberación de la unidad de procesamiento 10, el ácido sulfúrico se concentra mediante métodos de destilación, en este ejemplo, el agua eliminada durante la concentración se recicla como agua desionizada formando la tercera solución acuosa. En general, la concentración de ácido se controla en este ejemplo mediante la eliminación de la tercera solución acuosa de la celda de reacción anódica usando una bomba y un sistema de alimentación que devuelve los iones a la celda de separación. Este método se puede aplicar de forma general.

La Figura 3 muestra la integración de la unidad de procesamiento 10 de la Figura 1 en una planta de electricidad u otra planta de producción, tal como una planta de producción de productos químicos pesados. La unidad de procesamiento 10 de la invención está conectada al conducto de humos de GEI 115 a través de un intercambiador de calor 120, que enfría los gases, proporciona una fuente de calor para la destilación/concentración del ácido sulfúrico recogido y hace funcionar una turbina de vapor 130 que convierte el calor en electricidad que puede usarse para alimentar las bombas y los procesos electrolíticos descritos en el presente documento. Al recoger de esta manera los subproductos de los procesos de las plantas de producción, la unidad de procesamiento 10 puede configurarse para

requerir poca o ninguna energía adicional, minimizando los costes de funcionamiento de la unidad y el impacto medioambiental del producto.

Ejemplos

Ejemplo 1

Esta prueba de la celda de acondicionamiento tenía como objetivo ilustrar la capacidad de la celda de acondicionamiento para eliminar medios biológicos del agua. También se monitorearon el desempeño actual y la accesibilidad para tratar o eliminar metales enmascarados del agua.

Método:

La descarga de aguas residuales en una instalación de cultivo de salmón en las Tierras Altas de Escocia se filtró (filtro de 50 micrómetros) y luego se hizo pasar a través de la celda de acondicionamiento de la invención y la unidad de procesamiento. El vertido de aguas residuales contenía todos los efluentes biológicos de los alevines, incluidos excrementos y orina, así como alimento sobrante fermentado y alevines muertos. Las corrientes y tensiones en la celda de acondicionamiento y en la celda de separación eran constantes y la celda de separación incluía membranas selectivas de cationes y aniones. Se permitió que el sistema se estabilizara, una hora después de la estabilización se recogieron muestras para su análisis.

Al inicio de la prueba se controló la conductividad del agua tratada con corriente creciente. Se construyó una curva de corriente de conductividad 'V'. Esto permitió una determinación sencilla de la densidad correcta, ya que esta cae en la lectura más baja de conductividad o turbidez más allá de la cual la conductividad comienza a aumentar.

En los Ejemplos 1 y 2 y el Ejemplo Comparativo, todas las aguas residuales tratadas y no tratadas se analizaron en BRISTOL WATER Laboratories [Cordon Sanitair], Apartado de Correos 218, Bridgwater Road, Bedminster, Bristol BS99 7AU.

Parámetros del sistema:

Volumen de la celda de acondicionamiento	= 250 centímetros ²
Volumen de la celda de separación	= 1660 cm ²
Tasa de alimentación de agua	= 50 l/h
Caudales de catalito y analito	= 50 l/h
Flujo del filtro de catalito	= 100 l/h
Flujo del tanque de catalito y analito	= 25 l
Corriente CC de la celda de acondicionamiento	= 0,5 amp/h y 10,4 voltios
Corriente CC de la celda de separación	= 2,0 amp/h y 13,8 voltios
tiempo de estabilización	= 40 minutos

Los resultados se muestran en la Tabla 1

Tabla 1: Eliminación de iones de amonio y hierro del agua

Componente	Límite máximo	Agua no tratada*	Aguas residuales tratadas#	Eliminación promedio (%)
NH ₄	0,50	15,85 mg/l	< 0,023	99,63
Hierro	200	372,0 µg/l	19,0	96,95

* Corrientes para la celda de separación y acondicionamiento = 0,0 amp/h

Potencia para la celda de separación = 27,6 W/h y la celda de acondicionamiento = 5,2 W/h

Con la celda de acondicionamiento a 0,5 amp/hora y la celda de separación a 2 amp/hora, el sistema era completamente estable, no hubo cambios ni en la corriente ni en la tensión de la celda de separación durante 10 horas. El examen de las membranas de cationes y aniones después de su uso mostró que estaban completamente limpias, sin precipitación ni ensuciamiento alguno.

Por consiguiente, se encontró que los medios orgánicos cargados negativamente no obstruían la membrana del ánodo, la membrana del ánodo estaba completamente limpia y los aniones y cationes se extrajeron de la primera solución acuosa. El medio orgánico se neutralizó completamente y todas las especies catiónicas (principalmente hierro y amoníaco) estuvieron disponibles para la separación.

Ejemplo comparativo

Este ejemplo repitió el proceso del Ejemplo 1 pero en ausencia de una celda de acondicionamiento. Los parámetros del sistema fueron los del Ejemplo 1.

Se encontró que a los 30 minutos de operación la tensión de la celda de separación aumentó a 50 voltios y la tasa de alimentación de agua en la celda de reacción catódica se redujo a 15 l/h. En ese momento se suspendió la prueba.

Se abrió la celda de separación y el examen de las membranas mostró la formación de una capa gelatinosa de color marrón oscuro en la membrana selectiva de aniones; la membrana selectiva de cationes estaba limpia. No se extrajeron iones metálicos ni otros elementos de la primera solución acuosa.

Por consiguiente, en ausencia de la celda de acondicionamiento, los medios orgánicos cargados negativamente obstruyeron gradualmente la membrana del ánodo por completo. Mientras la membrana selectiva de cationes permanecía limpia, no se extrajeron cationes de la primera solución acuosa. Los análisis posteriores de las muestras indicaron la presencia de una alta concentración de hierro. Sin quedar ligado a teoría alguna, se cree que la presencia del medio orgánico había cegado la celda a todas las especies catiónicas [principalmente hierro y amoníaco], que estaban enmascaradas o bloqueadas por completo.

Ejemplo 2

En este ejemplo se probaron los límites superiores para el paso de corriente a través de la celda de acondicionamiento.

Los parámetros del sistema y la configuración experimental fueron los del Ejemplo 1, con la excepción de que la corriente que pasaba a través de la celda de acondicionamiento se fijó en cada una de las cuatro pruebas en 0, 1, 2 y 3 amp/h. El método de prueba fue secuencial porque después de la estabilización y la prueba a 0 amp/h durante 2 horas, la corriente se aumentó a 1 amp/h para estabilización y luego se realizó una prueba de 2 horas, 2 amp/h para estabilización y luego una prueba de 2 horas y finalmente 3 amp/h para estabilización y luego una prueba de 2 horas antes de interrumpir el experimento.

Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Efecto de la corriente sobre la conductividad, concentración de cloruro y turbidez

Energía aplicada a través de la celda de acondicionamiento

	0,0 A	0,5 A	1,0 A	2,0 A	3,0 A	4,0 A	5,0 A
pH	6,37	6,35	4,69	3,42	3,2	3,07	2,98
Turbidez 4,0 NTU	13,60		0,66	0,83	0,87		
Conductividad (µs/cm)	158	155	150	293	385	470	552
TSS 5,12 mg/l	17,408		0,845	1,06	1,10		

Con la celda de acondicionamiento a 1, 2 o 3 amp/h y la celda de separación a 2 amp/h durante 2 horas para cada prueba, antes de cambiar a un amperaje más alto, el sistema era completamente estable, no hubo cambios inesperados ni en la corriente ni en la tensión de la celda de separación durante todo el tiempo. Se desmanteló la celda de separación y se examinaron tanto las membranas de cationes como de aniones y se encontró que estaban completamente limpias, sin precipitaciones ni ensuciamiento.

Por consiguiente, se ha descubierto que, a través de una gama de corrientes, los medios orgánicos cargados negativamente no obstruyeron la membrana del ánodo, lo que indica una neutralización exitosa de los medios en la celda de acondicionamiento. La membrana del ánodo quedó completamente limpia y los cationes se extrajeron de la primera solución acuosa. La turbidez y la conductividad se redujeron a 1 amperio en la celda de acondicionamiento, aunque a corrientes más altas se produjo hidrólisis y fragmentación de la materia biológica obligando a un aumento de la turbidez; no obstante, esto no afectó al funcionamiento de la celda. También quedó claro que a corrientes más altas se liberaban más iones de cloro de los medios orgánicos, lo que daba como resultado un aumento de la conductividad dentro de la celda. De nuevo, este aumento de conductividad no perjudicó al funcionamiento de la celda.

Se encontró que variando la corriente de la celda de acondicionamiento a 1, 2, 3 amp/h pero manteniendo una corriente constante de 2 amp/h a través de la celda de separación, dio como resultado un sistema que era completamente estable, no hubo cambios ni en la corriente ni en la tensión de la celda de separación, mostrando claramente que las celdas de acondicionamiento se pueden utilizar con éxito en combinación con las unidades de procesamiento descritas.

Ejemplo 3

Esta prueba de la unidad de procesamiento ilustra la capacidad de la celda de separación para extraer iones de la primera solución acuosa y muestra los niveles de iones frecuentemente disponibles como productos de reacción.

Método:

5 Se preparó agua de mar artificial disolviendo sal marina comercial en agua del grifo de Bristol a una concentración de 1362,5 g/1000 l. Se dejó que la mezcla se equilibrara durante 8 días con agitación durante aproximadamente 2 horas diarias para madurar y reequilibrar el agua de mar con la atmósfera circundante. Se alimentó agua de mar simulada a través del sistema como en los parámetros establecidos experimentalmente.

10 Una corriente pura micronizada de CO₂ gas (de BOC) se preparó bombeando el CO₂ a través de una rejilla de micromalla (poros) de 10 a 20 micrómetros de ~900 cm². La rejilla se colocó 5 cm por encima de la celda de reacción catódica.

15 La base se hizo pasar a través de la corriente secundaria de agua de mar simulada (celda de reacción catódica) hasta que el pH cayó de 7,25 a pH 4,7. El agua de mar simulada saturada con CO₂ se bombeó a través del compartimento catódico en la celda de separación de la unidad de procesamiento. Bajo la influencia de la corriente continua, las especies catiónicas de la corriente de alimentación principal migraron a través de la membrana selectiva catiónica, neutralizando los ácidos en la celda de reacción catódica (ácido carbónico) formado por CO₂, formando una mezcla equilibrada de especies metálicas carbonatadas y bicarbonatadas. Al aplicar corriente continua para permitir que el pH aumente a menos de 10,25, en este caso hasta un pH de hasta ~8,3. El equilibrio entre las especies CO₃ y HCO₃ a este pH se mantuvo.

Los datos se recopilaron a intervalos de 0,5 horas para evaluar la estabilización del sistema.

Parámetros del sistema:

25	Corriente CC de la celda de separación	= 15 amp/h
	Tasa de alimentación de agua de mar simulada	= 100 l/h
	Entrada de portador de agua de mar simulada	= 40 l/h
	Retorno de portador de agua de mar simulada	= 40 l/h
	Celda de separación de superficie activa total	= 3330 cm ²
	Tasa de alimentación de CO ₂ de GEI micronizados en una trayectoria de 1 m de longitud	= 120 l/h
	Corriente CC de la celda de acondicionamiento	= 1 amp/h

Los resultados de la separación electroquímica de la primera solución acuosa se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Resultados después de 2,0 horas*

Elemento	Nivel en la corriente principal (mg/h)	Nivel liberado de la unidad de procesamiento mediante celda de separación (mg/h)	Reducción del nivel de iones de la corriente principal (15 amp mg/h)	Iones adicionales procedentes de la segunda o tercera solución acuosa (mg/h)	Total (mg/h)
Na extraído de la primera solución acuosa	61900	39300	22600	24760 (de la segunda solución acuosa/celda de reacción catódica)	47360
Ca extraído de la primera solución acuosa	10800	8200	2600	4320 (de la segunda solución acuosa/celda de reacción catódica)	6920
K extraído de la primera solución acuosa	331	200	131	132,4 (de la segunda solución acuosa/celda de reacción catódica)	264,4
Cl extraído de la primera solución acuosa	77500	63400	14100	31000 (de la tercera solución acuosa/celda de reacción anódica)	45100 (como cloro gaseoso)
SO ₄ extraído de la primera solución acuosa	3490	3150	340	1396 (de la tercera solución acuosa/celda de reacción anódica)	1736 (como H ₂ SO ₄)

(continuación)

Elemento	Nivel en la corriente principal (mg/h)	Nivel liberado de la unidad de procesamiento mediante celda de separación (mg/h)	Reducción del nivel de iones de la corriente principal (15 amp mg/h)	Iones adicionales procedentes de la segunda o tercera solución acuosa (mg/h)	Total (mg/h)
pH	7,10	6,18			
Conductividad	2610	2060			
Alcalinidad como CaCO_3	230	112			
Alcalinidad como HCO_3	281	137			

*Todos los análisis se llevaron a cabo en los laboratorios Gordon Sanitair en Bristol

- 5 En esta prueba se analizó el agua liberada en busca de elementos principales. El sodio, el potasio y el calcio representan las sales de carbonato y bicarbonato, así como los sulfatos. La reducción del nivel de iones de la corriente principal en términos de sodio, potasio y calcio extraídos neutralizó los GEI formando sus sales en la segunda solución acuosa y que pueden liberarse de la unidad de procesamiento. Pueden formarse sales solubles de Na, P, Mg y Ca de HCO_3 , CO_3 , Cl, $\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ en diversas combinaciones.
- 10 Los iones sulfato y cloro extraídos se neutralizaron a ácido sulfúrico y cloro gaseoso en la celda de reacción anódica, si no directamente en el ánodo en la celda de separación. No se desprendió CO_2 del caudalímetro de la chimenea del tanque catódico de salida, indicando la captura completa de los GEI.
- 15 Como puede verse a partir de los resultados anteriores, en la unidad de procesamiento de la invención se producen una variedad de productos. En particular, las especies aniónicas migran bajo la influencia de la corriente continua a la celda de reacción anódica. En esta prueba, los iones sulfato se convirtieron en ácido sulfúrico, se concentraron y se eliminaron para promover una mayor migración de sulfato a la celda de reacción anódica. Los iones de cloro migraron al medio ácido de la celda de reacción anódica y se neutralizaron formando cloro gaseoso que se desprendió del sistema. En esta prueba, el cloro gaseoso se secó y se comprimió en cilindros de cloro.
- 20 En esta prueba, la cantidad de cloro y sulfato recogida en la celda de reacción anódica corresponde a la reducción de cloro y sulfato observada en la primera solución acuosa, dejando claro que el cloro y el sulfato se han obtenido de esta fuente. La cantidad de cualquiera de estos productos producidos depende de la densidad de corriente y la basicidad de la operación específica.
- 25 La calidad y pureza de los productos del proceso reivindicado, en particular el ácido sulfúrico, depende de la presencia y concentración de otras especies aniónicas en el alimento principal salobre o agua de mar que se utiliza en la unidad de procesamiento de la invención.
- 30 Ejemplo 4
- Las capacidades de secuestro de GEI y desalinización de la unidad de procesamiento se probaron utilizando dióxido de carbono, dióxido de azufre, nitratos y óxido nitroso.
- 35 Se preparó agua de mar artificial como en el Ejemplo 3 y el método de prueba fue como se establece en ese ejemplo. Los parámetros del sistema fueron los siguientes:

Corriente CC de la celda de separación	= 5, 10, 15, 20 y 25 A/h
Tasa de alimentación de agua de mar simulada en la corriente principal	= 100 l/h
Entrada de portador de agua de mar simulada	= 60 l/h
Retorno de portador de agua de mar simulada	= 60 l/h
Celda de separación de superficie activa total	= 3330 cm^2
Tasa de alimentación de GEI micronizados en una trayectoria de 1 m de longitud	= 162 l/h
Corriente CC de la celda de acondicionamiento	= 1 amp/h

Los resultados se muestran en las Tablas 4 y 5 y en la Figura 4.

Tabla 4: Producción de Agua Potable utilizando la unidad de Procesamiento de la invención.*

Descripción	Corriente principal de agua de mar artificial† (mg/l)	Primera solución acuosa liberada de la celda de separación§ (mg/l)	Agua potable resultante# (mg/l)
Alcalinidad como CaCO ₃	230	336	13
Alcalinidad como CaHCO ₃	281	410	15
Calcio	108	130	70
Cloruro	775	765	591
Magnesio	9,44	13,0	6,7
Potasio	3,31	5,25	1,4
Sodio	519	684	337
Sulfato	34,9	245,0	30
Fórmula de nitrógeno	0,461	0,477	0,361

*Celda de separación con corriente continua de 25 amperios y tasa de alimentación de GEI de 2,7 l/min

† volumen de 100 litros

§ 25 amperios y caudal de 60 l/h

25 amperios y caudal de 100 l/h

La prueba demostró que los GEI podían capturarse y eliminarse de una corriente de gas. También se generó gas hidrógeno.

- 10 El secuestro de la fórmula de nitrógeno se observó siguiendo los procesos electroquímicos siguientes. Específicamente, los NO_x en la celda de reacción catódica se redujeron a nitrógeno y oxígeno en condiciones de reducción alcalinas:

Nitratos: $\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + 9\text{OH}^-$ o $2\text{NaNO}_3 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{N}_2 + 3\text{O}_2 + 2\text{e}^-$

- 15 Fórmula de nitrógeno: $\text{N}_y \text{O}_x + a\text{H}_2\text{O} + b\text{e}^- \rightarrow c\text{N}_2 + d\text{O}_2$

donde x, y, a, b, c y d son números equilibrados

Tabla 5: Reducción de fórmula de nitratos y nitrógeno en celda de separación

Función	Agua de mar* (mg/l)	Agua potable/salobre resultante* (mg/l)	Salida de agua de mar teórica§ (mg/l)	Agua de mar real§ (mg/l)
A 20 amperios mg totales/100 l Pérdida mg/100 l	23 / 0,461 2300 / 46,1	18 / 0,362 1800 / 36,2 -500 / -990	31,333 / 16,961	24,4 / 0,489
A 15 amperios mg totales/100 l Pérdida mg/100 l	23 / 0,461 2300 / 46,1	19,9 / 0,399 1990 / 39,0 -310 / -12,3	28,167 / 00,666	22,9 / 0,459

* Caudal de 100 l/h; el primer y segundo valores representan los niveles de nitratos (primero) y la fórmula de nitrógeno (segundo). **Nitratos/fórmula N₂**

§ Caudal de 60 l/h; el primer y segundo valores representan los niveles de nitratos (primero) y la fórmula de nitrógeno (segundo). **Nitratos/fórmula N₂**

De lo anterior se puede ver que a 20 amperios la tasa de destrucción de nitrato es del 22,13 % y la tasa de destrucción de la fórmula de nitrógeno es del 97,12 %. A 15 amperios, la tasa de destrucción de nitrato es del 18,70 % y la tasa de destrucción de la fórmula de nitrógeno es del 31,11 %

Se demostró que la modulación de la corriente eléctrica gobierna el pH del agua de mar efluente (Figura 4) y confirma que no se formaron precipitados (lo que plantea un problema mecánico en los reactores de captura de carbono conocidos). Todos estos resultados fueron demostrados de manera concluyente. Los detalles de las observaciones y resultados clave se describen a continuación:

- **Eliminación de gases de efecto invernadero:** Los experimentos se realizaron durante aproximadamente 40 minutos por cada ciclo de trabajo, con un flujo de entrada de GEI de 2,7 l/min (en proporciones aproximadas de 1 N₂O a 2 SO₂ a 7 CO₂); así pues, se introdujeron aproximadamente 162 l/h de GEI en el tanque de reacción de GEI; no se pudieron observar burbujas de gas saliendo del tanque de reacción de GEI en ningún momento durante el experimento, indicando que los GEI se habían disuelto en el agua de mar.
- **Generación de retorno de agua de mar:** En todos los experimentos, el pH del retorno del agua de mar se redujo

inicialmente al comienzo del experimento, proporcionando una confirmación directa de que los GEI se estaban disolviendo en el agua de mar; de manera similar, la conductividad aumentó debido a la concentración de sales en el retorno del agua de mar.

- 5 - **Modulación del pH:** Se realizaron cuatro experimentos, aplicando 5, 15, 20 o 25 amperios a través de la celda de catálisis. El aumento de la tensión aumentó drásticamente el pH (redujo la acidez) del retorno del agua de mar, demostrando que la modulación de la corriente eléctrica, especialmente conjuntamente con la modulación del flujo de agua y GEI, se puede utilizar para controlar la acidez del agua efluente (Figura 4). A partir de la Figura 4 queda claro que el cambio de pH observado en la prueba de campo se correlaciona estrechamente con el cambio de pH observado en condiciones de laboratorio.
- 10 - **Generación de agua potable:** La corriente de agua nominalmente potable tenía una conductividad (salinidad) notablemente menor que la entrada de agua de mar. Se demostró que esto podría modularse a la baja cambiando la tensión aplicado a la celda de catálisis.
- **Generación de H₂:** A pesar de que no entran burbujas de gas en la celda de catálisis, en su interior se generó una cantidad significativa de burbujas de gas que salieron de él. Es casi seguro que estas burbujas son H₂ gas, basándose en la electroquímica que ocurre y consistente con esto, se detectó H₂ en el efluente de agua de mar.
- 15 - Se observó que el consumo de corriente CC de una celda de separación para 100 litros de agua de mar era de 650 vatios/hora
- Se observó que el consumo de corriente CC de la celda de acondicionamiento para 100 litros de agua de mar era de 3,90 vatios/hora
- 20 - Se observó un retorno de agua de mar (descarga de solución acuosa secundaria) de 60 l/h
- Se encontró que el peso promedio aproximado de 1 l de GEI era de 2,067 g
- Alimentación de GEI a 2,7 l/min cada 40 min = 2,7 l x 40 min x 2,067 g = 223,24 g
- Las concentraciones de sodio y cloro en el agua potable producida fueron, en este ejemplo, superiores a la regulación. Como tal, el agua "potable" producida en este experimento se clasificaría como agua salobre, apta para su vertido a un curso de agua, pero no para beber sin mayor refinamiento. Un simple aumento de la corriente aplicada a la celda de separación eliminaría un mayor nivel de iones de sodio y cloruro. Las concentraciones de calcio, magnesio y potasio estaban dentro de los requisitos legales.
- 25 - A 25 amp/h la unidad de procesamiento había absorbido exitosamente 162 l de GEI [223,24 g].
- El pH del agua de mar de retorno efluente aumentó con el incremento de la corriente de la celda de separación.
- 30 - Los compuestos que contienen nitrógeno introducidos en la celda de reacción catódica se redujeron a nitrógeno y oxígeno.

Ejemplo 5

- 35 Las capacidades de secuestro y desalinización de GEI de la unidad de procesamiento se probaron utilizando los gases de combustión de las calderas de Bristol Royal Infirmary.

Los gases de combustión de las calderas de Bristol Royal Infirmary (BRI) se recogieron cerca de la base de la chimenea, se enfriaron a través de un intercambiador de calor/ventiladores y luego se bombearon a la unidad de procesamiento de la invención.

- 40 Bristol Royal Infirmary utilizó columnas de resina de desalinización catiónica y aniónica para producir el agua desionizada necesaria para su sistema de caldera. El eluyente residual de la planta desalinizadora de resina se recogió y se utilizó como fuente de suministro de agua que contiene iones para su uso en las corrientes principal y secundaria (primera y segunda soluciones acuosas). El sistema de desalinización se concentra, el TDS fue como promedio de 3950 mg/l.

Los resultados fueron evaluados por Catalyst Environmental Ltd.

- 50 Parámetros del sistema:

Densidad de corriente CC de la celda de separación	= 78 amp
Tasa de alimentación de agua de mar simulada	= 100 l/h
Entrada de portador de agua de mar simulada	= 60 l/h
Retorno de portador de agua de mar simulada	= 60 l/h
Celda de separación de superficie activa total	= 3330 cm ²
Tasa de alimentación de gases GEI no micronizados en una trayectoria de 1 m de longitud	= 720 l/h
Corriente CC de la celda de acondicionamiento	= 1 amp/h

- 55 La Tabla 6 a continuación resume los resultados obtenidos al probar las concentraciones de ciertos contaminantes en las emisiones de la caldera de Bristol Royal Infirmary, tanto antes (entrada) como después (salida) del paso a través de la unidad de procesamiento.

El objetivo de las pruebas era demostrar los niveles de reducción de las concentraciones de determinados

contaminantes que podía alcanzar la unidad de procesamiento.

Tabla 6: Comparación de concentraciones de emisiones medidas antes (Entrada) y después (Salida)

Parámetro/Tiempo	Entrada de NO _x (g/m ³)	Salida de NO _x (g/m ³)	Reducción	Entrada de CO (mg/m ³)	Salida de CO (mg/m ³)	Reducción
Serie 1 (10:25-1:35)	21,4	1,8	92 %	4,3	1,8	58 %
Serie 2 (11:50-3:10)	20,0	1,7	92 %	2,8	2,7	4 %
Serie 3 (13:50-4:45)	35,2	3,0	91 %	4,3	2,0	53 %
Serie 4 (14:55-6:25)	32,3	3,0	91 %	3,3	2,5	24 %
Promedio	27,2	2,4	91 %	3,7	2,3	39 %
Parámetro/Tiempo	Entrada de CO ₂ (g/m ³)	Salida de CO ₂ (g/m ³)	Reducción	Entrada de SO ₂ (mg/m ³)	Salida de SO ₂ (mg/m ³)	Reducción
Serie 1 (10:25-1:35)	32271	5469	83 %	-	-	-
Serie 2 (11:50-3:10)	189164	19541	90 %	-	-	-
Serie 3 (13:50-4:45)	43255	6793	84 %	8,2	3,4	59 %
Serie 4 (14:55-6:25)	146414	15979	89 %	6,9	3,4	51 %
Promedio	102776	11946	88 %	7,6	3,4	55 %

- 5 Como puede observarse, tanto las concentraciones de NO_x como las de CO₂ fueron menores después de que los gases de combustión pasaran a través de la unidad de procesamiento en un promedio de 91 % y 88 % respectivamente.

También se observó que:

- 10
- el agua vertida tenía un pH de 8,4;
 - burbujas de GEI con una altura de 0,25 a 1,0 cm, se necesitaba una celda de reacción catódica de 2,5 metros de diámetro para lograr un secuestro completo de aproximadamente el 100 % de los GEI no micronizados en la mezcla de gases de combustión y aire que incorporaba aproximadamente de 7 a 10 veces el aire en la caldera Furness;
- 15
- no se observó precipitación en la celda de separación, la celda de reacción catódica o en el agua descargada de la unidad de procesamiento;
 - después de 2 horas de funcionamiento, la tensión de funcionamiento cayó gradualmente de 19 a 14, lo que indica una separación eléctrica saludable y un flujo combinado de GEI;
 - el consumo de corriente en la celda de separación fue de 1092 vatios/hora.
- 20
- el consumo de corriente en la celda de acondicionamiento fue de 3,9 vatios /hora.

REIVINDICACIONES

1. Una unidad de procesamiento que comprende:

- 5 una celda de acondicionamiento (50) para tratar agua que contiene medios orgánicos; una celda de separación electroquímica (20); una celda de reacción catódica (30) en comunicación fluida con la celda de separación; y una celda de reacción anódica (40) en comunicación fluida con la celda de separación; en donde la celda de acondicionamiento comprende:
10 un compartimento catódico (150) que comprende un cátodo; y un compartimento anódico (140) que comprende un ánodo separado del primer compartimento catódico por una membrana selectiva de cationes (180); en donde, durante el uso, el compartimento anódico comprende un ácido, y el compartimento catódico comprende agua, comprendiendo el agua medios orgánicos;
15 en donde la celda de separación (20) está configurada para recibir una primera solución acuosa que contiene iones formada a partir de agua, que primero pasa a través del compartimento catódico de la celda de acondicionamiento; en donde la celda de separación comprende además una membrana selectiva de cationes (70) y aniones (80) dispuesta en las proximidades del cátodo y el ánodo, formando cada uno una pared permeable que abarca la celda de separación, de modo que, durante el uso, sólo el ion al que la membrana es permeable pueda pasar más allá de ese punto dentro de la celda, para asegurar que los productos catódicos y anódicos de la electrólisis no se recombinen y concentrarlos facilitando la transferencia a las celdas de reacción catódica (30) y anódica (40);
20 y en donde, durante el uso, el medio orgánico es materia biológica viva o muerta, caracterizada por que la unidad de procesamiento comprende además medios para aplicar una corriente a través de la celda de acondicionamiento para neutralizar las cargas negativas de la materia biológica utilizando los iones de hidrógeno que migran desde el compartimento anódico al compartimento catódico de la celda de acondicionamiento.
25

2. Una unidad de procesamiento según la reivindicación 1, en donde la fuente es agua de mar.

- 30 3. Una unidad de procesamiento según las reivindicaciones 1 o 2, en donde los iones de la primera solución acuosa se seleccionan de sodio, potasio, hierro, calcio, magnesio, fósforo, cianuro, carbonato, cloruro, sulfato, sulfito, nitrato y nitrito.

4. Un método de procesamiento de agua que comprende las etapas de:

- 35 (a) proporcionar una celda de acondicionamiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,
(b) aplicar una corriente a través de la celda,
(c) neutralizar los medios orgánicos usando cationes que migran del compartimento anódico (140) al compartimento catódico (150), en donde los cationes comprenden iones de hidrógeno,
40 (d) acondicionar una primera solución acuosa que contiene iones,
(e) proporcionar la primera solución acuosa en una celda de separación electroquímica (10), (f) separar los iones en productos catódicos y anódicos mediante electrólisis,
(g) transferir los productos catódicos a la celda de reacción catódica (30) y los productos anódicos a la celda de reacción anódica (40),
45 (h) poner en contacto los productos catódicos de la separación electroquímica de la primera solución acuosa con agua para formar una segunda solución acuosa y sales de los productos catódicos,
(i) poner en contacto los productos anódicos de la separación electroquímica de la primera solución acuosa con agua para formar una tercera solución acuosa,
(j) liberar la primera solución acuosa tratada de la unidad de procesamiento,
50 (k) liberar la segunda solución acuosa y las sales de los productos catódicos de la unidad de procesamiento, y
(l) liberar la tercera solución acuosa de la unidad de procesamiento.

Figura 1

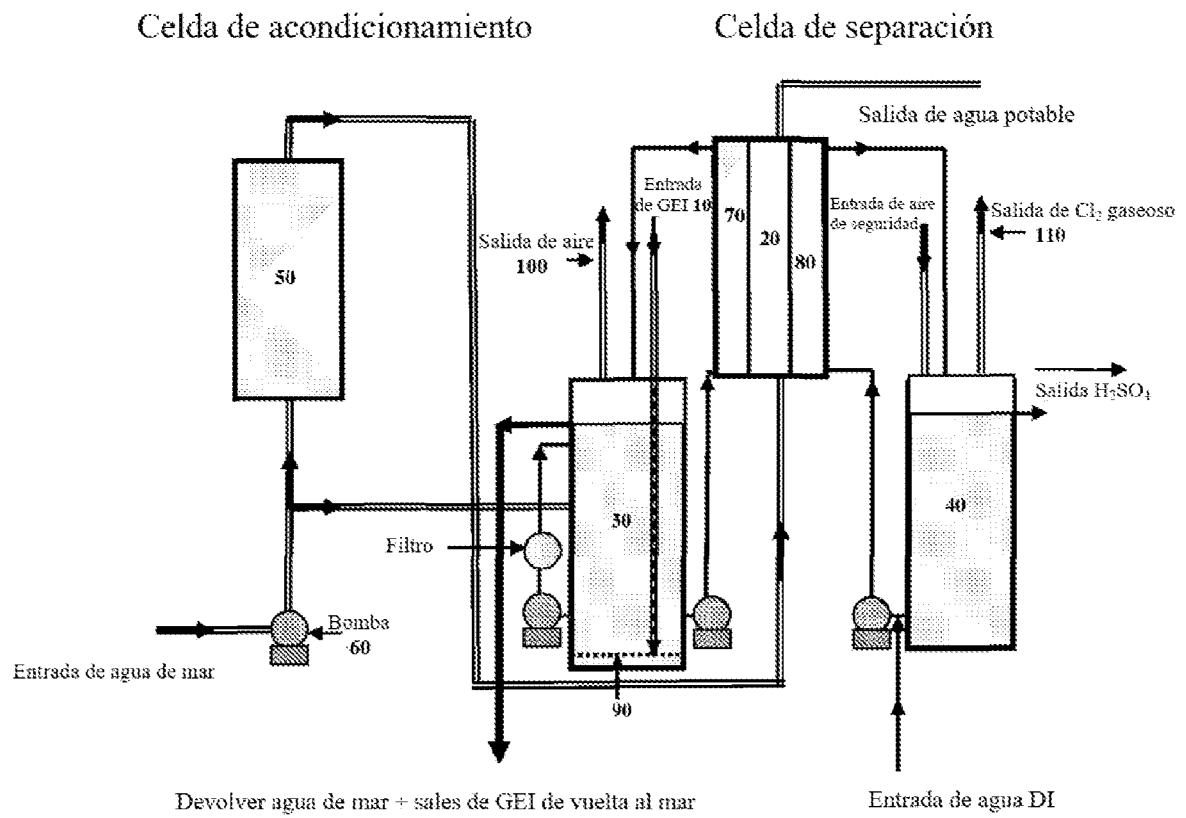


Figura 2

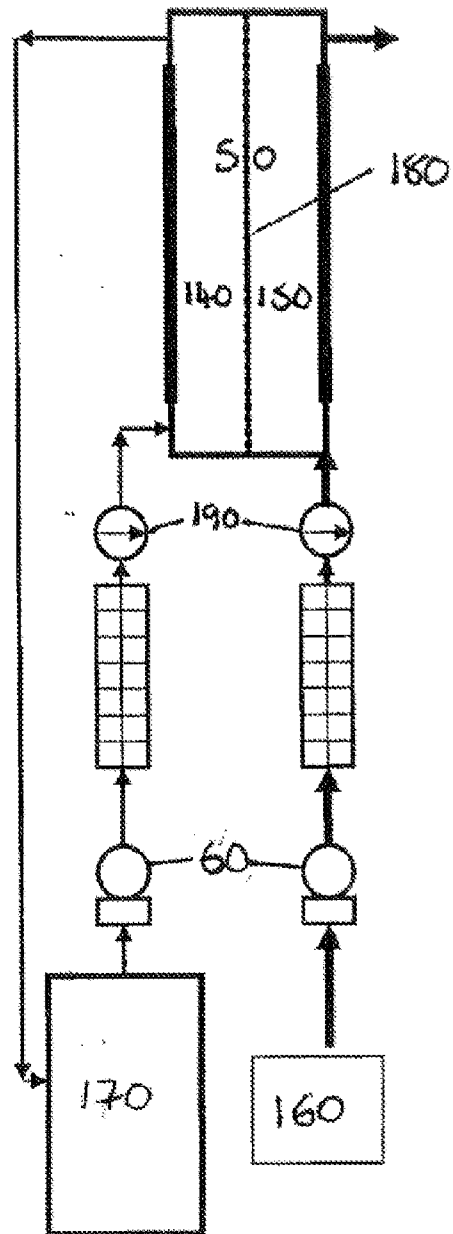


Figura 3

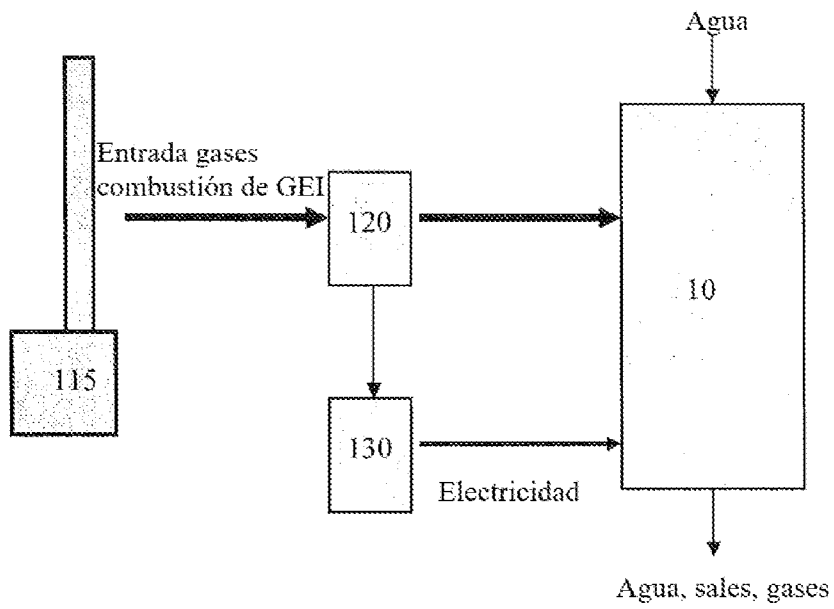


Figura 4

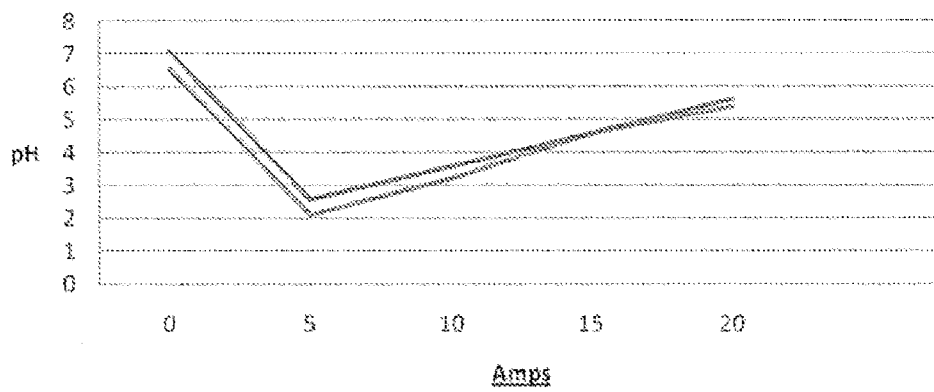


Figura 5

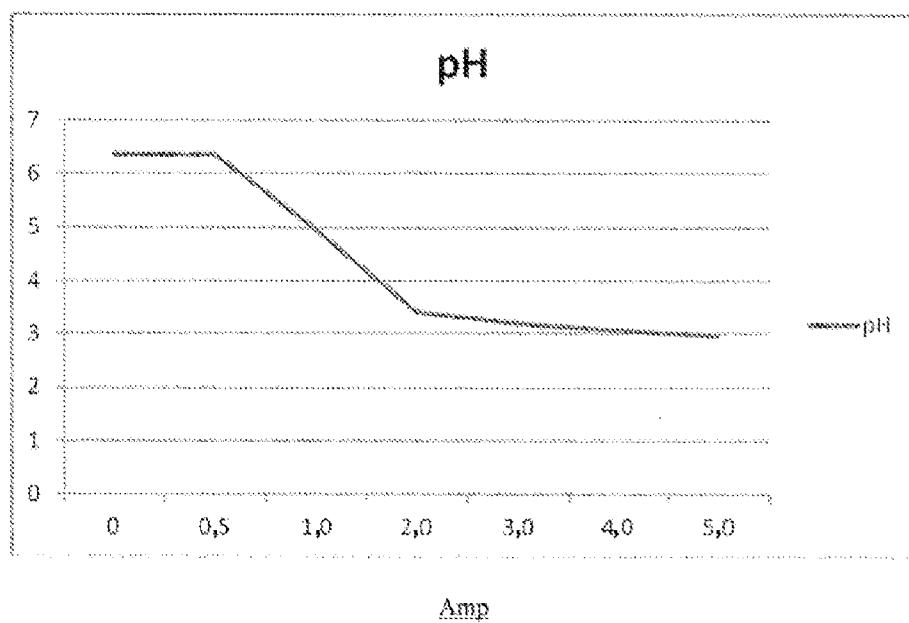


Figura 6

