



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 269 658**

⑤1 Int. Cl.:
C02F 1/44 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **02712236 .5**

⑧6 Fecha de presentación : **26.02.2002**

⑧7 Número de publicación de la solicitud: **1363856**

⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **26.11.2003**

⑤4 Título: **Procedimiento de eliminación de boro en presencia de iones de magnesio.**

③0 Prioridad: **26.02.2001 IL 141642**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

⑦3 Titular/es: **I.D.E. Technologies Ltd.**
Hamatechet Street, P.O. Box 5016
Hasharon Industrial Park
Kadima 60920, IL

⑦2 Inventor/es: **Liberman, Boris y**
Liberman, Igal

⑦4 Agente: **Ungría López, Javier**

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de eliminación de boro en presencia de iones de magnesio.

Esta invención se relaciona con métodos de desalinización del agua y, en particular, con métodos de eliminación de iones boro de agua que contiene sales de magnesio.

La desalinización es un procedimiento de separación usado para reducir el contenido en sales disueltas del agua salobre a un nivel utilizable. El agua de alimentación salobre es impulsada desde el mar o desde fuentes subterráneas (agua salobre). El procedimiento de desalinización la separa en dos corrientes de salida: agua producto de baja salinidad y corriente concentrada muy salobre (salmuera o agua de rechazo). El agua producto del procedimiento de desalinización es generalmente agua con menos de 0,5 g/L o 500 ppm de "TDS" (Total Dissolved Solids - Sólidos Disueltos Totales), que es adecuada para la mayoría de los usos domésticos, industriales y agrícolas. Un subproducto de la desalinización es la salmuera, que es una solución salina concentrada y normalmente se desecha.

Un procedimiento de membrana típico usado para la desalinización es la ósmosis invertida ("RO"). Tal como se muestra esquemáticamente en la Fig. 1, en el procedimiento RO se presuriza el agua de alimentación salobre 10 por una bomba 12 y se alimenta a un recipiente a presión 14. Se puede añadir el agente de pretratamiento 16 para acondicionar el agua de alimentación. Se dispone de membranas RO 18 en el recipiente 14 a través del trayecto de flujo. Las membranas 18 inhiben el paso de sales disueltas permitiendo al mismo tiempo que el agua producto desalinizada (también llamada permeado) 20 pase a su través. El permeado 20 es forzado a fluir a través de la membrana mediante el diferencial de presión creado entre el agua de alimentación presurizada y el agua producto, que está a presión casi atmosférica. Como ninguna membrana es perfecta en su rechazo de sales disueltas, un pequeño porcentaje de sal pasa a través de la membrana y permanece en el agua producto. El resto del agua de alimentación es descargada a través del lado presurizado del recipiente a presión como salmuera 22.

El boro está contenido en el agua de mar en una concentración típica de aproximadamente 4-5 ppm. En una etapa de desalinización RO, su concentración se reduce a 1÷1,5 ppm, que es tolerado por los humanos. Algunos cultivos agrícolas, sin embargo, son alterados con toxicidad por boro a bajos niveles. Por ejemplo, la norma de California para el agua de irrigación es un máximo de 0,75 mg/L (0,75 ppm). En Israel, donde se usa el agua desalinizada en un sistema unificado tanto para agua potable como para irrigación, los requerimientos para el contenido en boro son incluso más rigurosos - 0,2 ppm (0,2 mg/L). Algunas aplicaciones industriales, tales como la fabricación de partes electrónicas, alimentos de especialidad y productos farmacéuticos, requieren también una muy baja concentración de boro en el agua.

Actualmente, dichas normas sólo pueden ser cumplidas mediante el uso de resinas costosas de intercambio de iones. Los sistemas de membranas no han podido funcionar de manera efectiva debido a problemas de incrustaciones o a velocidades insuficientemente altas de rechazo del boro. El método de ósmosis invertida antes descrito permite eliminar sólo

de un 60% a un 80% de iones boro, mientras que los otros iones son eliminados en más de un 99%, normalmente un 99,6%.

Las membranas RO tienen un bajo efecto en la separación de iones boro a pH < 9. Este hecho se debe a algunas peculiaridades en la disociación de varias formas del ácido bórico en el agua de mar. Es sabido que el rechazo de iones boro por membranas de ósmosis invertida aumenta al aumentar el pH del agua de alimentación. Sin embargo, la desalinización del agua de mar por el método RO no es práctica a pH > 9 debido a la cristalización de sales de CaCO₃ y Mg(OH)₂ sobre las membranas RO (incrustación).

El perfeccionamiento del método de membranas RO para eliminar el ion boro de agua de mar desalinizada ha sido abordado por una serie de inventores. JP 11138165 de la técnica anterior sugiere el tratamiento del agua de alimentación con un agente desincrustante antes del procesado RO a pH = 9,2. EE.UU. 5250185 sugiere la eliminación de todos los cationes bivalentes (tales como Mg⁺⁺) del agua de alimentación por tratamiento con un ablandador de agua antes del proceso RO a pH > 9,5. EE.UU. 5925255 sugiere la eliminación de la dureza y de la alcalinidad no hidroxídica del agua de alimentación en una resina de intercambio de cationes ácidos débiles y el procesado RO luego a pH > 10,5.

Se han hecho sugerencias para eliminar los iones boro antes del tratamiento RO. JP 09220564 sugiere la adición de un floculante al agua de alimentación, la formación de un precipitado insoluble que contiene boro y la microfiltración. De forma similar, JP 10225682 sugiere la adición de un coagulante para el mismo fin. JP 10080684 sugiere la adición de fluoruro de sodio a agua de alimentación que contiene boro para formar un complejo, que luego es rechazado por una membrana RO.

Según otras sugerencias, se eliminan los iones boro después de la desalinización RO. JP 11128922 sugiere el tratamiento del permeado que contiene boro en una o dos membranas RO positivamente cargadas. JP 11128923 elimina el ion boro en una serie de membranas RO. JP 10015356, JP 10085743 y JP 11128924 usan diversos tipos de dispositivos de intercambio iónico después de la membrana RO. Sin embargo, este grupo de invenciones no aborda la incrustación de membranas a alto pH.

Aún otras sugerencias tratan con procedimientos con dos o más etapas de RO para la eliminación sucesiva de sales incrustantes e iones boro. JP 59213489 sugiere la adición de un agente clorado al agua de alimentación que contiene boro y un tratamiento RO de primera etapa a través de una membrana resistente al cloro para eliminar sales inorgánicas y orgánicas, sales de Ca y Mg y una parte de boro. El permeado sufre luego una separación de segunda etapa por una membrana permeable que tiene un enlace N-idéntico en la molécula -CONH-. JP 9290275 sugiere la eliminación de cationes polivalentes en un dispositivo RO de primera etapa, la elevación después de la alcalinidad del permeado a un pH ≥ 9 por adición de cal y la eliminación del boro en un dispositivo RO de segunda etapa. JP 8206460 combina una unidad RO de primera etapa que separa iones polivalentes a pH = 6,5, una unidad RO de segunda etapa para la separación del permeado de primera etapa a pH = 9,5 a 11 y una unidad RO de tercera etapa para la separación de la salmuera de segunda etapa, para eliminar el boro del agua salobre

que contiene sales de boro y magnesio. JP 11010146 sugiere una separación RO en dos etapas a pH neutro, donde se recoge el permeado de la primera etapa en dos flujos, un primero del lado de alimentación a alta presión del recipiente a presión y un segundo del lado de descarga de la salmuera. El segundo flujo pasa a través de un RO de segunda etapa y luego se mezcla el permeado de la segunda etapa con el primer flujo.

JP 11267645 describe un método de desalinización RO en dos etapas. Se acidifica el agua de alimentación que contiene boro, se desairea y se pasa a través de un dispositivo RO de primera etapa. Se acondiciona luego el agua a $\text{pH} \geq 9,2$ y se trata en un dispositivo RO de segunda etapa.

Según la presente invención, se facilita un método de eliminación profunda del boro de agua que contiene sales de boro y de magnesio en un procedimiento de separación de ósmosis invertida (RO) de múltiples etapas. El método consiste en: una separación RO de primera etapa a $\text{pH} < 8,2$; una separación RO de segunda etapa sobre el permeado de primera etapa a $\text{pH} > 9$, donde la concentración de salmuera se limita a un grado que evita la incrustación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sobre las superficies de la membrana RO, constituyendo el permeado el agua producto y conteniendo la salmuera iones boro y magnesio; una separación RO de tercera etapa sobre la salmuera de segunda etapa a pH débilmente ácido, donde la masa de los iones magnesio se separan con la salmuera, mientras que la masa de los iones boro quedan retenidos en el permeado, y una separación de cuarta etapa sobre el permeado de tercera etapa a $\text{pH} > 9$, donde la masa de los iones boro se separan con la salmuera y el permeado constituye el agua producto con un bajo contenido en boro.

Una parte del permeado en la primera etapa de separación puede ser recogida de las membranas RO en el lado corriente arriba del recipiente RO (permeado frontal). Esta parte tiene una menor concentración de boro que el resto del permeado y puede ser usada para obtener agua producto final mezclando con el agua producto de la segunda y cuarta etapa. La recogida del permeado frontal proporciona una forma efectiva de mantener la concentración de boro en el agua producto final a un nivel predeterminado bajo una temperatura variable del agua de alimentación salobre entrante: la velocidad de recogida se reduce a una mayor temperatura del agua de alimentación.

El método propuesto de desalinización y eliminación de boro en múltiples etapas proporciona los siguientes beneficios:

- alto rendimiento de producto, aproximadamente un 98% del flujo de agua de alimentación de la segunda etapa;
- bajo consumo de energía específica, ya que casi toda el agua entrante pasa las etapas de eliminación del boro y se transforma en agua producto, con menos de un 2% rechazado;
- bajo consumo de agentes químicos, ya que la acidificación y la eliminación del CO_2 del agua de alimentación de la primera etapa pueden ser omitidas, en la medida en que la segunda etapa opere a baja concentración de salmuera y no se produzca la incrustación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 ;
- baja inversión de capital cuando se requie-

ren tanto un bajo contenido en boro como un bajo contenido en TDS en el agua producto, y

- flexibilidad y fácil ajuste a los cambios en la temperatura del agua de alimentación.

Para entender la invención y para ver cómo puede ser llevada a cabo en la práctica, se describirá ahora una realización por medio únicamente de un ejemplo no limitativo, en relación a los dibujos adjuntos, en los cuales:

La Fig. 1 es un diagrama esquemático de un recipiente a presión de ósmosis invertida típico.

La Fig. 2 es un diagrama esquemático de una planta de desalinización en múltiples etapas para la eliminación del boro según el método de la presente invención.

En la Fig. 2 se ilustra un método de la presente invención utilizado en una planta de desalinización de agua de mar en cuatro etapas. Se presuriza el agua de alimentación 30, tomada del mar, mediante una bomba de alta presión 32 y se alimenta al recipiente a presión de la primera etapa 34 para la separación por ósmosis invertida en el permeado 36 y la salmuera 38. La desalinización de la primera etapa es realizada de la forma estándar a $\text{pH} < 8,2$. Sin embargo, se pueden omitir la acidificación del agua de alimentación y la eliminación del CO_2 antes de la primera etapa, ya que la segunda etapa opera con baja concentración de salmuera, como se explicará más adelante.

El agua desalinizada obtenida como permeado de la primera etapa 36 contiene aproximadamente 1-1,5 ppm de iones boro y una cierta cantidad de iones Mg^{++} . El resto de iones contenidos en el permeado de la primera etapa juegan un papel menos significativo en el proceso y no se dará una mayor discusión de ellos. La presencia de iones magnesio no permite conseguir, en una etapa de desalinización, un alto pH > 9 y una alta concentración de salmuera, ya que esas condiciones conducen a una cristalización intensiva de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sobre la superficie de la membrana.

Según la presente invención, en el recipiente de presión de la segunda etapa 40, se lleva a cabo la desalinización a $\text{pH} > 9$, pero la salmuera 42 se concentra en un grado inferior al nivel de saturación, evitando así la incrustación (cristalización) de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sobre la superficie de las membranas. La concentración de salmuera en esta etapa no supera el 70-85%. Se puede conseguir el mayor pH en la segunda etapa añadiendo sosa 44 al agua de alimentación 46 o por cualquier otro medio. El permeado de la segunda etapa 48 tiene una baja concentración de iones boro y constituye el agua producto.

La segunda etapa de desalinización puede ser definida como una etapa de alto pH y baja concentración de salmuera. La salmuera 42 descargada de la segunda etapa es aproximadamente un 15-30% del volumen de agua de mar originalmente desalinizada. Tiene una alta concentración de iones boro y magnesio.

Según la presente invención, la salmuera de la segunda etapa 42 es procesada en el recipiente a presión RO de la tercera etapa 50 a bajos valores de pH. Con este fin, antes de la tercera etapa se añade ácido 52 al agua de alimentación 54 para reducir su pH a aproximadamente 6. Debido al bajo valor de pH, los cationes Mg^{++} no pueden causar la cristalización de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sobre la superficie de las membranas incluso a una concentración muy alta y se rechazan con la sal-

muera de la tercera etapa 56. Por la misma razón de bajo pH, los iones boro son sólo débilmente rechazados y permanecen con el permeado de la tercera etapa 58. En consecuencia, la tercera etapa de desalinización puede ser definida como una etapa de bajo pH y alta concentración de salmuera.

El permeado de la tercera etapa 58 retiene una alta concentración de iones boro y no puede ser usado como agua producto. Sin embargo, no contiene cationes magnesio. Esta combinación de iones boro concentrados y ausencia de cationes magnesio permite llevar a cabo una mayor desalinización a altos valores de pH > 9. Se trata el permeado 58 con sosa 62 para elevar su pH y se suministra como agua de alimentación 64 al recipiente a presión RO de la cuarta etapa 66. En la cuarta etapa, se obtiene un alto rendimiento de agua producto 70. Como el permeado 58 de la tercera etapa tiene un TDS muy bajo, la salmuera de la cuarta etapa tiene un contenido en TDS relativamente bajo y puede ser usada para las necesidades internas de la planta de desalinización, tal como el lavado y la limpieza de las membranas. La cuarta etapa de desalinización puede ser definida como una etapa de alto pH y alto rendimiento.

El permeado de la cuarta etapa 70 tiene una baja concentración de iones boro y constituye un producto de salida. Puede ser mezclado con el permeado de la segunda etapa 48 para obtener agua producto final 72 con la concentración salina especificada.

La temperatura del agua de mar entrante afecta al grado de rechazo del boro en las membranas RO y a la concentración de saturación a la cual el $Mg(OH)_2$ empieza a formar incrustación sobre las membranas RO. El esquema de eliminación del boro según la presente invención proporciona ventajosamente un método

flexible para mantener una concentración de boro especificada en el producto de salida con un consumo mínimo de energía. Según este método, se recoge una parte del permeado de la primera etapa 36 del lado de alimentación a alta presión del recipiente RO 34. Éste es el así llamado permeado frontal 74, que contiene una concentración aproximadamente 3 veces menor de boro que el permeado restante 36. Esta concentración es aún mayor que la concentración deseada en el producto de salida, pero el permeado frontal 74, cuando se mezcla con el permeado de la segunda etapa 48 y el permeado de la cuarta etapa 70, puede proporcionar la concentración de boro especificada en el agua producto final 72. El mantenimiento de la concentración de boro es realizado regulando el flujo de permeado frontal 74. A elevada temperatura, el flujo de permeado frontal se reduce, mientras que a baja temperatura el flujo aumenta.

Las peculiaridades del diseño de la segunda, tercera y cuarta etapas de desalinización residen en la elección de materiales resistentes a altos o bajos valores de pH. Los componentes de la segunda y cuarta etapas, tales como tuberías de alta presión, sellos, membranas y válvulas, soportan un pH > 9 sin corrosión, mientras que los elementos de la tercera etapa deben soportar un pH < 6.

Aunque se ha presentado una descripción de una realización específica del método de la presente invención, se contempla que se podrían hacer diversos cambios sin desviarse del alcance de la invención. Por ejemplo, se pueden introducir etapas de tratamiento para otros fines antes, después o entre las etapas RO mostradas. El método puede ser usado para la purificación de aguas salobres o de otra agua contaminada con boro.

REIVINDICACIONES

1. Un método de eliminación del boro de agua salobre (30) que contiene sales de boro y magnesio, que incluye un procedimiento de separación por ósmosis invertida (RO) de múltiples etapas que da agua producto (72), siendo llevada a cabo cada etapa de dicho procedimiento en un recipiente presurizado con membranas RO que separan el agua de alimentación salobre entrante en permeado con baja concentración salina y salmuera con alta concentración salina, cuyo método consiste en al menos las siguientes etapas:

- una separación RO de primera etapa (34) a pH < 8,2,

- una separación RO de segunda etapa (40) sobre al menos parte del permeado de la primera etapa (36) y

- una separación RO de tercera etapa (50) sobre la salmuera de la segunda etapa (42), y donde

la separación de la segunda etapa (40) es llevada a cabo a pH > 9 y la concentración de salmuera se limita a un grado que evita la incrustación de $Mg(OH)_2$ sobre las superficies de las membranas RO, constituyendo el permeado (48) agua producto y conteniendo la salmuera (42) iones boro y magnesio;

la separación de la tercera etapa (50) es llevada a cabo a pH débilmente ácido, mediante lo cual la masa de dichos iones magnesio se separan con la salmuera (56), mientras que la masa de dichos iones boro quedan retenidos en el permeado (58);

incluyendo además el método una cuarta etapa de separación (66) sobre el permeado de la tercera etapa (58), donde la masa de dichos iones boro se separan de dicho permeado de tercera etapa (58) y el permea-

do (70) de la cuarta etapa (66) constituye agua producto con bajo contenido en boro.

2. El método de la Reivindicación 1, donde se obtiene el agua producto final (72) con una baja concentración predeterminada de boro mezclando dicha agua producto (48) de la segunda etapa (40) con dicha agua producto (70) de la cuarta etapa (66).

3. El método de la Reivindicación 1, donde una parte del permeado (74) en dicha primera etapa de separación RO (34) es usada para obtener agua producto final (72) mezclando con dicha agua producto (48) de la segunda etapa (40) y/o dicha agua producto (70) de la cuarta etapa (66), recogándose dicha parte del permeado (74) de membranas en el lado corriente arriba del recipiente RO (permeado frontal) y teniendo una concentración menor de boro que el resto del permeado (36).

4. El método de la Reivindicación 3, donde la concentración de boro en el agua producto final (72) se mantiene a un nivel predeterminado regulando la recogida de dicho permeado frontal (74) con dependencia de la temperatura del agua de alimentación salobre entrante, reduciendo la velocidad de dicha recogida a mayor temperatura del agua de alimentación.

5. El método de la Reivindicación 1, donde dicha separación de cuarta etapa (66) es llevada a cabo en un recipiente presurizado con membranas RO a pH > 9.

6. El método de la Reivindicación 1, donde dicha agua salobre contiene también sales de calcio; en dicha separación de segunda etapa (40), la concentración de salmuera se limita a un grado que evita también la incrustación de $CaCO_3$ sobre las superficies de las membranas RO.

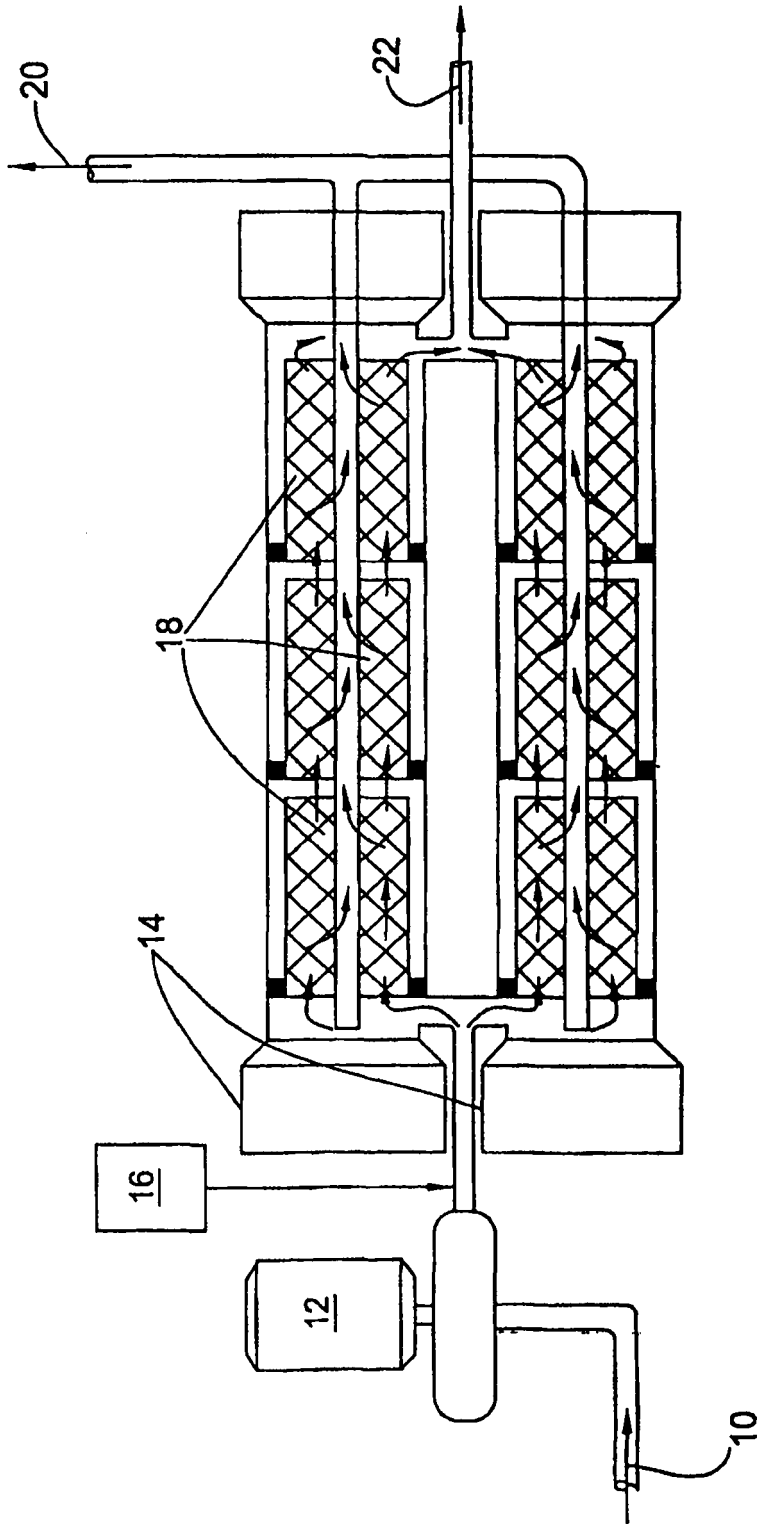


FIG. 1

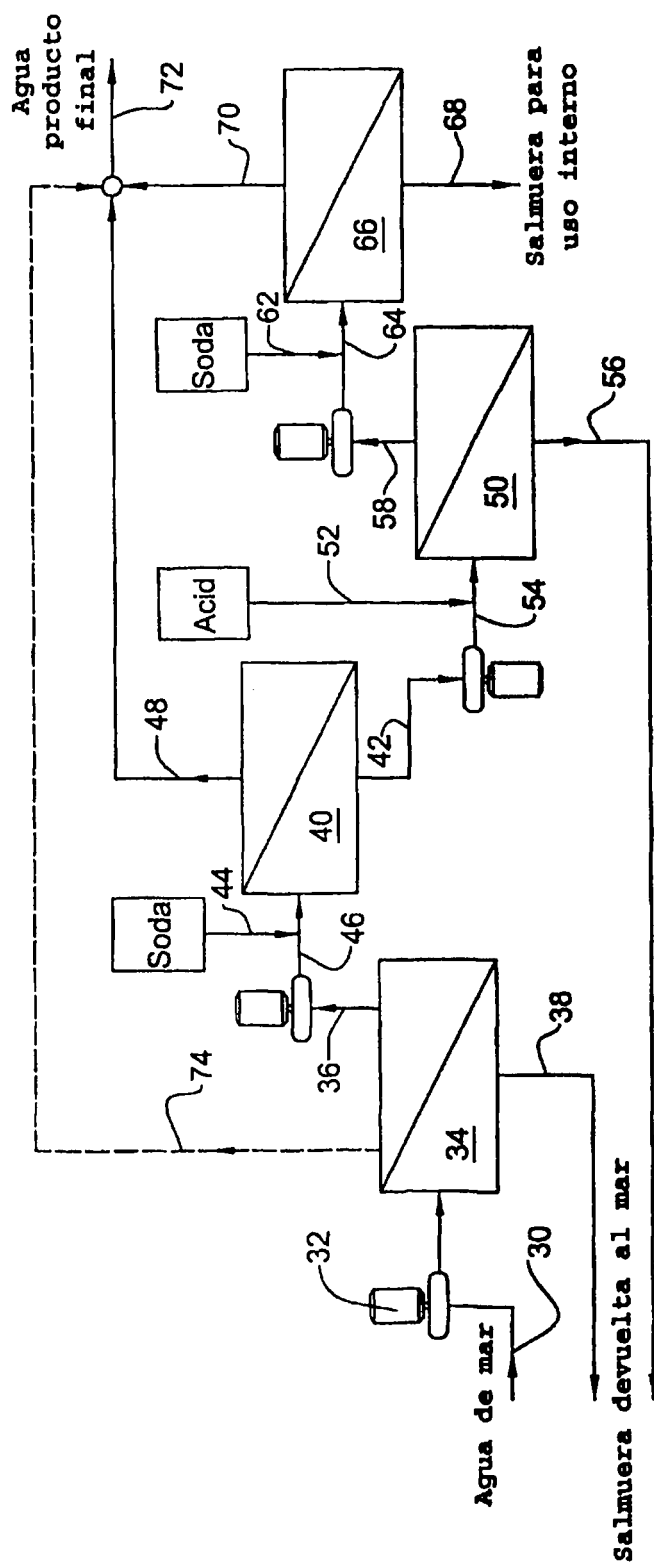


FIG. 2