



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 443**

51 Int. Cl.:
C02F 1/42 (2006.01)
C02F 1/461 (2006.01)
B01J 41/00 (2006.01)
B01J 49/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02700973 .7**
86 Fecha de presentación : **01.03.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1480913**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **01.12.2004**

54 Título: **Eliminación de nitrato.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

73 Titular/es: **VATTENFALL AB.**
S-162 87 Stockholm, SE

72 Inventor/es: **Yan, Jinying;**
Velin, Anna y
Warlin, Anders

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 266 443 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

Eliminación de nitrato.

5 **Campo técnico de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la retirada y destrucción de nitrato disuelto de agua que contiene el mismo. De manera más específica, se refiere a un procedimiento integrado con intercambio iónico selectivo al nitrato, destrucción electroquímica del nitrato, y reutilización del regenerante gastado.

10 **Antecedentes de la técnica**

Durante las últimas décadas, la contaminación por nitrato en las fuentes de agua bruta ha estado aumentando, debido al uso intensivo de fertilizantes nitrogenados, a cambios en los patrones de uso de la tierra (de pastos a cultivos), y a la contaminación de aguas residuales y efluentes industriales. Se ha encontrado que los niveles de nitrato han estado aumentando en los suministros de agua potable de la Comunidad Económica Europea, los Estados Unidos, Canadá, África, Oriente Medio, Australia y Nueva Zelanda (Kappor y Viraraghavan, 1997). Dado que un aumento en la ingesta de nitrato puede estar relacionado con varios peligros para la salud, causando metahemoglobinemia o riesgos de cáncer debido a nitrosaminas o nitrosamidas, se han establecido límites para regular los niveles máximos de nitrato en el agua potable. En Europa, una Directiva de la CEE sobre la calidad del agua potable para el consumo humano especifica una concentración máxima admisible de 50 mg de NO_3^-/l , pero se recomienda un nivel guía de 25 mg de NO_3^-/l (Comunidad Europea, 1980). La Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (US EPA) establece un nivel máximo de contaminante (NMC) de 10 mg de NO_3^-/l , que corresponde a 44 mg de NO_3^-/l (Pontius, 1993). El Departamento de Salud y Bienestar de Canadá ha establecido una concentración máxima aceptable (CMA) de 10 mg de NO_3^-/l y del nitrito de 3,2 mg/l cuando se midan por separado los nitratos y los nitritos en el agua potable (Health and Welfare, Canadá, 1993).

Se pueden usar varias tecnologías para la retirada de nitrato de las aguas. Las tecnologías químicas incluyen el intercambio iónico y la desnitrificación catalítica. Las tecnologías de membrana implican la ósmosis inversa, la nanofiltración, la electrodiálisis y la electrodesionización. También se ha aplicado la desnitrificación biológica. Cuando se comparan las diversas tecnologías en términos de eficacia, facilidad de operación, fiabilidad, coste y adecuación a la regulación medioambiental, se encuentra que el intercambio iónico es una tecnología altamente competitiva, y se usa en aplicaciones comerciales a gran escala, especialmente para el tratamiento del agua potable.

La tecnología convencional de intercambio iónico implica un procedimiento en el que el nitrato contenido en el agua es intercambiado con otro anión que ya está adsorbido en la resina fuertemente básica de intercambio iónico. Los iones competidores presentes en el agua también toman parte en este intercambio y son adsorbidos en la resina. Esta condición disminuye la eficacia de la retirada de nitrato de aguas contaminadas con, p.ej., sulfato.

Después de un periodo de operación, la capacidad de intercambio de la resina se agota. La resina agotada es regenerada entonces con un producto químico de regeneración. Durante el ciclo de regeneración, el nitrato es liberado de la resina y se produce una corriente de desecho junto con el producto químico de regeneración. El nitrato puede ser reducido a nitrógeno, pero la corriente de desecho que contiene el producto químico de regeneración todavía permanece. La eliminación de la corriente de desecho puede conducir a un significativo coste de eliminación de desechos o a complicaciones regulatorias, así como a la pérdida del producto químico de regeneración. La eliminación de la disolución de desecho es un gran desafío para la aplicación de la tecnología de intercambio iónico. Se han hecho intentos de reciclar la solución regeneradora, pero han fracasado porque los aniones competitivos se acumulan en el regenerante gastado y la eficacia de regeneración no se mantiene.

La solicitud de patente europea 291.330 describe un procedimiento para el tratamiento de aguas subterráneas que contienen nitrato, que comprende las etapas de poner en contacto el agua con una resina de intercambio iónico, regenerar la resina de intercambio iónico agotada con un regenerante, y reconstituir el regenerante gastado sometándolo a electrólisis. En este procedimiento, sin embargo, puede desprenderse de manera indeseable gas cloro. Además, se formará hipoclorito de sodio, que destruirá la resina de intercambio iónico.

La patente británica 1.432.020 describe un procedimiento para la recuperación de disoluciones regeneradoras gastadas para su reutilización en un sistema de intercambio iónico. Este es un procedimiento extenso que se dirige a la recuperación de los diferentes componentes de las disoluciones regeneradoras gastadas por precipitación y electrodiálisis.

60 **Sumario de la invención**

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento integrado que permita una retirada y destrucción eficaz del nitrato de aguas contaminadas con otros aniones.

Un segundo objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento tal donde se pueda reutilizar de manera continua la disolución regenerante gastada.

ES 2 266 443 T3

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento tal que no dé lugar a ninguna corriente de desecho.

5 Aún otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento tal donde los aniones competidores no se acumulen en el regenerante reutilizado.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento tal donde la eficacia de regeneración se mantenga.

10 Otros objetos de la invención deben ser evidentes para una persona experta en la técnica cuando lea la descripción más detallada de la invención que se presenta más adelante.

Estos objetos se consiguen mediante un procedimiento para la retirada y destrucción de nitrato disuelto de agua que contiene el mismo, que comprende

- 15
- una etapa de retirada en la forma de una operación de intercambio aniónico, donde el nitrato se elimina de dicha agua en la forma de una disolución suya más concentrada, siendo dicha operación de intercambio aniónico selectiva al nitrato;

20

 - una etapa de destrucción, donde dicha disolución de nitrato más concentrada se somete a una operación de electrólisis para la destrucción del nitrato por reducción electroquímica suya;

25

 - una etapa de acondicionamiento, donde la disolución que resulta de la etapa de destrucción se ajusta a una relación en equivalentes de cloruro a sulfato mayor que aproximadamente 6 por la adición de iones cloruro, con el fin de permitir el uso de dicha disolución como regenerante en la operación de intercambio aniónico, a la vez de mantener una capacidad operativa de dicha operación de intercambio aniónico, que sustancialmente no cambia de una operación de intercambio aniónico a otra; y

30

 - una etapa de reciclado, donde la disolución que resulta de la etapa de acondicionamiento se usa como regenerante en la operación de intercambio aniónico.

El uso de una etapa de retirada con una operación de intercambio iónico selectiva al nitrato hace posible retirar los iones nitrato también de aguas contaminadas con aniones competidores, sin disminuir sustancialmente la eficacia de la retirada.

35 La etapa de destrucción con una operación de electrólisis, donde el nitrato se reduce a nitrógeno, asegura la destrucción eficaz del nitrato.

40 La etapa de acondicionamiento hace posible mantener la eficacia regenerativa del regenerante reciclado mediante una concentración de cloruro suficientemente alta para desplazar los iones nitrato de la resina de intercambio iónico, y de este modo mantener la capacidad operativa de la operación de intercambio iónico.

45 El hecho de que se adsorbe una cantidad mínima de aniones competidores en la resina de intercambio iónico, combinado con una regeneración eficaz de la resina, significa que se acumulan menos aniones competidores en el regenerante gastado.

La etapa de reciclado completa el procedimiento, y permite un procedimiento integrado, con una completa reutilización del regenerante gastado y sin corrientes de desecho.

50 Para la operación sostenible de un sistema de intercambio iónico con un reciclado continuo del regenerante gastado, se deben considerar simultáneamente tres aspectos:

- el nitrato contenido en el regenerante gastado debe ser destruido tanto como sea posible

55

- la acumulación de aniones competitivos en el regenerante gastado debe ser interrumpida de alguna manera, y
- se debe mantener una alta eficacia de regeneración para el lecho de intercambio iónico según cambia la concentración de la disolución de regeneración con los ciclos de regeneración continuados.

60

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo para una configuración típica del sistema para realizar el procedimiento de la presente invención.

65 Las Figuras 2 y 3 muestran los resultados del Ejemplo 2 de más adelante.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas de la invención

El procedimiento integrado comprende cuatro etapas: retirada selectiva del nitrato del agua por intercambio iónico, destrucción electroquímica del nitrato en el regenerante gastado, acondicionamiento del regenerante gastado, y reciclado del regenerante acondicionado. Según la invención, se recicla preferiblemente todo, pero al menos la mayor parte, del regenerante gastado.

Los puntos clave del procedimiento son mantener los balances de masa para los aniones acumulados en una sucesión de ciclos de proceso repetidos, y mantener las eficacias de regeneración y operación en todos y cada uno de los ciclos repetidos. Cuando está presente sulfato, el balance de masas para el sulfato se consigue mediante una acumulación en estado de equilibrio en el regenerante gastado.

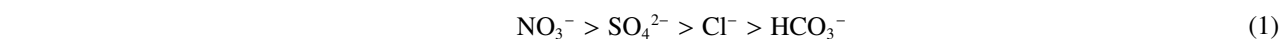
El estado de equilibrio es un fenómeno dinámico relacionado con la reutilización del regenerante gastado en múltiples ciclos de operación y regeneración. Depende de las propiedades de la resina de intercambio iónico, la concentración de aniones en el agua bruta, y las condiciones de operación y regeneración. Si la retirada de nitrato puede ser realizada bajo tales condiciones de estado de equilibrio, se puede establecer un procedimiento continuo para múltiples ciclos de operación y regeneración sin la descarga del regenerante gastado.

Las eficacias de operación y regeneración se mantienen de dos maneras. En la regeneración, el nitrato adsorbido en un ciclo de operación debe ser reemplazado por el regenerante tanto como sea posible. Aunque teóricamente se puede usar tanto el cloruro como el sulfato como regenerantes para una resina aniónica para desplazar al nitrato, una alta concentración de sulfato en una solución de regeneración da una influencia negativa en la eficacia de regeneración. En la operación, la retirada del nitrato se consigue principalmente por desplazamiento selectivo usando resinas de intercambio aniónico selectivas al nitrato.

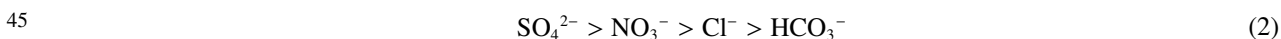
Retirada selectiva del nitrato por intercambio iónico

En la primera etapa del procedimiento, el nitrato es retirado del agua por una resina selectiva de intercambio aniónico. Una resina selectiva al nitrato tiene una afinidad más alta por el nitrato que por los otros aniones principales presentes en el agua. Los fines de usar una resina selectiva al nitrato son incrementar la capacidad operativa de la operación de intercambio iónico cuando la relación de los aniones competidores, p.ej., sulfato, al nitrato es alta en el agua; reducir la adsorción de otros aniones en la resina de intercambio iónico; y disminuir la acumulación de otros aniones en la disolución de regeneración.

Se ha ensayado el intercambio iónico de dos resinas comerciales de intercambio aniónico selectivas al nitrato (IMAC HP555 de Rohm & Haas y A520E de Purolite) en sus formas de cloruro. Las afinidades relativas de estos tipos de resinas por los aniones presentes en el agua son:



Las afinidades relativas de una resina normal de intercambio aniónico de base fuerte por estos aniones son usualmente como sigue:



Como las resinas selectivas tienen una afinidad más alta por el nitrato comparado con otros aniones principales presentes en las aguas naturales, la adsorción de otros aniones llega a ser mucho menor que en las resinas de intercambio aniónico normales. Cuanto más alta es la afinidad de una resina por el nitrato, mayor capacidad de retirada de nitrato tiene la resina.

Cuando la capacidad de retirada de nitrato del lecho de resina se agota en un ciclo de operación, los aniones adsorbidos junto con el nitrato en el ciclo de operación son reemplazados por cloruro. Durante un ciclo de regeneración, se lleva a cabo una regeneración concurrente para recuperar la capacidad.

Aunque es imposible separar totalmente el nitrato de otros aniones en el ciclo de operación de intercambio iónico, el desplazamiento selectivo, usando la resina selectiva al nitrato, hace que la adsorción de otros aniones sea limitada.

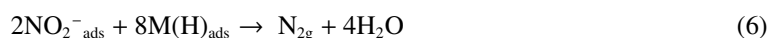
El carbonato, el cloruro y el sulfato son los aniones principales en la mayoría de las aguas naturales. Dado que se usa una resina selectiva al nitrato para el sistema de intercambio iónico y se usa cloruro sódico como regenerante, el sulfato es el principal implicado en la acumulación de aniones en el regenerante gastado, según las afinidades relativas de la resina para estos aniones (ecuación 1).

ES 2 266 443 T3

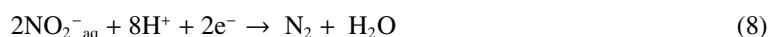
Destrucción electroquímica del nitrato

La reducción del nitrato puede ser realizada por cualquier método electroquímico adecuado para ese propósito, pero preferiblemente se lleva a cabo en una célula electroquímica de dos compartimentos equipada con membranas de intercambio catiónico. Hay un amplio intervalo de membranas de intercambio catiónico disponibles comercialmente adecuadas para incorporar en la célula y ser usadas en el procedimiento. Como cátodo, han resultado especialmente eficaces los electrodos de grafito, platino, titanio platinizado, plomo, níquel, malla de níquel, cobre o malla de cobre.

La reducción del nitrato en el cátodo se puede describir como sigue:



La hidrogenación catalítica podría ser una parte de la reducción del nitrito y/o nitrato adsorbidos en cátodos de níquel, grafito o platino. En cátodos de plomo y cobre la electronación/protonación son las principales reacciones de la reducción del nitrato



Las principales reacciones secundarias son el desprendimiento de hidrógeno



y la reducción del nitrito a amoníaco



El anolito contiene ácido sulfúrico. En el compartimento anódico, la reacción principal es la electrolisis del agua, el desprendimiento de oxígeno y la generación de protones:



Los protones generados durante la oxidación del agua son transferidos al compartimento catódico.

Los papeles principales de la membrana de intercambio catiónico son impedir la reoxidación de los productos intermedios y de los productos del proceso de reducción del nitrato, transferir los protones generados en el ánodo desde el compartimento anódico hasta el compartimento catódico, y evitar el desprendimiento de cloro en el ánodo, que conduciría a la presencia de cloro activo o a la producción de hipoclorito (ClO^-) o clorato (ClO_3^-). Estas especies oxidantes pueden causar un serio daño a la resina de intercambio aniónico.

Acondicionamiento del regenerante gastado

Además de la acumulación interrumpida de aniones competidores en el regenerante gastado, se requiere una alta eficacia de regeneración a tales concentraciones de estado de equilibrio, con el fin de tener un bajo contenido de nitrato residual en el agua tratada durante los sucesivos ciclos de operación. Se mantiene una alta eficacia de regeneración, ya que, por ejemplo, la concentración de sulfato en el regenerante gastado se incrementa durante los ciclos de reutilización hasta que se alcanza un estado de equilibrio. Se ha encontrado que la eficacia de regeneración disminuye mientras la concentración de sulfato es relativamente más alta y la concentración de cloruro es relativamente más baja. Sin embargo, la influencia negativa del sulfato en la regeneración puede ser reducida cuando se mantiene una concentración relativamente más alta de cloruro y/o una relación relativamente más alta de cloruro a sulfato en la solución de regeneración gastada. Una concentración de NaCl más alta que aproximadamente 9% en peso (correspondiente a una concentración de cloruro más alta que aproximadamente 5% en peso) y/o una relación en equivalentes de cloruro

ES 2 266 443 T3

a sulfato más alta que aproximadamente 6 en la solución de regeneración gastada es esencial para mantener una alta eficacia de regeneración.

Además, se debe considerar también un nivel de regeneración adecuado. El nivel de regeneración se define como el peso de regenerante usado para regenerar un cierto volumen de resina de intercambio iónico. El nivel de regeneración absoluto incluye el regenerante añadido en la etapa de acondicionamiento y el regenerante reutilizado desde el último ciclo. El nivel de regeneración absoluto no afecta mucho a la economía del procedimiento, porque el nivel de regeneración real (sólo dando cuenta del regenerante añadido en el acondicionamiento) es mucho más bajo que el nivel de regeneración absoluto. Sin embargo, el nivel de regeneración afecta a la capacidad operativa y a la calidad del agua tratada en el siguiente ciclo. Se recomienda un nivel de regeneración absoluto mayor que aproximadamente 350 g de NaCl/l de resina para mantener una alta eficacia de regeneración.

Además, se debe usar agua desionizada o ablandada para el acondicionamiento del regenerante y el aclarado de la resina regenerada, para impedir la precipitación de sulfato de calcio y/o sulfato de magnesio.

Reciclado del regenerante acondicionado

Después de la destrucción del nitrato y del acondicionamiento, el regenerante gastado es reutilizado para la regeneración de la operación de intercambio aniónico durante otro ciclo del proceso. Por tanto, se proporciona un procedimiento que no da lugar a ninguna corriente de desecho.

La Figura 1 muestra de manera esquemática una realización de un aparato para realizar el procedimiento acorde con la invención. El aparato mostrado en la figura incluye los siguientes elementos: una columna 1 de intercambio iónico, un tanque 2 de regenerante, un tanque 3 de regenerante gastado, una célula 4 electroquímica, y un tanque 5 de anolito.

Dicho aparato funciona de la siguiente manera: el agua contaminada con nitrato pasa a través de la columna 1 de intercambio iónico, cargada con iones cloruro, donde los iones nitrato presentes en dicha agua son adsorbidos en la resina de intercambio aniónico selectiva al nitrato y son reemplazados por los iones cloruro. Cuando la columna 1 de intercambio iónico se agota, es regenerada con una disolución de cloruro sódico del tanque 2 de regenerante. El nitrato es retirado y reemplazado por iones cloruro.

La disolución regenerante gastada, que contiene nitrato, es recogida en el tanque 3 de regenerante gastado. El regenerante gastado del tanque 3 de regenerante gastado y el anolito del tanque 5 de anolito se hacen circular a través de la célula 4 electroquímica, donde el nitrato es reducido a gas nítrógeno.

El regenerante gastado es transferido después al tanque 2 de regenerante, donde es acondicionado por adición de cloruro sódico.

El regenerante acondicionado en el tanque 2 de regenerante es reutilizado para la regeneración de la columna 1 de intercambio iónico en otro ciclo del proceso.

En otra realización, el aparato comprende múltiples columnas de intercambio iónico para permitir el uso de una columna para la retirada del nitrato cuando otra está siendo regenerada.

Ejemplos

Se demuestra un procedimiento de retirada de nitrato en los siguientes ejemplos. El procedimiento es un procedimiento integrado con retirada de nitrato por intercambio iónico selectivo al nitrato, destrucción del nitrato en el regenerante gastado en una célula electroquímica, y la reutilización total del regenerante impidiendo la acumulación de sulfato y acondicionando la concentración de cloruro sódico en la disolución de regeneración gastada.

Se usó como agua bruta un agua residual sintética que contenía 100 mg/l de nitrato, 500 mg/l de sulfato y 160 mg/l de cloruro. La concentración del agua sintética representaba una situación relativamente severa comparado con las aguas naturales, especialmente en la relación del nitrato al sulfato. Durante la operación, el agua sintética fue tratada haciéndola pasar a través de una columna de intercambio iónico (\varnothing 29 mm) con 20 g de resina selectiva al nitrato (IMAC HP555 ó A520E). El caudal de operación fue usualmente 20-25 volúmenes de lecho/h (VL/h).

La concentración de nitrato en el efluente fue controlada para que fuera menor que 40 mg de NO_3^-/l , lo que se tomó como el punto final de un ciclo de operación. Cuando la concentración de nitrato en el efluente alcanzó 40 mg de NO_3^-/l , el ciclo de operación se detuvo, se empezó entonces un ciclo de regeneración usando una disolución de NaCl. Mientras tanto, el regenerante gastado fue recogido para su electrolisis, acondicionamiento y reutilización en el siguiente ciclo de regeneración.

Todos los experimentos se llevaron a cabo con células ElectroMP y ElectroSyn, disponibles comercialmente, equipadas con membranas de intercambio catiónico de tipo Nafion 324 ó Nafion 350. Hay un amplio intervalo de membranas de intercambio catiónico, disponibles comercialmente, adecuadas para incorporar en la célula y ser usadas en

ES 2 266 443 T3

el procedimiento. La célula ElectroMP tiene un área superficial geométrica mínima de 100 cm². El área superficial mínima en la célula Electrosyn es 400 cm² para cada electrodo. Se incorporaron estructuras de PVDF (poli(difluoruro de vinilideno)) ó PP (polipropileno) y juntas (aros tóricos O-ring) de EPDM (etileno-propileno-monómero de dieno) en la célula para un sellado apropiado. Un promotor de turbulencias de PE (polietileno) proporcionó una distribución de fluido uniforme y unas buenas condiciones de transferencia de masa. El modo de operación para todos los experimentos fue un modo discontinuo.

Como cátodo, se usó un electrodo de grafito, de tal manera que el grafito sólido actuó como alimentador de corriente, que estaba prensado/pegado a fieltro de grafito. El compartimento del catolito, por tanto, estaba relleno; la distancia entre la membrana y el cátodo se redujo a 2 mm desde el espacio de 9 mm original.

Los electrolitos de las cámaras anódica y catódica tenían un volumen de 2 litros en la célula ElectroMP. El anolito fue ácido sulfúrico 0,9 M. La concentración de ácido permaneció estable después de varios ciclos de electrólisis. El nivel de anolito se mantuvo el mismo; se añadió agua desionizada al anolito, ya que una parte del agua había sido electrolizada.

La presión en la celda se mantuvo a 0,2 bar (20 kPa), lo que proporcionó un flujo constante en cada compartimento. La temperatura de la electrólisis estuvo por debajo de 40°C. Los parámetros del proceso están resumidos en la Tabla 1.

TABLA 1

Los parámetros de proceso de la reducción electroquímica del nitrato

Superficie activa de electrodo	200-400 cm ²
Densidad de corriente	1 kA/m ²
Espacio de electrodo	2 mm en el lado del cátodo; 9 mm en el lado del ánodo
Temperatura	25-34°C
Velocidad superficial	0,5 m/s
Membrana	Nafion [®] 324, 350

Los ciclos de operación-regeneración-operación se ejecutaron de manera continua sin descarga de regenerante gastado. Se alcanzó una concentración de sulfato de estado de equilibrio en la solución de regeneración gastada después de los ciclos iniciales. A causa de la completa reutilización del regenerante gastado, se usó un alto nivel de regeneración y una regeneración concurrente para este proceso.

La eficacia del procedimiento continuo para la retirada del nitrato en tal sucesión de ciclos repetidos se ilustra en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

La calidad del efluente del sistema de intercambio iónico fue buena en ciclos de operación continuos. Como se muestra en la Tabla 2 y la Tabla 3, las concentraciones medias de nitrato residual en el efluente estuvieron por debajo de 15 mg de NO₃⁻/l cuando el límite de control se fijó en menos que 40 mg de NO₃⁻/l. Las concentraciones de otros aniones en el efluente fueron cercanas a las del agua bruta. El nitrato fue retirado de manera selectiva en los ciclos de operación.

También se da una comparación entre un ciclo temprano y un ciclo posterior en la Tabla 2 y la Tabla 3. Aunque el ciclo temprano de operación (ciclo 2) fue regenerado por un regenerante que contenía una concentración relativamente más baja de sulfato y el ciclo posterior de operación (ciclo 9) fue regenerado bajo una concentración de sulfato alta (en estado de equilibrio), la calidad del efluente no mostró ninguna diferencia significativa entre estos ciclos de operación. La eficacia de la retirada de nitrato en la operación se mantuvo en todos y cada uno de los ciclos de operación.

ES 2 266 443 T3

TABLA 2

La calidad del efluente de la resina de intercambio iónico usando la resina selectiva al nitrato IMAC HP555

	Ciclo 2					Ciclo 9				
	Efluente (VL)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	pH	Efluente (VL)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	pH
5										
10	12	10	4	584	6,27	11	6	0	537	6,73
15	30	8	26	563	6,19	29	7	16,2	558	6,74
	48	11	158	470	6,51	48	7	474	129	6,75
20	66	6	377	311	6,19	67	7	358	307	6,24
	84	6	501	213	6,14	86	6	441	192	6,42
25	104	5	547	181	6,21	104	7	526	184	6,34
	122	6	557	171	6,21	125	7	538	177	6,40
30	142	7	555	175	6,25	144	8	567	183	6,41
	163	11	557	173	6,32	163	10	536	172	6,48
35	172	14	558	174	6,27	173	11	534	173	7,19
	181	17	551	172	6,24	182	14	561	179	6,44
40	190	21	545	174	6,18	191	18	567	180	6,38
	199	28	542	170	6,23	200	19	534	169	6,35
45	209	34	538	170	6,18	209	25	527	167	6,36
	218	39	537	174	6,19	218	31	529	167	6,37
	Media	15	437	258	6,24	Media	12	447	232	6,51

50 Notas: el ciclo 2 es un ciclo temprano de operación que ha sido regenerado por la reutilización del regenerante gastado que contiene una concentración relativamente más baja de sulfato. El ciclo 9 es un ciclo posterior de operación que ha sido regenerado usando regenerante gastado que contenía la concentración de sulfato en estado de equilibrio.

55

60

65

ES 2 266 443 T3

TABLA 3

La calidad del efluente de la resina de intercambio iónico usando la resina selectiva al nitrato A520E

	Ciclo 2					Ciclo 9				
	Efluente (VL)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	pH	Efluente (VL)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	pH
5										
10	11	9	0	537	6,80	10	10	6	549	6,81
15	28	9	12	566	6,49	28	10	14	565	6,54
	45	8	89	513	6,36	46	10	118	488	6,22
20	63	8	325	338	6,02	64	15	609	598	6,12
	80	8	470	221	6,12	81	8	477	230	6,00
25	98	7	521	189	5,98	98	7	534	192	6,06
	117	7	530	174	5,71	115	7	554	185	5,66
30	134	7	529	172	6,07	132	7	554	180	5,57
	152	10	538	178	5,54	150	8	561	180	5,55
35	162	8	539	175	5,60	158	8	550	178	5,54
	170	9	533	177	5,61	168	10	564	179	5,57
40	180	10	536	175	5,61	177	11	550	173	5,56
	188	12	531	174	5,55	186	8	552	177	5,66
45	197	14	529	174	5,58	195	10	557	178	5,67
	206	17	532	173	5,70	203	13	545	175	5,50
50	214	20	530	171	5,78	212	18	554	177	5,53
	223	26	567	181	5,79	221	22	547	175	5,50
55	232	28	523	168	5,90	230	25	545	172	5,81
	240	34	503	163	5,61	238	31	539	172	5,58
60	249	40	519	165	5,68	247	46	533	168	5,66
	Media	14	443	239	5,88	Media	14	473	255	5,81

Notas: el ciclo 2 es un ciclo temprano de operación que ha sido regenerado por la reutilización del regenerante gastado que contiene una concentración relativamente más baja de sulfato. El ciclo 9 es un ciclo posterior de operación que ha sido regenerado usando regenerante gastado que contiene la concentración de sulfato en estado de equilibrio.

ES 2 266 443 T3

Ejemplo 2

Se reutilizó de manera continua el regenerante gastado en una cadena de regeneración-operación-regeneración de ciclos repetidos. En dos resinas selectivas al nitrato, IMAC HP555 (Rohm & Haas) y A520E (Purolite) se ensayaron sus eficacias de regeneración y operación, y la acumulación de sulfato en el regenerante gastado. Como se muestra en la Figura 2, la acumulación de sulfato en las disoluciones de regeneración gastadas se detuvo después de ciertos ciclos de regeneración-operación-regeneración. La concentración de sulfato en las disoluciones de regeneración gastadas alcanzó un estado de equilibrio sin descarga de regenerante gastado. Esto significa que se puede realizar un procedimiento de retirada del nitrato con una sucesión de ciclos repetidos, ya que la eficacia de regeneración puede ser mantenida bajo condiciones en estado de equilibrio. La Figura 3 muestra que las capacidades de operación de las columnas de intercambio iónico fueron muy estables durante los ciclos de regeneración-operación-regeneración, también cuando la acumulación de sulfato en el regenerante gastado había alcanzado el estado de equilibrio. Se da información más detallada sobre los parámetros de regeneración y las características de operación en la Tabla 4 (para IMAC HP555) y la Tabla 5 (para Purolite A520E). Los resultados indican que la calidad de los efluentes no cambió durante los ciclos repetidos del proceso.

TABLA 4

Los resultados de los ensayos de columna usando la resina selectiva al nitrato IMAC HP555

Ciclo	Regeneración		Operación (media en el efluente)			
	NaCl (%)	Nivel (g de NaCl/l de resina)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	pH
1	6,4	459	16	400	144	6,88
2	8,9	482	12	415	276	6,24
3	7,4	476	13	412	282	6,56
4	9,0	486	13	383	287	6,50
5	9,0	486	9	422	253	6,49
6	9,0	486	13	427	250	6,57
7	9,0	486	13	425	245	6,48
8	9,0	486	11	432	248	6,52
9	9,0	486	14	452	228	6,57

TABLA 5

Los resultados de los ensayos de columna usando la resina selectiva al nitrato A520E

Ciclo	Regeneración		Operación (media en el efluente)			
	NaCl (%)	Nivel (g de NaCl/l de resina)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	pH
1	8,9	458	16	447	248	5,78
2	9,0	462	14	443	239	5,96
3	9,0	462	14	439	238	6,05
4	9,0	462	12	441	244	5,95
5	9,0	462	12	448	248	6,06
6	9,0	462	13	459	239	5,99
7	9,0	462	11	430	230	6,03
8	9,0	462	11	470	240	5,85
9	9,0	462	14	473	255	5,86
10	9,0	462	15	440	253	5,88
11	9,0	462	16	432	232	6,11

ES 2 266 443 T3

Ejemplo 3

El nitrato contenido en la disolución de regeneración gastada fue destruido por un procedimiento de reducción electroquímica antes del acondicionamiento. El catolito se componía de cloruro sódico, nitrato sódico y sulfato sódico. Las relaciones iniciales de los tres principales componentes del catolito variaron, ya que la concentración de los aniones cambia después de varios ciclos de regeneración de la resina de intercambio aniónico selectiva al nitrato. La concentración de sulfato varió entre 32 y 134 mmol/l. La reducción selectiva del nitrato y la electrólisis del agua fueron las dos principales reacciones. Las condiciones de la electrólisis se fijaron para reducir el nitrato de manera selectiva. Más del 99% del nitrato en el catolito fue reducido.

Se usó ácido sulfúrico (0,8 - 0,9 M) como anolito, y la electrólisis del agua con desprendimiento de oxígeno fue la reacción principal en el compartimento anódico. Los protones generados a partir de la electrólisis fueron transferidos al compartimento catódico.

El pH del catolito y del anolito permaneció estable después de varios ciclos de retirada y reducción del nitrato. Los cambios volumétricos en los dos compartimentos dieron como resultado un nivel incrementado en el catolito y disminuido en el anolito. El nivel del anolito fue ajustado por adición de agua después de cada ciclo de la reducción.

En el compartimento anódico el electrolito no cambió. En un total de más de 150 horas de operación, no hubo necesidad de adición de ácido al anolito de ácido sulfúrico. En el compartimento catódico se usó la misma solución de cloruro sódico.

Los parámetros y resultados se muestran en la Tabla 6-9.

TABLA 6

Resultados obtenidos a partir de la reducción electroquímica del nitrato en un efluente en el que la concentración inicial de sulfato era menor que la concentración de nitrato. La tasa de conversión para el nitrato estuvo por encima del 91% y la eficacia de corriente fue 46%

Tiempo (h)	Corriente (A)	Tensión (V)	Catolito				Anolito	
			Volumen (l)	SO ₄ ²⁻ (mmol/l)	NO ₃ ⁻ (mmol/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	Volumen (l)	H ⁺ (mol/l)
0	20	4,40	2,00	32,03	86,44	5360	2,00	0,80
1,0	20	4,35	2,00	31,89	68,11	4223	1,95	
2,0	20	4,40	2,10	31,84	31,76	1969	1,85	
3,0	20	4,50	2,10	31,41	7,70	478	1,80	
4,0	20	4,60	2,20	30,66	1,43	88	1,75	0,91

TABLA 7

Resultados obtenidos a partir de la reducción electroquímica del nitrato en un efluente en el que la concentración inicial de sulfato y la de nitrato estaban en el mismo intervalo. La tasa de conversión para el nitrato estuvo por encima del 92% y la eficacia de corriente fue 84%

Tiempo (h)	Corriente (A)	Tensión (V)	Catolito				Anolito	
			Volumen (l)	SO ₄ ²⁻ (mmol/l)	NO ₃ ⁻ (mmol/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	Volumen (l)	H ⁺ (mol/l)
0	20	4,20	2,20	50,2	53,1	3296	2,00	0,80
1,0	20	4,00	2,20	49,1	5,2	310	1,95	
2,0	20	4,00	2,20	49,2	0,2	10	1,85	
2,5	20	4,00	2,20	48,8	0,1	7		
3,0	20	4,10	2,25	47,9	0,3	19	1,85	
3,5	20	4,20	2,25	48,1	0,0	0	1,80	
4,0	20	4,20	2,30	48,0	0,0	0	1,78	0,90

ES 2 266 443 T3

TABLA 8

Resultados obtenidos a partir de la reducción electroquímica del nitrato en un efluente en el que la concentración inicial de sulfato era más alta que la concentración de nitrato. La tasa de conversión para el nitrato estuvo por encima de 80% y la eficacia de corriente estuvo por encima de 61%

5

Tiempo (h)	Corriente (A)	Tensión (V)	Catolito			Anolito		
			Volumen (l)	SO ₄ ²⁻ (mmol/l)	NO ₃ ⁻ (mmol/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	Volumen (l)	H ⁺ (mol/l)
0,0	20	4,34	2,20	80,5	42,4	2627	2,00	0,79
1,0	20	4,40	2,20	76,1	9,1	567	1,95	
2,0	20	4,50	2,30	75,4	0,5	32	1,85	0,83
0,0	20	4,40	2,20	96,5	42,0	2601	1,95	0,80
1,0	20	4,40	2,20	94,0	11,2	696	1,90	
2,0	20	4,60	2,30	93,5	0,9	53	1,85	0,84

TABLA 9

Resultados obtenidos a partir de la reducción electroquímica del nitrato en un efluente en el que la concentración inicial de sulfato era cercana a la concentración más alta que se podría obtener con la resina de intercambio iónico selectiva al nitrato después de varios ciclos de regeneración. La tasa de conversión para el nitrato fue cercana a 90% y la eficacia de corriente estuvo por encima de 52%

25

30

Tiempo (h)	Corriente (A)	Tensión (V)	Catolito			Anolito		
			Volumen (l)	SO ₄ ²⁻ (mmol/l)	NO ₃ ⁻ (mmol/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	Volumen (l)	H ⁺ (mol/l)
0,0	20	4,30	2,00	134,4	31,0	1924	2,00	0,82
1,0	20		2,00	129,5	3,3	206	1,95	
2,0	20		2,10	129,4	0,1	8	1,85	
3,0	20		2,10	129,3	0,1	6	1,80	
4,0	20	4,57	2,20	129,0	0,0	<5	1,75	0,88

35

40

45

50

Como muestran los resultados, la reducción del nitrato fue llevada a cabo con éxito en un electrolito que contenía sulfato y cloruro en altas concentraciones. La eficacia de corriente de la reducción del nitrato depende de la concentración inicial de nitrato y de la tasa de conversión. El procedimiento de reducción es más eficaz en disoluciones que son más concentradas en nitrato. La selectividad de la reducción del nitrato no se vio afectada por la concentración creciente de sulfato. Aumentar la relación inicial nitrato/sulfato dio como resultado un aumento en la eficacia de reducción del nitrato, como se indica en la Tabla 10.

TABLA 10

La eficacia de corriente de la reducción de nitrato depende de la relación de nitrato a sulfato

55

60

Relación de NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻	Eficacia de corriente (%)
> 1	- 46
< 1	> 52

65

ES 2 266 443 T3

Ejemplo 4

Como se muestra en la Tabla 11, la relación de cloruro a sulfato en la disolución de regeneración jugó un papel importante para la eficacia de regeneración. Se debe mantener una alta relación de cloruro a sulfato en una disolución de regeneración gastada para mantener una buena eficacia de regeneración y para disminuir el nitrato residual en el efluente en los siguientes ciclos de operación.

TABLA 11

Comparación de las eficacias de regeneración para la IMAC HP555 con diferentes relaciones de cloruro a sulfato en el regenerante

Regeneración			Capacidad	Operación			
NaCl	SO ₄ ²⁻	Relación		NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	pH
(meq/l)	(meq/l)	(Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻)	(eq/l de resina)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	
769	770	1,00	0,267	20	396	264	6,37
1149	390	2,95	0,304	18	438	247	6,07
1538	390	3,95	0,319	15	417	244	6,21
1538	245	6,29	0,332	12	442	238	6,55

La elección de un punto final adecuado para controlar la operación de intercambio iónico puede mejorar la separación del nitrato del sulfato, por la cual la adsorción del sulfato debe ser desplazada tanto como sea posible en un ciclo de operación. Como se muestra en la Tabla 12, la liberación de sulfato y las capacidades de operación se incrementaron de manera obvia según se cambió el punto final (PF) de la operación de 20 mg de NO₃⁻/l a 40 mg de NO₃⁻/l para el nitrato residual en el efluente. Mientras tanto, hubo pocos cambios en las concentraciones medias de nitrato en el efluente. Como se liberaron cantidades relativamente grandes de sulfato al agua tratada cerca del fin del ciclo de operación, elegir un punto final relativamente más alto como límite de control para el nitrato residual podría reducir la concentración en estado de equilibrio de sulfato en el regenerante gastado.

TABLA 12

La influencia del punto final (PF) de la operación sobre el balance de masas (IMAC HP555)

Ciclo	Capacidad (eq/l de resina)		NO ₃ ⁻ medio en el efluente (mg/l)		SO ₄ ²⁻ medio en el efluente (mg/l)	
	PF=20 ppm	PF=40 ppm	PF=20 ppm	PF=40 ppm	PF=20 ppm	PF=40 ppm
1	0,289	0,331	12	16	369	400
2	0,271	0,300	9	12	396	415
3	0,297	0,332	10	13	394	412
4	0,260	0,278	10	13	368	383
5	0,331	0,353	6	9	410	422
6	0,282	0,323	8	13	398	427
7	0,305	0,336	9	13	406	425
8	0,305	0,337	9	11	418	432
9	0,296	0,327	10	14	435	452

ES 2 266 443 T3

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la retirada y destrucción de nitrato disuelto de agua que contiene el mismo, que comprende
- una etapa de retirada en la forma de una operación de intercambio aniónico, donde el nitrato se elimina de dicha agua en la forma de una disolución cuya más concentrada, siendo dicha operación de intercambio aniónico selectiva al nitrato;
 - una etapa de destrucción, donde dicha disolución de nitrato más concentrada se somete a una operación de electrólisis para la destrucción del nitrato por reducción electroquímica suya;
 - una etapa de acondicionamiento, donde la disolución que resulta de la etapa de destrucción se ajusta a una relación en equivalentes de cloruro a sulfato mayor que aproximadamente 6 por la adición de iones cloruro, para permitir el uso de dicha disolución como regenerante en la operación de intercambio aniónico a la vez de mantener una capacidad operativa de dicha operación de intercambio aniónico, que sustancialmente no cambia de una operación de intercambio aniónico a otra; y
 - una etapa de reciclado, donde la disolución que resulta de la etapa de acondicionamiento se usa como regenerante en la operación de intercambio aniónico.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la operación de intercambio aniónico es selectiva al nitrato, sulfato y cloruro, en dicho orden decreciente específico.
3. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la operación de electrólisis se realiza en una célula electroquímica de dos compartimentos.
4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que la célula electroquímica de dos compartimentos está equipada con membranas de intercambio catiónico.
5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que, en la etapa de acondicionamiento, dicha disolución resultante de la etapa de destrucción se ajusta por la adición de iones cloruro, para que la variabilidad de la capacidad de operación de dicha operación de intercambio aniónico sea menor que 10%.
6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que, en la etapa de acondicionamiento, dicha disolución resultante de la etapa de destrucción se ajusta a una concentración de cloruro mayor que aproximadamente 5% en peso.
7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que, en la etapa de acondicionamiento, dicha disolución resultante de la etapa de destrucción se ajusta por la adición de iones cloruro correspondiente a un nivel de regeneración mayor que aproximadamente 350 g de NaCl/l de resina de intercambio iónico.
8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que toda la disolución de la etapa de retirada se hace pasar a la etapa de destrucción.
9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que toda la solución resultante de la etapa de destrucción se acondiciona y se hace pasar a la etapa de reciclado.
10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que se realiza de manera continua para una completa reutilización del regenerante.

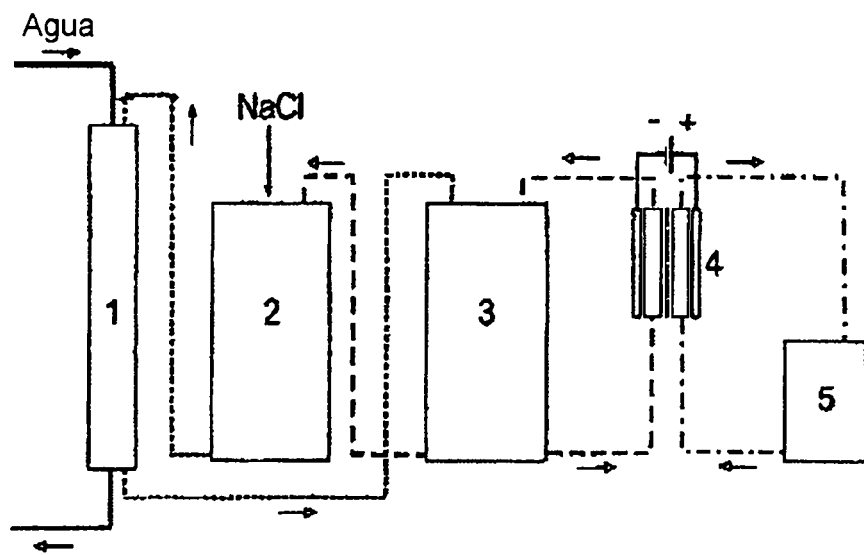


Figura 1

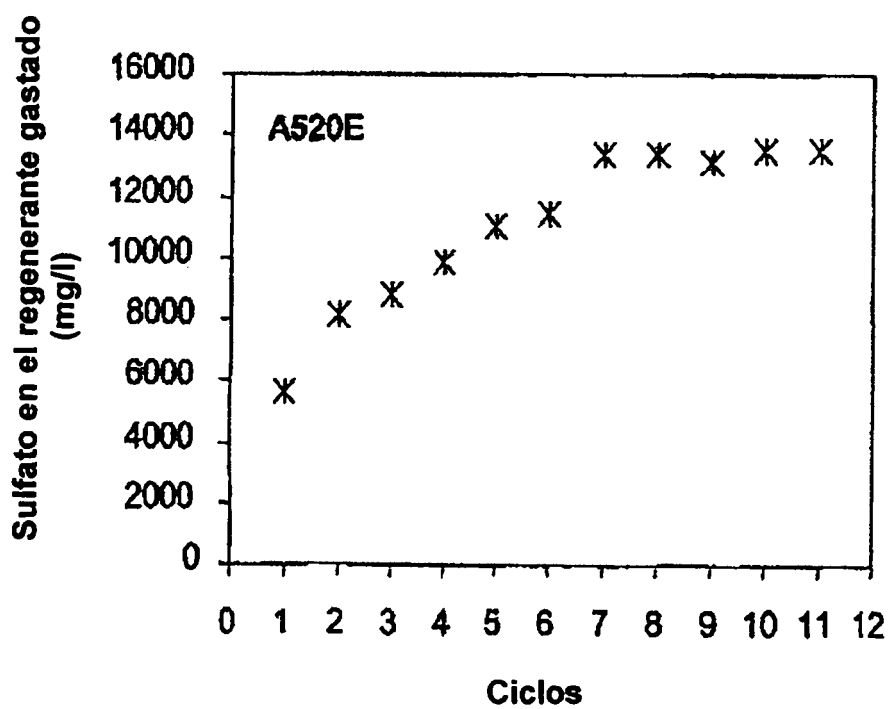
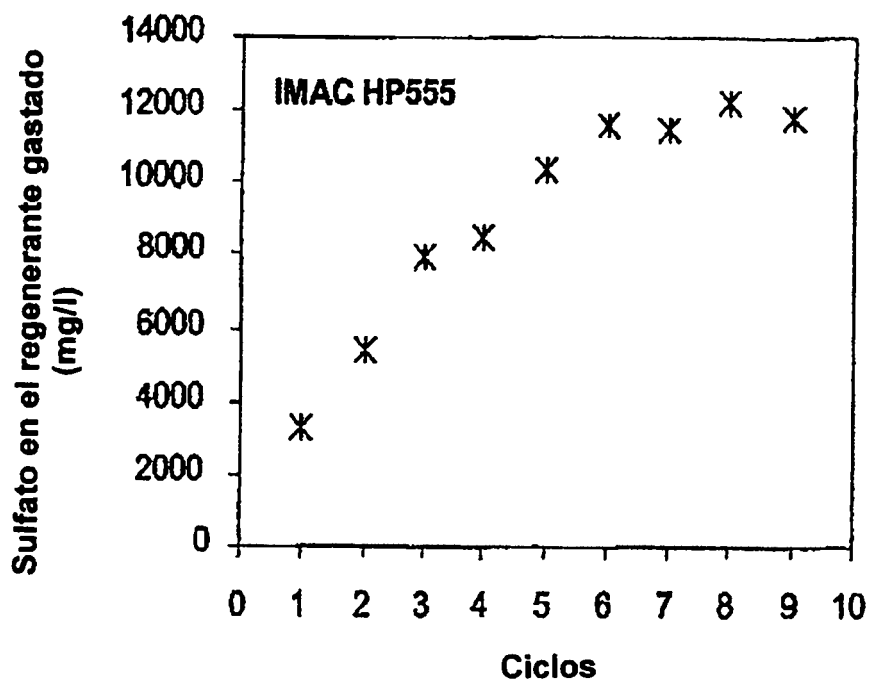


Figura 2

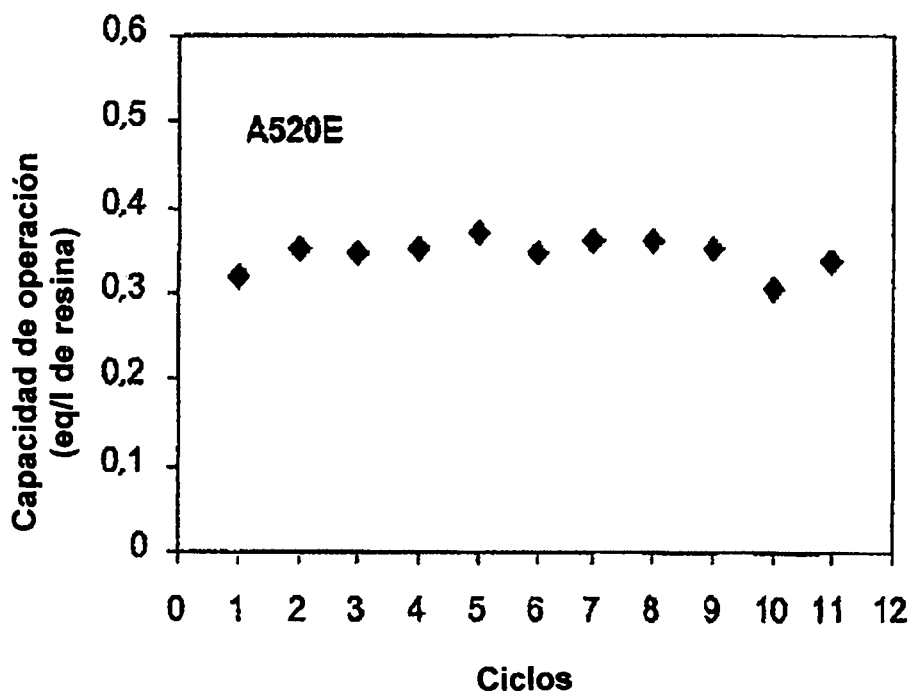
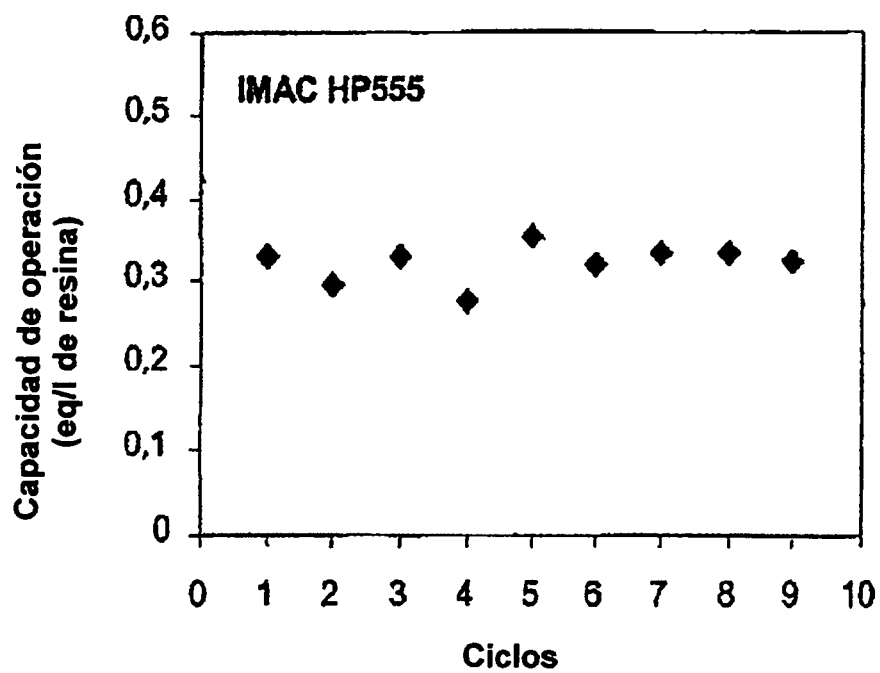


Figura 3