

WO 2017/060703

PCT/GB2016/053106

**PRODUCCIÓN ELECTROLÍTICA DE SOLUCIONES DESINFECTANTES A BASE
DE HALÓGENO A PARTIR DE AGUAS QUE CONTIENEN HALUROS Y
AMONÍACO**

REFERENCIA CRUZADA CON SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta solicitud reivindica la prioridad y el beneficio de la presentación de la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos con número de serie 62/237.959, titulada "Producción electrolítica de soluciones desinfectantes a base de halógeno a partir de aguas que contienen haluro y su uso", presentada el 6 de octubre de 2015 y la Patente provisional de los Estados Unidos con número de serie 62/348.106, titulada "Producción electrolítica de soluciones desinfectantes a base de halógeno a partir de aguas que contienen haluro y su uso", presentada el 9 de junio de 2016, cuyas memorias descriptivas y reivindicaciones se incorporan en el presente documento como referencia.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Campo de la invención (campo técnico)

La presente invención se refiere al uso de electroquímica para producir soluciones halógenas acuosas estabilizadas a través de la electrólisis de soluciones de salmuera modificadas mediante la adición de iones de haluro, compuestos de estabilización de halógeno y/o ácidos.

Debe tenerse en cuenta que la siguiente discusión puede referirse a una serie de publicaciones y referencias. La discusión de tales publicaciones en el presente documento se proporciona para obtener un trasfondo más completo de los

principios científicos y no debe interpretarse como una admisión de que tales publicaciones son estado de la técnica para propósitos de determinación de patentabilidad.

RESUMEN DE LA INVENCION (DIVULGACION DE LA INVENCION)

La presente invención es un método para producir una solución microbiocidamente activa, el método comprende añadir un compuesto estabilizador de halógeno a una salmuera que contiene amoníaco o un compuesto que contiene ión de amonio; y electrolizar la salmuera en una celda electrolítica, produciendo así una solución microbiocidamente activa que comprende un compuesto de halógeno estabilizado. La solución microbiocidamente activa típicamente no comprende tricloramina en una concentración por encima de un umbral de detección de olor. La solución microbiocidamente activa preferiblemente no comprende dicloramina en una concentración por encima de un umbral de detección de olor. La etapa de adición comprende preferiblemente añadir una cantidad suficiente del compuesto estabilizador de halógeno a la salmuera con relación al compuesto que contiene el amoníaco o el ion de amonio para suprimir la formación de tricloramina y dicloramina. El compuesto estabilizador de halógeno se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ácido sulfámico (que incluye derivados de ácido sulfámico), hidantoína, derivados de hidantoína, succinimida, derivados de succinimida, ácido cianúrico y compuestos orgánicos de amina. El compuesto de halógeno estabilizado se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ácido N-clorosulfámico y ácido N, N-diclorosulfámico. El método comprende opcionalmente añadir haluros a la salmuera para aumentar la concentración de haluro antes de la etapa de electrolización. El método opcionalmente comprende agregar un agente tamponador a la salmuera. El agente

tamponador se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en fosfato de litio monobásico (LiH_2PO_4), fosfato de sodio monobásico (NaH_2PO_4), fosfato de potasio monobásico (KH_2PO_4), fosfato de litio dibásico (Li_2HPO_4), fosfato de sodio dibásico (Na_2HPO_4), fosfato de potasio dibásico (K_2HPO_4), fosfato de litio tribásico (Li_3PO_4), fosfato de sodio tribásico (Na_3PO_4), fosfato de potasio tribásico (K_3PO_4) y combinaciones de los mismos.

Una incorporación de la presente invención comprende añadir una cantidad suficiente de ácido a la salmuera de modo que el pH de la salmuera antes de la etapa de electrolización sea menor que 7, más preferiblemente menor que 5, e incluso más preferiblemente menor que 3. El ácido preferiblemente comprende el compuesto estabilizador de halógeno. El pH de la solución microbicidamente activa es menor que 7, y más preferiblemente menor que 3. La etapa de adición preferiblemente comprende añadir una cantidad suficiente del compuesto estabilizador de halógeno a la salmuera con relación a la cantidad de iones de haluro presente en la salmuera de tal manera que el total del halógeno en la solución microbicidamente activa comprende no más de aproximadamente 20% de halógeno libre. Si el halógeno comprende cloro, el método preferiblemente comprende además minimizar la formación de gas de cloro producido durante la etapa de electrólisis. El método preferiblemente comprende además eliminar y/o prevenir la formación de incrustaciones en los componentes finales. Esto se puede lograr porque la solución microbicidamente activa es ácida. Alternativamente, el método comprende desenergizar la celda electrolítica, deteniendo de este modo la etapa de electrolización, y hacer fluir la salmuera a través de la celda electrolítica sin energía a los componentes finales. El método preferiblemente

comprende además invertir periódicamente las polaridades de los electrodos en la celda electrolítica.

En otra incorporación de la presente invención, el pH de la salmuera está entre 6 y 8 y el pH de la solución microbiocida activa es mayor que 10. El pH de la solución microbiocida activa es preferiblemente mayor que 11. La solución microbiocida activa preferiblemente comprende monocloramina. El efecto de inactivación microbiana de la solución microbicidamente activa es preferiblemente de 10 a 100 veces mayor que la eficacia de inactivación microbiana de una solución producida por la electrolización de la salmuera que comprende la misma cantidad del compuesto estabilizador de halógeno pero que no comprende ningún compuesto que contenga amoníaco o ión de amonio.

Los objetos, ventajas y características novedosas, y un alcance adicional de aplicabilidad de la presente invención se expondrán en parte en la descripción detallada que se encuentra a continuación, tomada en conjunto con los dibujos adjuntos, y en parte serán evidentes para las personas versadas en la materia después de su examen, o puede aprenderse mediante la práctica de la invención. Los objetos y ventajas de la invención pueden realizarse y lograrse por medio de las instrumentalidades y combinaciones particularmente señaladas en las reivindicaciones adjuntas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Los dibujos adjuntos, que se incorporan y forman parte de la memoria descriptiva, ilustran varias incorporaciones de la presente invención y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la invención. Los dibujos tienen el único propósito de ilustrar ciertas incorporaciones de la

invención y no deben interpretarse como limitativos de la invención. En los dibujos:

La Figura 1 es un dibujo esquemático de un sistema de electrólisis que usa una salmuera modificada por los iones de haluro adicionales, ácidos y un compuesto de estabilización de halógeno en donde todos los productos químicos de modificación se añaden a través de un único sistema de inyección.

La Figura 2 es un dibujo esquemático de un sistema de electrólisis que usa una salmuera modificada por los iones de haluro adicionales, ácidos y un compuesto de estabilización de halógeno en donde el haluro adicional y el compuesto/ácido de estabilización de halógeno se inyectan a través de dos sistemas de inyección independientes.

La Figura 3 es un dibujo esquemático de un sistema de electrólisis que usa una salmuera modificada por los iones de haluro adicionales, ácidos y un compuesto de estabilización de halógeno en donde la inyección de iones de haluro, ácidos y compuestos de estabilización de halógeno se lleva a cabo usando tres sistemas de inyección independientes.

La Figura 4 es un dibujo esquemático de un sistema de electrólisis en el que no hay una modificación automática de la salmuera antes de la electrólisis.

La Figura 5 es un dibujo esquemático de un sistema de electrólisis similar al sistema mostrado en la Figura 1, pero que no recoge la solución electrolizada antes de la aplicación de dicha solución.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS INCORPORACIONES DE LA INVENCION

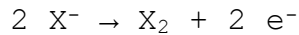
A lo largo de la memoria descriptiva y reivindicaciones, el término "salmuera" significa cualquier solución acuosa que comprende al menos una especie de ión de haluro, por ejemplo cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-), yoduro (I^-) y similares, en cualquier combinación y/o concentración. Tal como se usa a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, el término "solución acuosa de halógeno" significa cualquier solución acuosa que contiene al menos una especie de halógeno libre. Los ejemplos de halógenos moleculares incluyen cloro (Cl_2), bromo (Br_2), yodo (I_2) y similares, combinaciones interhalógenas de los mismos (tales como BrCl , BrI , ClI y similares), o combinaciones de todos los posibles compuestos de halógeno molecular. Es bien sabido por las personas versadas en la materia que la especiación relativa de los halógenos acuosos es una función del pH, favoreciendo halógenos moleculares que tienen un pH bajo, favoreciendo ácidos hipohalosos que tienen un pH moderado, y favoreciendo los iones de hipohalito que tienen un pH alto. Los ejemplos de ácidos hipohalosos incluyen ácido hipocloroso (HOCl), ácido hipobromoso (HOBr), ácido hipoiódoso (HOI) y similares. Ejemplos de hipohalitos incluyen hipoclorito (ClO^-), hipobromito (BrO^-), hipoiódito (IO^-) y similares. En el caso del cloro molecular, una concentración demasiado alta de cloro puede dar como resultado un grave peligro ya que el gas de cloro puede evolucionar fácilmente a partir de una solución de pH bajo. Tal como se usa a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, el término "halógeno libre" significa un halógeno molecular, un ácido hipohaloso, un ión de hipohalito, o cualquier combinación de los mismos.

Tal como se usa a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, el término "compuesto estabilizador de

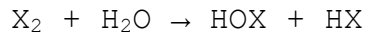
halógeno" se refiere a producto químico que puede combinarse con halógenos libres para producir un nuevo producto químico que se estabiliza, incluyendo ácido sulfámico, hidantoína y sus derivados, succinimida y sus derivados, ácido cianúrico, compuestos de amina orgánica y similares. Aquí, los compuestos de amina orgánica significan compuestos químicos que tienen al menos un nitrógeno, donde ese nitrógeno está unido químicamente a al menos un carbono y al menos un hidrógeno. Tal como se usa a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, el término "estabilizado" significa microbiocidamente activo pero menos químicamente reactivo que el correspondiente halógeno libre. El término "microbiocidamente activo" significa que tiene la capacidad de destruir especies microbianas o evitar que sean infecciosas o que se reproduzcan. El término "menos químicamente reactivo" significa que tiene una reactividad disminuida frente a sustancias que exigen la oxidación tales como compuestos orgánicos, metales de transición en estado de oxidación baja y compuestos que contienen azufre. Tal como se usa a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, el término "compuesto halógeno estabilizado" significa una especie química que comprende un halógeno libre que se ha estabilizado mediante reacción con un compuesto estabilizador de halógeno. Ejemplos de compuestos halógenos estabilizados incluyen ácido N-clorosulfámico, ácido N, N-diclorosulfámico y similares. Tal como se usa a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, el término "componentes finales" se refiere a componentes de un sistema de electrólisis completo que están expuestos al producto producido por electrólisis de una salmuera después de que el producto sale de la celda electrolítica. Tal como se usa a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, el término "pH bajo"

significa que tiene un pH inferior o igual a aproximadamente 3.

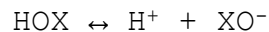
La electrolisis de las salmueras es bien conocida por las personas versadas en la materia como una forma efectiva de producir soluciones desinfectantes acuosas según las necesidades. La producción electrolítica de las soluciones a base de halógenos a partir de salmueras trabaja principalmente a través de la oxidación anódica de iones haluro (X^-) para producir halógenos moleculares acuosos (X_2):



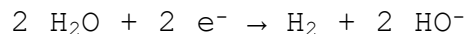
Los halógenos moleculares reaccionarán luego con agua en la salmuera, produciendo ácido hipohaloso (HOX) y ácido hidrohálico (HX):



Los ácidos hipohalosos pueden desproporcionarse para producir iones de hipohalito (XO^-), dependiendo del pH del ambiente acuoso:

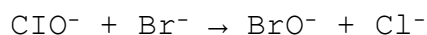


Las reacciones catódicas implican principalmente la reducción de agua para producir gas de hidrógeno (H_2) e iones de hidróxido (HO^-):



Más allá de la producción de la especie de halógeno acuoso en el ánodo y el gas de hidrógeno en el ánodo, el pH en y cerca del ánodo es típicamente muy ácido (típicamente, $pH < 2$) mientras que el pH en y cerca de la superficie del cátodo es altamente básico (típicamente $pH > 10$). Durante los procesos de

electrólisis de haluro en celdas electrolíticas indivisas, donde los productos tanto del electrodo de cátodo como del electrodo de ánodo pueden mezclarse libremente, se observa a menudo que el pH de la solución electrolizada es típicamente mayor que el pH de la salmuera precursora. Adicionalmente, como es bien sabido por las personas versadas en la materia, también pueden producirse procesos de oxidación interhalógena. La oxidación interhalógena es un proceso mediante el cual un halógeno reacciona con un ión de haluro diferente, dando como resultado que el primer halógeno se reduzca al haluro correspondiente y el segundo haluro se oxide al halógeno correspondiente. Por ejemplo, el hipoclorito puede reaccionar con bromuro, produciendo cloruro e hipobromito:



Tanto este proceso, como la electrólisis directa de diferentes iones de haluro, pueden conducir a la producción de la pluralidad de especies de halógenos acuosos descritas anteriormente.

Muchos procesos industriales producen soluciones de aguas residuales que contienen altas concentraciones de iones de haluro, y estas soluciones de aguas residuales pueden usarse como salmueras en incorporaciones de la presente invención. Ejemplos de tales salmueras incluyen corrientes rechazadas de procesos de filtración de agua de ósmosis inversa y flujo de retorno o aguas producidas de operaciones de producción de petróleo y gas. Alternativamente, también se pueden utilizar salmueras naturales tales como agua de mar en la práctica de la presente invención. A menudo, se consideraría ventajoso utilizar estas salmueras en la producción de soluciones desinfectantes a través de procesos electrolíticos conocidos

en la técnica. Dicho proceso no solo disminuiría los costos de eliminación de desechos asociados con las salmueras fuente en el caso de reutilización de aguas residuales provenientes de procesos industriales sino que también disminuiría los costos relacionados con la adquisición de desinfectantes requeridos para diversos propósitos en el tratamiento del agua.

Mientras que las reacciones de oxidación de iones de haluro deseadas tendrán lugar cuando las salmueras como las mencionadas anteriormente estén sujetas a electrólisis, en el caso de las salmueras que tienen un bajo contenido de haluro el proceso de electrólisis no podrá ocurrir con un alto grado de eficacia. Por lo tanto, puede ser beneficioso modificar las salmueras mediante la inyección de iones de haluro adicionales para optimizar el proceso de electrólisis en general. Estos iones de haluro adicionales se combinan preferiblemente con la salmuera mediante la inyección de una solución de haluro acuoso concentrado en la salmuera antes de la electrólisis. Dicha solución concentrada preferiblemente comprende cloruro de sodio, aunque también se pueden usar otras sales que contienen haluro en la práctica de la presente invención.

Además, las salmueras tales como las mencionadas anteriormente típicamente tienen cantidades sustanciales de componentes formadores de acumulaciones tales como, pero no limitados a, iones de calcio, iones de magnesio, iones de hierro, iones de manganeso e iones de sulfato. La presencia de tales iones puede causar la acumulación de los electrodos dentro de la celda electrolítica, causando la falla del sistema y potencialmente la pérdida del equipo de electrólisis. Además, las acumulaciones que se forman en la celda electrolítica pueden ser llevados a los componentes finales del sistema de la celda electrolítica, donde pueden acumularse y provocar desafíos

operativos adicionales. Un ejemplo de dichas acumulaciones incluye la formación de carbonato de calcio en ambientes de pH alto en y cerca de la superficie del cátodo, lo que resulta en la producción y depósito de una acumulación de carbonato de calcio en el cátodo, así como en los componentes del sistema de generación final de la celda electrolítica. Aquí, el término "pH alto" significa un pH mayor que 10. Mientras que es posible limpiar manualmente las celdas electrolíticas y los componentes finales donde se han formado acumulaciones, por ejemplo enjuagando el sistema de electrólisis con ácido o usando un proceso automatizado de limpieza de celdas como la limpieza de polaridad inversa, estos procesos pueden no ser factibles para aguas que contienen altas concentraciones de componentes causantes de acumulaciones porque el mantenimiento o los costos de reemplazo de celdas electrolíticas probablemente serán mayores que el beneficio de la producción de biocidas.

La eliminación de acumulaciones en sistemas de electrólisis se logra típicamente mediante el uso de ácidos para disminuir el pH del agua en contacto con las superficies sobre las que se ha formado la acumulación. Se puede usar casi cualquier ácido para lograr este objetivo, siempre que el ácido específico no cause daño a las superficies que se limpian. En una celda electrolítica, donde las acumulaciones se basan predominantemente en calcio y magnesio, el ácido muriático/clorhídrico es el ácido más común utilizado para eliminar la acumulación. La eliminación de calcio, magnesio y acumulaciones similares se consigue en estas incorporaciones exponiendo las superficies con acumulaciones dentro de la celda electrolítica a agua ácida donde el pH es inferior a aproximadamente 7, preferiblemente inferior a aproximadamente 5, y más preferiblemente inferior a aproximadamente 3.

La acidificación de una salmuera que comprende componentes causantes de acumulaciones tales como calcio es un método para prevenir la formación de acumulaciones. Si una salmuera se acidifica hasta el punto en el cual tanto la salmuera como la solución electrolizada resultante tienen un pH inferior a 7, preferiblemente inferior a 5, y más preferiblemente inferior a 3, se espera que la formación de acumulaciones y, lo que es más importante, el aumento de acumulaciones tanto dentro de la celda electrolítica como en componentes finales de la celda electrolítica, se inhiban.

Mientras que la acidificación de una salmuera antes de la electrólisis para que se obtenga una solución ácida de producto de electrólisis es ventajosa con respecto a la prevención de acumulación en superficies de los electrodos, puede ser desventajosa ya que, bajo condiciones altamente ácidas, las soluciones producidas a través de la electrólisis de salmueras acidificadas pueden contener cantidades sustanciales de cloro molecular. El cloro molecular en un entorno acuoso de pH bajo es bien conocido por las personas versadas en la materia para dar como resultado la evolución del gas de cloro, dando como resultado condiciones que pueden ser peligrosas para los trabajadores. También es bien sabido por las personas versadas en la materia que la cantidad de cloro molecular presente en soluciones de cloro acuoso es una función tanto de la concentración total de cloro como del pH de la solución, con cantidades apreciables de cloro molecular presente en una solución acuosa de cloro cuando el pH de la solución es menor que 4.

Las condiciones ácidas de bajo pH dentro de la celda electrolítica también pueden fomentar la formación de otros tipos de acumulaciones, como las basadas en sílice amorfa, que

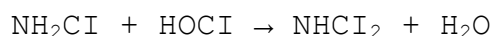
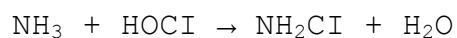
se sabe que es más soluble en agua en condiciones básicas que en condiciones ácidas, según lo descrito por Alexander en "La solubilidad de sílice amorfa en el agua", publicado en el *Diario de Química Física* en 1954 en las páginas 453 a 455. Aunque se espera que acumulaciones como estas se formen mucho más lentamente debido a la concentración relativamente baja de sílice en comparación con los componentes de alta concentración que producen acumulaciones en el entorno de solución básica que normalmente se encuentra dentro de una celda electrolítica operativa, se espera que se formen algunas acumulaciones insolubles en ácido con el tiempo y será necesario eliminarlas de las superficies de los electrodos.

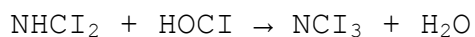
Durante los procesos de electrólisis de haluro, se ve que el pH de la salmuera típicamente aumenta como resultado de la electrólisis, con un aumento típico de 1 a 3 unidades de pH observadas. Un aumento del pH suele ser difícil de predecir debido a una serie de factores, como la alcalinidad del agua, la cantidad de haluro presente en el agua, el pH inicial del agua y la eficiencia del electrodo, así como otros factores, todos pueden afectar este cambio de pH durante la electrólisis. La adición de ácido suficiente para acidificar tanto la salmuera como la solución oxidante normalmente da como resultado una solución oxidante con bajo pH, a menos que la adición de ácido esté regulada muy estrictamente, lo que es extremadamente difícil de lograr de manera confiable bajo condiciones de campo.

Cuando las salmueras se acidifican para evitar la formación de acumulaciones, también puede ser ventajoso modificar la salmuera mediante la adición de compuestos estabilizantes de halógeno tales como, pero no limitado a, ácido sulfámico. Los compuestos de estabilización halógenos, tales como el ácido

sulfámico, reaccionarán con los halógenos producidos mediante la electrólisis de iones de haluro, produciendo compuestos tales como, entre otros, ácido N-clorosulfámico y ácido N, N-diclorosulfámico. Tales compuestos halógenos estabilizados son no volátiles, por lo tanto, eliminan el peligro de la evolución del gas de cloro, pero también son biocidas efectivos, por lo tanto, mantienen el objetivo deseado de producir un biocida. Además, la estabilización de los halógenos puede tener otros beneficios del proceso tales como disminución de la capacidad de corrosión y disminución de la reactividad frente a otros componentes de una salmuera utilizada en la práctica de la presente invención o de un agua tratada con el producto de la práctica de la presente invención.

La mayoría de las salmueras de interés para la práctica de la presente invención, incluyendo aguas de reflujo de operaciones de producción de petróleo y gas, aguas producidas de operaciones de producción de petróleo y gas, concentración de ósmosis inversa o agua de mar, y agua de mar cruda contienen ión de amoníaco o amonio que contienen compuestos además de los iones de haluro deseados. Se sabe que el amoníaco reacciona con halógenos acuosos para producir rápidamente haloaminas de amoníaco, que son compuestos químicos resultantes de la sustitución de al menos un enlace nitrógeno-hidrógeno en amoníaco por un enlace nitrógeno-halógeno. En el caso de la reacción de amoníaco y cloro acuoso, un esquema simplificado de reacción química explica la producción de tres haloaminas primarias, a saber, monocloramina (NH_2Cl), dicloramina (NHCl_2) y tricloramina (NCl_3):

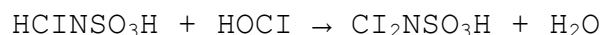
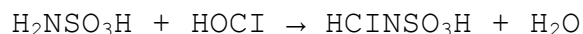




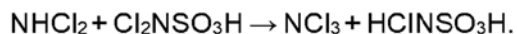
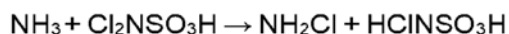
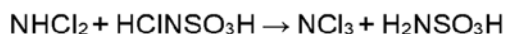
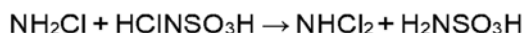
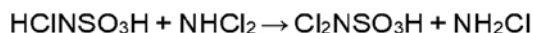
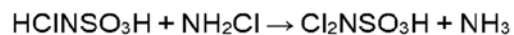
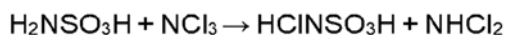
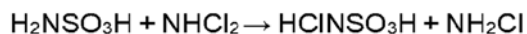
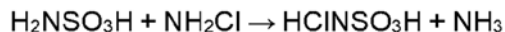
De estas cloraminas, la monoclорamina es típicamente visa como la más deseable ya que es bien sabido que es un biocida relativamente estable y efectivo. Se sabe que la dicloramina es un biocida más efectivo en comparación con la monoclорamina, pero también es menos estable y, por lo tanto, menos deseable. La tricloramina es la cloramina más indeseable ya que es altamente químicamente reactiva y es irritante. Si bien es muy complejo, la química de la cloramina y la mezcla de cloraminas resultante de la reacción entre el cloro acuoso y el amoníaco se controlan principalmente por dos factores: la relación de cloro a amoníaco, así como el pH de la solución. Con respecto al pH, la monoclорamina es generalmente dominante o la única especie de cloramina presente cuando el pH es mayor que aproximadamente 7.5. Tanto la monoclорamina como la dicloramina estarán presentes cuando el pH oscila entre aproximadamente 4 y aproximadamente 7.5, mientras que cuando el pH es menor que aproximadamente 4, la tricloramina está presente y es la especie dominante cuando el pH es menor que aproximadamente 2. Por lo tanto, incluso si la estabilización de los halógenos se logra mediante el uso de un estabilizador tal como ácido sulfámico, solo o en combinación con otros agentes de estabilización de halógeno, si hay amoníaco presente en la salmuera para usar en la práctica de la presente invención, la técnica anterior sugiere que es indeseable para que el pH de la solución oxidante esté por debajo de aproximadamente 4 ya que esto conduciría a la producción y evolución de la tricloramina.

La presente invención permite inesperadamente la producción de soluciones microbiológicamente activas altamente ácidas que comprenden compuestos de halógeno estabilizados producidos

mediante la electrólisis de salmueras acondicionadas a la adición de un ácido y un compuesto estabilizador de halógeno o, en los ejemplos a continuación, ácido sulfámico solo, que actúa como un compuesto que estabiliza tanto el ácido como el halógeno. Si bien la electrólisis de estas salmueras sin acondicionamiento con ácido sulfámico da como resultado la producción de soluciones con olores de cloramina muy fuertes, lo que indica la producción de dicloramina y tricloramina, la adición de una cantidad suficiente de ácido sulfámico evita la notable producción de dicloramina y tricloramina, incluso cuando el pH de la solución electrolizada es menor que 3. Tal como se discutió anteriormente, es ventajoso practicar incorporaciones de la presente invención de manera que tanto la salmuera acondicionada, como la solución electrolizada producida a partir de dicha salmuera, sean ambas ácidas (es decir, el pH tanto antes como después de la electrólisis es menor que 3). En estas condiciones, el ácido sulfámico ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$) añadido a la salmuera antes de la electrólisis reaccionará con el ácido hipocloroso (HOCl) para producir ácido N-clorosulfámico (HCINSO_3H) y ácido N, N-diclorosulfámico ($\text{Cl}_2\text{NSO}_3\text{H}$):



Las reacciones químicas de transcloraminación también pueden ocurrir donde los iones de amonio pueden reaccionar con ácidos N-clorosulfámicos y el ácido sulfámico pueden reaccionar con cloraminas de amoníaco, dando como resultado procesos químicos muy complejos que pueden ocurrir cuando se electrolizan soluciones compuestas de cloruro, amoníaco y ácido sulfámico:



Aunque se espera que estas reacciones tengan lugar en un equilibrio que, a un pH bajo, estarían dirigidas a la producción de dicloramina y tricloramina ya que estas especies se volatilizarán fácilmente del agua, inesperadamente se descubrió que la incorporación de una cantidad suficiente de ácido sulfámico en relación con la cantidad de amoníaco en el agua es capaz de prevenir la formación de cantidades de dicloramina y tricloramina mayores que sus umbrales de detección de olor cuando las aguas que contienen ácido sulfámico, cloruro y amoníaco se electrolizan, medido por el olor de la solución electrolizada. Se espera que el acondicionamiento de salmueras con agentes estabilizantes de halógenos que diferentes a, o en combinación con, ácido sulfámico alcance el mismo resultado deseado de suprimir la dicloramina y la tricloramina, siempre que la cantidad total de agente estabilizador de halógeno se añada a la salmuera en suficiente cantidad en relación con el amoníaco.

De forma similar, una cantidad suficiente del ácido sulfámico u otro compuesto estabilizador de halógeno, con relación a los iones de haluro presentes de forma natural en la salmuera, se agrega preferiblemente a la salmuera antes de la electrólisis de manera que el cloro total en la solución electrolizada no contiene más de un 20% de halógeno libre, medido con procedimientos de pruebas de cloro libre y cloro total de N, N-dietil-1, 3-fenilendiamina (DPD. Esto reducirá al mínimo la cantidad de generación de gas de cloro en las soluciones de producción de oxidantes de pH bajo.

Alternativamente, la supresión o prevención de la formación de cloro molecular indeseable, tricloramina y acumulaciones inorgánicas se puede lograr mediante la regulación del pH de la solución electrolizada, tal como mediante la adición un componente tamponador a la salmuera antes de la electrólisis. La presencia de un componente tamponador puede modular los cambios en el pH que ocurren durante la electrólisis de una salmuera y asegurar que el pH de la solución antes y después de la electrólisis esté en el rango que puede prevenir la formación de acumulaciones durante la electrólisis o eliminar la proceso de electrólisis, y mantener el pH en un rango que previene la formación de cloro molecular y tricloramina. En la práctica de la presente invención, cualquier agente tamponador que no reaccione químicamente con los componentes de la solución salina o electrolizada, diferentes a que sean para regular el pH al hacerlo reaccionar con hidrógeno e iones de hidróxido producidos mediante el proceso de electrólisis, puede usarse en la práctica de esta incorporación de la presente invención. El agente tamponador es preferiblemente un tampón de fosfato tal como fosfato de litio monobásico (LiH_2PO_4), fosfato de sodio monobásico (NaH_2PO_4), fosfato de potasio

monobásico (KH_2PO_4), fosfato de litio dibásico (Li_2HPO_4), fosfato de sodio dibásico (Na_2HPO_4), fosfato de potasio dibásico (K_2HPO_4), fosfato de litio tribásico (Li_3PO_4), fosfato de sodio tribásico (Na_3PO_4), fosfato de potasio tribásico (K_3PO_4) y combinaciones de los mismos.

Adicionalmente, también es posible usar la conmutación de polaridad de la celda electrolítica para efectuar la limpieza de las superficies de los electrodos dentro de la celda electrolítica. La conmutación de polaridad implica invertir la polaridad de la celda electrolítica durante un breve ciclo de limpieza, y durante las operaciones de polaridad inversa, el ánodo en operaciones normales se convierte en el cátodo y el cátodo durante las operaciones normales se convierte en el ánodo. Tal como se describió anteriormente, cuando se energizan, las soluciones acuosas cerca de las superficies del electrodo tendrán propiedades muy diferentes en comparación con la solución dentro de la celda electrolítica, siendo el pH que está cerca del ánodo muy ácido (pH inferior a 2) y el pH cerca del el cátodo es muy básico (pH mayor que 10). La formación y acumulación de acumulaciones en las superficies de los electrodos, dentro del cuerpo de la celda y en los componentes finales del sistema de electrólisis está directamente relacionada con los valores extremos de pH de estos entornos interfaciales. Mientras que la acidificación de la salmuera antes de la electrólisis ayudará a prevenir el aumento de acumulaciones, especialmente dentro del cuerpo de la celda electrolítica y en los componentes finales del sistema, la acidificación puede no ser suficiente para eliminar las acumulaciones que se forman directamente en la superficie del cátodo, que permanece básico inclusive si la salmuera tiene un pH de menos de 3, y la acidificación de la salmuera antes de

la electrólisis tampoco tratará el aumento de acumulaciones insolubles en ácido en las superficies del ánodo. Periódicamente, invertir la polaridad de la celda electrolítica proporciona un mecanismo mediante el cual las acumulaciones directamente unidas al electrodo se pueden eliminar con eficacia. En operaciones de polaridad inversa, la salmuera cerca de las superficies del electrodo que sirve como el ánodo en operaciones normales se volverá muy básica, con esa solución básica capaz de disolver las acumulaciones insolubles en ácido tal como la sílice. De manera similar, en operaciones de polaridad inversa, la salmuera cerca de la superficie del electrodo que sirve de cátodo durante las operaciones normales se volverá muy ácida, eliminando así las acumulaciones básicas insolubles tales como el carbonato de calcio de la superficie del electrodo. La periodicidad y la duración de los ciclos de limpieza de polaridad inversa serán función de varios factores que incluyen, entre otros, características químicas y físicas de la salmuera, parámetros de funcionamiento de las celdas electrolíticas, y duración de la electrólisis en condiciones de funcionamiento normales. Se incorporará una pluralidad de sensores, combinados con un sistema de control, en todas las incorporaciones de la presente invención para permitir la automatización de las operaciones de limpieza de polaridad inversa en la práctica de la presente invención. Como la limpieza de polaridad inversa solo afectará las superficies de los electrodos y no tratará el aumento de acumulaciones dentro de la celda electrolítica o en los componentes finales de un sistema de la celda electrolítica, se espera que la limpieza óptima del sistema incorpore tanto polaridad inversa como modificación química de la salmuera tal como se describió anteriormente para asegurar que todos los componentes del

sistema de electrólisis puedan limpiarse durante la electrólisis de salmueras.

Las incorporaciones de la presente invención comprenden un sistema de generación in situ que contiene una celda electrolítica en la que la función primaria de dicha celda electrolítica es oxidar iones de haluro en una salmuera para permitir la producción de un halógeno libre o una solución que comprende un compuesto de halógeno estabilizado. Además, las incorporaciones de la presente invención también son capaces de controlar la composición de la salmuera y pueden modificar las propiedades químicas de dicha salmuera mediante la inyección automática de agua fresca o soluciones acuosas que contienen iones de haluro, compuestos de estabilización de halógeno y ácidos según sea necesario. Los objetivos de inyectar estos componentes son modificar la salmuera de modo que haya haluros suficientes en la salmuera modificada para permitir de manera eficiente la producción electrolítica de soluciones halógenas acuosas o soluciones que comprenden un compuesto halógeno acuoso estabilizado, para asegurar que el pH de la salmuera sea suficientemente bajo para que permanezca siendo una solución ácida después de que se complete la electrólisis, y para evitar la formación de sustancias químicas indeseables tales como cloro molecular y tricloramina.

Los sistemas de control en la presente invención son útiles para asegurar que se obtengan los resultados deseados sin el aumento de acumulaciones dentro de la celda electrolítica así como en la parte inferior de la celda electrolítica. Los sistemas de control en la presente invención pueden permitir que la multitud de incorporaciones de la presente invención funcionen en una multitud de modos que están optimizados para

el tratamiento y la electrólisis de varios tipos de salmueras iniciales.

La Figura 1 muestra un dibujo esquemático de una incorporación de la presente invención. En este dibujo, la línea 2 transporta la salmuera a ser electrolizada, transferida desde una fuente no mostrada en este diagrama por un método que no se muestra en este diagrama. La salmuera dentro de la línea 2 pasa el sensor 4, que mide las propiedades de la salmuera, que incluyen, entre otras, la velocidad de flujo, el contenido total de sólidos disueltos, la conductividad, el pH, la salinidad y/o la temperatura. El tanque 6 contiene una solución acuosa que se usa para modificar las propiedades de la salmuera contenida en la línea 2. La solución acuosa contenida dentro del tanque 6 puede comprender iones de haluro, ácidos, compuestos de estabilización de halógeno o cualquier combinación deseable de los mismos. La solución dentro del tanque 6 se transfiere a lo largo de la línea 8 por la acción de la bomba 10 hacia la línea 12 donde la solución de modificación se combina con el flujo dentro de la línea 2. El flujo combinado entra al sistema de generación in situ 14, que contiene la celda electrolítica así como todos los demás componentes necesarios para ejecutar y controlar el proceso general de la electrólisis. La solución electrolizada sale del generador in situ 14 a lo largo de la línea 16 donde pasa el sensor 18 y es recolectada en el tanque 20. El sensor 18 mide las propiedades deseadas de la solución electrolizada, incluido el pH. La solución recogida en el tanque 20 se transfiere luego a lo largo de la línea 22 usando un mecanismo no mostrado en el presente documento al punto de aplicación deseado. Adicionalmente, un sistema de control contenido dentro del sistema de generación in situ 14 recibe telemetría de los sensores 4, 18 y otros sensores no

explícitamente mostrados y también proporciona control sobre el mecanismo de bombeo 10, además de controlar otros aspectos del sistema de generación in situ así conocidos por las personas versadas en la materia.

En una incorporación preferida de la presente invención, el sensor 4 detecta la conductividad. En la práctica de la presente invención en la que la fuente de salmuera comprende aguas producidas a partir de operaciones de producción de petróleo y gas, el contenido de haluro real de la salmuera puede variar significativamente de un momento a otro con base en la fuente real de la salmuera. Por ejemplo, el agua producida en un pozo de eliminación de agua salada puede provenir de múltiples lugares de diferentes pozos, y el contenido de haluro de la salmuera varía considerablemente dependiendo de la fuente de esa agua. Las relaciones entre los cambios de pH durante la electrólisis, la cantidad de oxidante producido, la cantidad de ácido o agente estabilizante requerido para moderar tanto el pH de la salmuera como el pH del oxidante están relacionados de forma no lineal con la cantidad de haluro presente en la salmuera que va a ser electrolizada. Con el fin de mantener un control preciso sobre las propiedades de la salmuera y el oxidante para que tengan una salmuera del pH preferido y un oxidante del pH preferido, el contenido de oxidante y la forma química del oxidante, la cantidad de ácido y el agente estabilizante añadidos a la salmuera antes de la electrólisis se regulan de manera estricta.

Una incorporación alternativa de la presente invención se representa en la Figura 2. En esta incorporación de la presente invención, la línea 30 lleva la salmuera que va a ser electrolizada, transferida desde una fuente no mostrada en este diagrama por un método no mostrado en este diagrama. La

salmuera dentro de la línea 30 pasa el sensor 32, que puede medir las propiedades de la salmuera que incluyen, entre otros, el contenido total de sólidos disueltos, la conductividad, el pH, la salinidad y/o la temperatura. El tanque 34 contiene una solución acuosa de haluro metálico, que se transfiere mediante la acción de la bomba 36 a lo largo de la línea 38 y se inyecta en el flujo en la línea 30. El tanque 40 contiene una solución acuosa que comprende un compuesto de estabilización halógena y un ácido, que se transfiere a través de la acción de la bomba 42 a lo largo de la línea 44 donde se inyecta en el flujo a lo largo de la línea 30. El flujo combinado entra luego en el sistema de generación in situ 46, que contiene la celda electrolítica y todos los demás componentes necesarios para ejecutar y controlar el proceso general de electrólisis. La solución electrolizada deja el generador in situ 46 a lo largo de la línea 48 donde pasa el sensor 50 y es recolectada en el tanque 52. El sensor 50 mide las propiedades deseadas de la solución electrolizada, incluido el pH. La solución recogida en el tanque 52 se transfiere entonces a lo largo de la línea 54 usando un mecanismo no mostrado en el presente documento al punto de aplicación deseado. Adicionalmente, un sistema de control contenido dentro del sistema de generación in situ 46 recibe telemetría de los sensores 32, 50 y otros sensores no explícitamente mostrados y también proporciona control sobre los mecanismos de bombeo 38 y 42, además de controlar otros aspectos del sistema de generación in situ bien conocidos por las personas versadas en la materia.

Otra incorporación alternativa de la presente invención se representa en la Figura 3. En esta incorporación de la presente invención, la línea 60 transporta la salmuera que va a ser electrolizada, transferida desde una fuente no mostrada en este

diagrama mediante un método no mostrado en este diagrama. La salmuera dentro de la línea 60 pasa por el sensor 62, que puede medir las propiedades de la salmuera, que incluyen, entre otros, el contenido total de sólidos disueltos, la conductividad, el pH, la salinidad y/o la temperatura. El tanque 64 contiene una solución acuosa de haluro metálico, que se transfiere mediante la acción de la bomba 66 a lo largo de la línea 68 y se inyecta en el flujo en la línea 60. El tanque 70 contiene una solución acuosa que comprende preferiblemente un compuesto de estabilización halógena, que se transfiere mediante la acción de bomba 72 a lo largo de la línea 74 donde se inyecta en el flujo a lo largo de la línea 60. El tanque 76 contiene una solución acuosa que comprende preferiblemente un ácido, que se transfiere mediante la acción de la bomba 78 a lo largo de la línea 80 donde se inyecta en el flujo a lo largo de la línea 60. El flujo combinado entra luego en el sistema de generación in situ 82, que contiene la celda electrolítica, así como todos los demás componentes necesarios para ejecutar y supervisar el proceso general de electrólisis. La solución electrolizada deja el generador in situ 82 a lo largo de la línea 84 donde pasa el sensor 88 y es recolectada en el tanque 90. El sensor 88 mide las propiedades deseadas de la solución electrolizada, incluido el pH. La solución recogida en el tanque 90 se transfiere luego a lo largo de la línea 92 usando un mecanismo no mostrado en el presente documento al punto de aplicación deseado. Adicionalmente, un sistema de control contenido en el sistema de generación in situ 82 recibe telemetría de los sensores 62, 88 y otros sensores no mostrados explícitamente y también proporciona control sobre los mecanismos de bombeo 66, 72 y 78, además de controlar otros aspectos del sistema de generación in situ conocidos por las personas versadas en la materia.

En la práctica de las incorporaciones de la presente invención representadas en las Figuras 1 a 3, el pH de la salmuera después de la modificación es preferiblemente menor que 4, más preferiblemente menor que 3 y lo más preferiblemente menor que 2. El pH de la solución electrolizada es preferiblemente menor que 7, más preferiblemente menor que 5, y aún más preferiblemente menos de 3. Dependiendo de la naturaleza química conocida de la salmuera que va a ser electrolizada, las soluciones acuosas usadas para modificar la salmuera pueden contener cualquier sal de ion de haluro, ácidos o compuestos de estabilización de halógeno, y cualquier combinación de los mismos dependiendo de la incorporación específica de la presente invención. La sal de ión de haluro es preferiblemente cloruro de sodio, pero puede ser cualquier otro compuesto de haluro metálico tal como, pero no limitado a, cloruro de litio, cloruro de potasio, bromuro de litio, bromuro de sodio, bromuro de potasio, yoduro de litio, yoduro de sodio, yoduro de potasio o combinaciones de los mismos. El compuesto de estabilización de halógeno preferiblemente comprende ácido sulfámico, pero puede ser cualquier compuesto químico conocido para ser combinado con, y de ese modo estabilizar, halógenos acuosos. Los ejemplos de otros compuestos de estabilización de halógeno que podrían ser utilizados en la presente invención incluyen, pero no están limitados a, ácido cianúrico, hidantoína, succinimida y 5,5-dimetilhidantoína. Alternativamente, otras aminas orgánicas (es decir, compuestos químicos que contienen al menos un nitrógeno en donde el al menos un nitrógeno está unido químicamente a al menos un átomo de hidrógeno y al menos un átomo de carbono) pueden usarse en lugar de los compuestos de estabilización mencionados anteriormente. El componente ácido preferiblemente comprende dihidrogenofosfato de sodio, pero puede comprender cualquier compuesto ácido que incluye,

pero no se limita a, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, bisulfato de sodio, dihidrogenofosfato de potasio, o combinaciones de los mismos.

Las soluciones acuosas que se usan para modificar la salmuera que va a ser electrolizada en la práctica de la presente invención puede modificarse adicionalmente mediante la incorporación de agentes tales como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), que se usa para evitar la formación de acumulaciones tales como sulfato de bario dentro del aparato generador. Los componentes adicionales que se pueden incluir en estas soluciones acuosas incluyen compuestos de amonio cuaternario, surfactantes, polímeros u otros productos químicos compatibles con el proceso general de electrólisis que también pueden proporcionar un beneficio cuando se dosifican en el agua receptora.

La inyección del componente ácido, ya sea solo o junto con iones de haluro y/o compuestos de estabilización de halógeno, dependiendo de la incorporación específica de la presente invención, puede desactivarse preferiblemente de manera automática mediante los sistemas de control contenidos en los sistemas de electrólisis. El objetivo de este aspecto de la presente invención es permitir periódicamente que exista un entorno de pH alto dentro de la celda electrolítica, permitiendo así la eliminación de acumulaciones insolubles en ácido, tales como acumulaciones de sílice, que pueden formarse en los electrodos en el entorno de pH bajo, lo cual ocurre como resultado de la modificación ácida de la salmuera. La detención de la modificación ácida de la salmuera puede ocurrir como parte de un ciclo programado con anterioridad con base en las propiedades conocidas de la salmuera que está siendo electrolizada u, opcionalmente, puede inducirse como resultado

de la telemetría adquirida a partir de sensores dentro de la celda electrolítica o aquellos que miden la composición de la salmuera o solución electrolizada. De manera similar, la duración del funcionamiento de la celda electrolítica en donde la salmuera que no ha sido modificada con ácido se electroliza se puede predeterminar basándose en las propiedades conocidas de la salmuera o se puede determinar basándose en la telemetría obtenida de los sensores de la presente invención.

Una incorporación alternativa de la presente invención se encuentra representada en la Figura 4, en la que la línea 100 lleva la salmuera que va a ser electrolizada, que se bombea a través de la bomba 102 a la celda electrolítica 104. La acción de la bomba 102 y la celda electrolítica 104 se maneja preferiblemente a través de una pluralidad de sensores y un sistema de control no mostrado. La salmuera electrolizada sale de la celda electrolítica 104 a lo largo de la línea 106 y se almacena en el tanque 108. La solución electrolizada en el tanque 108 se transfiere luego a lo largo de la línea 110 usando un mecanismo no representado en el presente documento al punto de aplicación deseado.

Otra incorporación de la presente invención se encuentra representada en la Figura 5. En esta incorporación, la línea 120 contiene la salmuera que va a ser electrolizada que se mueve a través de la línea usando un mecanismo no mostrado en el presente documento más allá del conjunto sensor 122. El tanque 124 contiene la solución que se usa para modificar la naturaleza de la salmuera en la línea 122, y la solución del tanque 124 pasa a través de la línea 126 a través de la acción del mecanismo de bombeo 128 a lo largo de la línea 130 y finalmente se entrega al fluido en la línea 120. El flujo combinado entra luego en el sistema de generación in situ 132,

que contiene la celda electrolítica así como todos los demás componentes necesarios para ejecutar y controlar el proceso general de la electrólisis. La solución electrolizada deja el generador local 132 a lo largo de la línea 134 donde pasa el sensor 136 y hacia la línea 138, donde se entrega al punto de aplicación. Aunque no se muestra, la incorporación de la presente invención descrita por la Figura 5 comprende preferiblemente un mecanismo de eliminación de gas hidrógeno en la parte final del generador in situ 132 antes de suministrar la solución electrolizada al punto de aplicación deseado.

Una persona versada en la materia se dará cuenta de que otras incorporaciones de la presente invención, no mencionadas explícitamente en las incorporaciones anteriores, también puede alcanzar el objetivo deseado de la presente invención para controlar la electrólisis de una salmuera de manera que se produzca una solución a base de halógeno en condiciones que maximicen la conversión de haluro y el consumo de energía eléctrica del proceso, minimicen los requisitos de mantenimiento para la celda electrolítica y no den como resultado la producción no deseada de gas de cloro u otros productos químicos indeseados.

Se utiliza preferiblemente una pluralidad de sensores para proporcionar telemetría con respecto a las características químicas y físicas tanto de la solución salina como electrolítica así como las condiciones operativas de la celda electrolítica. Las características químicas y físicas de la solución salina y electrolizada que se medirán preferiblemente por los sensores incluyen, entre otros, la velocidad de flujo, la temperatura, el pH, el contenido total de sólidos disueltos, el contenido de iones de cloruro, la conductividad y la salinidad. Los sensores que miden el estado operacional de la

celda electrolítica medirán preferiblemente parámetros tales como, entre otros, la corriente de la celda, el voltaje de la celda, el voltaje de la placa a la placa y la densidad de la corriente. Los datos recogidos por estos sensores se transmiten preferiblemente a un sistema de control general para controlar la operación general del proceso de electrólisis. Además, este sistema de control también controlará preferiblemente los aspectos operacionales del sistema general de electrólisis, que incluyen, entre otros, el flujo de la salmuera al sistema, la cantidad de ácidos, tampones, compuestos estabilizadores de halógeno u otros aditivos para la salmuera antes de la electrólisis, así como los aspectos operativos de la celda electrolítica. El sistema de control preferiblemente optimiza el proceso general de electrólisis en términos de maximizar la producción del componente microbicida (es decir, halógeno libre o halógeno estabilizado) de la solución electrolizada, mientras se minimiza el consumo de electricidad y productos químicos añadidos a la salmuera antes de la electrólisis, así como el tiempo de inactividad de la producción. La retroalimentación de la pluralidad de sensores permite preferiblemente que el sistema de control determine cuándo las operaciones de celda electrolíticas necesitan cambiar de polaridad normal a polaridad inversa para efectuar un ciclo de limpieza de polaridad inversa.

La electrólisis en este proceso se realiza preferentemente ajustando una corriente de celda deseada y el sistema de control de manera correspondiente variando el voltaje de la celda, el voltaje de la placa a la placa y el suministro de iones de haluro adicionales o agua dulce a la salmuera para cumplir con la corriente de celda deseada y para permitir que el proceso de electrólisis se adapte a factores externos que

influyen en la corriente (por ejemplo, el contenido de haluro de la salmuera no modificada, así como la temperatura de la salmuera no modificada). En el contexto de los parámetros operativos de la celda electrolítica, el suministro de haluros adicionales, preferiblemente de una solución acuosa que contiene una sal de haluro disuelta a alta concentración (en el punto de saturación o cerca al mismo), aumenta la cantidad de iones de haluro presentes en la salmuera para maximizar la producción de halógenos libres o halógenos estabilizados. También en el contexto de los parámetros operativos de la celda electrolítica, el suministro de agua fresca preferiblemente diluye la concentración de ión de haluro en la salmuera no modificada de manera que la producción de halógeno libre o halógeno estabilizado se maximiza con respecto a la entrada de energía en la celda electrolítica. De manera similar, el voltaje aplicado a la celda preferiblemente se modula para producir la cantidad máxima de halógenos libres o halógenos estabilizados mientras se minimiza la cantidad de energía, ácidos, compuestos estabilizadores de halógeno o iones de haluro adicionales añadidos a la salmuera antes de la electrólisis. El control sobre los parámetros operativos de la celda electrolítica se realiza preferiblemente mediante el uso de la telemetría de la pluralidad de sensores descritos en otras secciones de esta memoria descriptiva.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran algunos de los aspectos centrales de la presente invención, específicamente la modificación de salmueras con compuestos de estabilización halógena, ácidos y agentes tamponadores. Estos ejemplos pretenden enseñar la práctica de la presente invención, pero

no deben tomarse como una limitación de la práctica de la presente invención a lo que se describe en los ejemplos.

Ejemplo 1

Utilizando un sistema de electrólisis similar al representado en la Figura 4, las salmueras que contenían cloruro de sodio disuelto en agua de modo que el contenido de cloruro osciló entre 1 y 100 g/L se electrolizaron con un voltaje aplicado de placa a placa de celda de 6V. Las celdas electrolíticas utilizadas en este y en todos los ejemplos siguientes no están divididas y permiten que las soluciones producidas por los procesos de electrólisis anódica y catódica se mezclen libremente dentro del compartimiento de la celda electrolítica. Antes de la electrólisis, el pH de estas salmueras se midió junto con el pH, la concentración de Cloro Disponible Libre disponible (FAC, por sus siglas en inglés), que es la cantidad de halógeno libre, y la concentración Total de Cloro (TC), que es la cantidad de halógeno y haloamina libres (incluyendo compuestos halógenos estabilizados) de las soluciones oxidantes. En estos ejemplos y en todos los ejemplos posteriores, las concentraciones de FAC y TC se miden usando métodos químicos estándar de N, N-dietil-1, 3-fenilendiamina (DPD). Estas medidas se registran en la Tabla 1. Como se puede ver, el aumento de la cantidad de cloruro en la salmuera dio como resultado un aumento en la cantidad de FAC/TC producidos como resultado de la electrólisis. Sin embargo, inesperadamente, no se encontró que la cantidad de FAC/TC fuera linealmente proporcional a la cantidad de cloruro presente en la solución. Además, tampoco se encontró que el aumento del pH como resultado de la electrólisis fuera lineal con la cantidad

creciente de cloruro en la salmuera y el FAC/TC producido como resultado de la electrólisis. Como se esperaba, dado que solo se produce cloro libre en este proceso, tanto las mediciones de FAC como TC de las soluciones oxidantes producidas en este ejemplo dan números que son esencialmente idénticos dentro del error del método utilizado para hacer estas medidas.

Contenido de cloruro en la salmuera (g/L)	pH de la salmuera	pH del oxidante	Contenido de FAC del oxidante (mg/L)	Contenido de TC del oxidante (mg/L)
1	7.72	8.76	175	177.5
5	7.47	9.00	1010	1050
25	7.05	9.10	4600	4650
50	7.01	9.23	7400	7500
100	7.07	9.19	10.600	11.000

Tabla 1

Ejemplo 2

Utilizando un sistema de electrólisis similar al ilustrado en la Figura. 1, las salmueras que contenían cloruro de sodio disuelto en agua de modo que el contenido de cloruro osciló entre 5 y 100 g/L se electrolizaron con un voltaje aplicado de placa a placa de aproximadamente 4.3 voltios. Usando esta incorporación de la presente invención, no se inyectaron productos químicos adicionales de modificación de salmuera en la salmuera durante la electrólisis. Las mediciones de las propiedades de pH, las propiedades de Cloro Disponible Libre (FAC) y Cloro Total (TC) de las soluciones oxidantes se realizaron después de que se completó la electrólisis. Estas

medidas se registran en la Tabla 1, y estos resultados muestran nuevamente que existe una relación no lineal entre el contenido de haluro de salmuera y la composición de la solución oxidante producida.

Contenido de cloruro en la salmuera (g/L)	pH del oxidante	Contenido de FAC del oxidante (mg/L)	Contenido de TC del oxidante (mg/L)
5	9.25	2500	2650
25	9.23	6200	6350
100	8.85	4850	5200

Tabla 2

Ejemplo 3

Utilizando un sistema de electrólisis similar al representado en la Figura 4, salmueras que contenían cloruro de sodio y ácido clorhídrico disueltos en agua de tal manera que la concentración de cloruro de sodio era de 30 g/L y el pH de la salmuera de 2 a 9 se electrolizó con un voltaje aplicado de placa a placa de aproximadamente 4.3 V. Antes de la electrólisis, el pH de estas salmueras se midió junto con el pH y las propiedades de Cloro Disponible Libre (FAC) de las soluciones oxidantes. Estas medidas se compilan en la Tabla 3. Como puede verse, aunque la inyección de ácido clorhídrico puede acidificar la salmuera dentro del intervalo deseado de pH de salmuera, no fue posible producir una solución oxidante con el pH deseado de menos de 7 y mayor que 4. Si bien podría ser posible controlar muy cuidadosamente la cantidad de ácido inyectado para producir una solución oxidante con el pH deseado, haciéndolo en condiciones donde se espera que la cantidad relativa de ácido que se debe inyectar en la corriente de

salmuera sea altamente variable podría dar lugar fácilmente a resultados indeseables, como la producción de gas de cloro o tricloruro de nitrógeno.

pH de la salmuera	pH del oxidante	Contenido de FAC del oxidante (mg/L)
2.09	3.535	460
3.01	7.775	805
4.05	7.845	650
5	7.88	560
6.05	8.235	690
7.04	8.675	695
8.09	8.82	650
9	9.12	625

Tabla 3

Ejemplo 4

Utilizando un sistema de electrólisis similar al representado en la Figura 4, las salmueras que contenían cloruro de sodio y fosfato de potasio monobásico (KH_2PO_4) disueltos en agua de modo que la concentración de cloruro de sodio era de 20 g/L y la concentración de fosfato de potasio monobásico entre 0 y 200 g/L se electrolizó con un voltaje aplicado de placa a placa de aproximadamente 4.3 V. Antes de la electrólisis, se midió el pH de estas salmueras junto con el pH y las propiedades de Cloro Disponible Libre (FAC) de las soluciones oxidantes. Estas medidas se compilan en la Tabla 4. Como puede verse, la incorporación de fosfato de potasio monobásico en la salmuera fue capaz de acidificar tanto la salmuera como el oxidante e, inesperadamente, dio como resultado una solución oxidante con un pH en el rango deseado de entre 4 a 5. Sin embargo, en las

altas concentraciones de fosfato monobásico de potasio usadas en este ejemplo, también se observó la degradación del rendimiento de la electrólisis en términos de la cantidad de FAC producido.

Contenido de fosfato de potasio monobásico en la salmuera (g/L)	pH de la salmuera	pH del oxidante	Contenido de FAC del oxidante (mg/L)
0	7.13	9.74	4094
40	4.13	5.79	3906
80	3.98	5.28	3650
200	3.78	4.52	2834

Tabla 4

Ejemplo 5

Utilizando de un sistema de electrólisis similar al representado en la Figura 4, salmueras que contienen cloruro de sodio y ácido sulfámico disueltos en agua de modo que el contenido de cloruro osciló entre 1 y 100 g/L y el contenido de ácido sulfámico osciló entre una relación molar de cloruro a ácido sulfámico de 0.05: 1 a 0.5: 1 se electrolizó con un voltaje aplicado de placa a placa de celda de 6V. Antes de la electrólisis, el pH de estas salmueras se midió junto con el pH, las propiedades de Cloro Disponible Libre (FAC) y Cloro Total (TC) de las soluciones oxidantes. Estas medidas se registran en las Tablas 5 a 9. Como puede verse en los resultados de estas pruebas, la relación entre la composición de salmuera inicial y la composición de la solución de oxidante producida es extremadamente compleja. Por ejemplo, la cantidad

de ácido sulfámico que se debe agregar a la salmuera para lograr un pH oxidante de menos de tres es diferente según el contenido de haluro inicial de la salmuera.

Contenido de cloruro en la salmuera (g/L)	Relación de ácido sulfámico a cloruro en la salmuera	pH de la salmuera	pH del oxidante	Contenido de FAC del oxidante (mg/L)	Contenido de TC del oxidante (mg/L)
1	0.05:1	5.94	9.88	23	162
1	0.075:1	4.13	9.43	58	170
1	0.1:1	3.08	7.21	21	177
1	0.125:1	2.94	6.63	14	176
1	0.15:1	2.69	5.90	20	180
1	0.175:1	2.61	4.56	18	176
1	0.2:1	2.50	3.15	48	178
1	0.25:1	2.33	2.68	44	193
1	0.5:1	1.99	2.09	27.5	250

Tabla 5

Contenido de cloruro en la salmuera (g/L)	Relación de ácido sulfámico a cloruro en la salmuera	pH de la salmuera	pH del oxidante	Contenido de FAC del oxidante (mg/L)	Contenido de TC del oxidante (mg/L)
5	0.05:1	2.35	11.42	250	1170
5	0.075:1	2.13	11.06	120	1220
5	0.1:1	1.96	9.94	80	1190
5	0.125:1	1.87	6.42	50	1100

5	0.15:1	1.81	2.48	70	1240
5	0.175:1	1.75	2.23	70	1220
5	0.2:1	1.70	2.03	80	1230
5	0.25:1	1.62	1.82	60	1220
5	0.5:1	1.37	1.36	40	1460

Tabla 6

Contenido de cloruro en la salmuera (g/L)	Relación de ácido sulfámico a cloruro en la salmuera	pH de la salmuera	pH del oxidante	Contenido de FAC del oxidante (mg/L)	Contenido de TC del oxidante (mg/L)
25	0.05:1	1.53	11.71	500	5050
25	0.075:1	1.38	10.55	500	5300
25	0.1:1	1.28	9.56	200	5450
25	0.125:1	1.21	2.02	400	6050
25	0.15:1	1.09	1.55	150	5900
25	0.175:1	1.06	1.31	200	6200
25	0.2:1	1.03	1.16	200	6300

Tabla 7

Contenido de cloruro en la salmuera (g/L)	Relación de ácido sulfámico a cloruro en la salmuera	pH de la salmuera	pH del oxidante	Contenido de FAC del oxidante (mg/L)	Contenido de TC del oxidante (mg/L)
50	0.05:1	1.11	10.09	900	7800
50	0.075:1	0.97	8.95	800	8700
50	0.1:1	0.88	1.49	300	9800

50	0.125:1	0.79	1.01	200	8800
50	0.15:1	0.76	0.82	400	9300

Tabla 8

Contenido de cloruro en la salmuera (g/L)	Relación de ácido sulfámico a cloruro en la salmuera	pH de la salmuera	pH del oxidante	Contenido de FAC del oxidante (mg/L)	Contenido de TC del oxidante (mg/L)
10	0.05:1	0.63	6.62	1400	11600
10	0.075:1	0.51	0.59	600	11400
10	0.1:1	0.43	0.42	400	10000

Tabla 9Ejemplo 6

Utilizando un sistema de electrólisis similar al ilustrado en la Figura 4, salmueras que contienen cloruro de sodio, ácido sulfámico y fosfato de sodio monobásico (NaH_2PO_4) disueltos en agua de modo que el cloruro era de 10 g/L, el contenido de ácido sulfámico osciló entre una relación molar de cloruro a ácido sulfámico de 0.05: 1 a 0.5: 1, y el contenido de fosfato sódico monobásico osciló entre 2 y 25 g/L se electrolizó con un voltaje aplicado de placa a placa de celda de 6V. Antes de la electrólisis, el pH de estas salmueras se midió junto con el pH, las propiedades de Cloro Disponible Libre (FAC) y Cloro Total (TC) de las soluciones oxidantes. Estas medidas se registran en las tablas 10 a 13. Como demuestran estos resultados, existe una relación compleja y no lineal entre la composición de la salmuera y la composición de la solución oxidante producida por electrólisis de una salmuera específica.

Contenido de fosfato de sodio monobásico en la salmuera (g/L)	Relación de ácido sulfámico a cloruro en la salmuera	pH de la salmuera	pH del oxidante	Contenido de FAC del oxidante (mg/L)	Contenido de TC del oxidante (mg/L)
2	0:1	5.17	7.33	1925	1950
2	0.05:1	1.99	10.13	575	2475
2	0.1:1	1.51	7.02	275	2650
2	0.15:1	1.40	2.48	225	2600
2	0.25:1	1.23	1.46	75	2900

Tabla 10

Contenido de fosfato de sodio monobásico en la salmuera (g/L)	Relación de ácido sulfámico a cloruro en la salmuera	pH de la salmuera	pH del oxidante	Contenido de FAC del oxidante (mg/L)	Contenido de TC del oxidante (mg/L)
5	0:1	5.14	6,92	2250	2375
5	0.05:1	2.19	6.64	475	2350
5	0.1:1	1.86	6.08	475	2625
5	0.15:1	1.64	2.63	375	2675
5	0.25:1	1.37	1.57	50	2800

Tabla 11

Contenido de fosfato de sodio monobásico en la salmuera (g/L)	Relación de ácido sulfámico o a cloruro en la salmuera	pH de la salmuera	pH del oxidante	Contenido de FAC del oxidante (mg/L)	Contenido de TC del oxidante (mg/L)
10	0:1	4.81	6.38	2175	2271
10	0.05:1	2.40	6.05	500	2425
10	0.1:1	2.07	5.52	575	2600
10	0.15:1	1.84	2.67	250	2450
10	0.25:1	1.56	1.87	100	2700

Tabla 12

Contenido de fosfato de sodio monobásico en la salmuera (g/L)	Relación de ácido sulfámico o a cloruro en la salmuera	pH de la salmuera	pH del oxidante	Contenido de FAC del oxidante (mg/L)	Contenido de TC del oxidante (mg/L)
25	0:1	4.42	5.75	2125	2275
25	0.05:1	2.79	5.46	450	2350
25	0.1:1	2.47	5.04	475	2525
25	0.15:1	2.19	2.91	350	2650
25	0.25:1	1.94	2.27	275	2575

Tabla 13

Ejemplo 7

Utilizando un sistema de electrólisis similar al representado en la Figura 1, las aguas producidas a partir de las operaciones de producción de petróleo y gas se electrolizaron con y sin la presencia de ácido sulfámico añadido. En esta prueba, el agua producida no modificada se electrolizó primero como control, y luego se añadió ácido sulfámico de una solución al 15% de modo que la concentración de ácido sulfámico en el agua producida fue de 5.3 s 13.2 g/L. Estas aguas producidas se electrolizaron luego con un voltaje aplicado de placa a placa de celda de 4 a 5 V, y la corriente de la celda se registró durante la electrólisis. Se recogieron muestras de las soluciones electrolizadas y se analizaron para determinar el contenido de FAC, el contenido de TC y el pH. Además, también se observó la presencia o ausencia de olores de cloramina que emanaban de la solución electrolizada. Los resultados de estas mediciones se proporcionan en la Tabla 14. Tal como se puede ver y según lo esperado con base en los datos de experimentos de laboratorio, la modificación del agua producida con ácido sulfámico dio como resultado la producción de soluciones oxidantes constituidas principalmente por halógeno estabilizado con ácido sulfámico/sulfamato (principalmente cloro). El aumento del contenido de ácido sulfámico tuvo varios impactos sobre la naturaleza química de la solución electrolizada, incluido el aumento del contenido total de cloro de la solución e inicialmente el pH de la solución electrolizada con bajo contenido de ácido sulfámico y luego la disminución rápida del pH de la solución electrolizada cuando el contenido de ácido sulfámico del agua producida modificada era alto. De manera importante e inesperada, hubo un claro olor a cloramina en la solución electrolizada cuando no se añadió ácido sulfámico o cuando se añadió una baja cantidad de ácido sulfámico antes de la electrólisis. Sin embargo, una vez que el contenido de ácido

sulfámico del agua producida antes de la electrólisis era al menos de 5.3 g/L, el olor a cloramina desapareció por completo. Esta observación contradice claramente la expectativa de la presencia de cloraminas volátiles cuando el pH de una solución es bajo y la ausencia de estos compuestos cuando el pH de la solución es alto. Estos resultados indicaron que tanto en el control como en las aguas producidas con ácido sulfámico de 4.0 g/L se produjeron dicloramina y tricloramina durante el proceso de electrólisis y persistieron hasta cierto punto en la solución electrolizada. Esto probablemente indica que, bajo estas condiciones, estas cloraminas se forman en o cerca del ánodo durante la electrólisis y se llevan a cabo desde la celda electrolítica, ya sea como parte de la solución oxidante o, más probablemente, en la fase gaseosa. Cuando se agregan concentraciones más altas de ácido sulfámico al agua producida antes de la electrólisis, la formación de dicloramina y tricloramina volátiles se suprime claramente, posiblemente debido a la presencia de un gran exceso molar de ácido sulfámico en relación con el amoníaco. El contenido de amoníaco en las aguas usadas en estas pruebas es típicamente de aproximadamente 100 mg/L (5.5 mM). Las salmueras condicionadas mediante la adición de 5.3 g/L de ácido sulfámico (42.4 mM) dieron como resultado una solución oxidante sin olor apreciable de cloramina (es decir, la cantidad de cloramina estaba por debajo del umbral de detección de olor), indicando un exceso molar de ácido sulfámico de al menos 7.7 ($42.4/5.5$) es requerido para suprimir la formación de dicloramina y tricloramina. Dado que los olores de cloramina se detectaron para la prueba con ácido sulfámico a una concentración de 4.0 g/L (32 mM), se puede suponer que un exceso molar de ácido sulfámico de 5.8 fue insuficiente para prevenir completamente la formación de dicloramina y tricloramina en esta agua mientras un exceso

molar de 7.7 fue suficiente para prevenir la formación de dicloramina y tricloramina. Aunque no se midió en esta prueba, el acondicionamiento de las aguas utilizadas en esta prueba con una concentración de ácido sulfámico de al menos 3.9 g/L da como resultado un pH de menos de 7 antes de la electrólisis y una concentración de ácido sulfámico de ~ 8 g/L da como resultado un pH de 2 o menos. Antes del acondicionamiento con ácido sulfámico, el pH de estas aguas típicamente oscilaba entre 7 y 8.

Contenido de ácido sulfámico aproximado del agua producida (g/L)	Corriente de celda (A)	Contenido de FAC de solución electrolizada (mg/L)	Contenido de TC de solución electrolizada (mg/L)	pH de la solución electrolizada	Olores de cloraminas detectados
0	40.5	1725	1775	8.02	Si
4.0	43.9	525	1925	8.61	Si
5.3	51.4	375	2375	8.4	Ausente
6.6	43.7	300	1975	6.47	Ausente
7.9	51	499	2300	6.11	Ausente
9.2	44.8	175	2200	4.3	Ausente
10.6	52.7	275	2475	2.26	Ausente
11.9	50.5	250	2600	1.78	Ausente
13.2	55.5	275	2575	1.6	Ausente

Tabla 14

Ejemplo 8

Utilizando un sistema de electrólisis similar al representado en la Figura 1, las aguas producidas a partir de las operaciones de producción de petróleo y gas se electrolizaron con y sin la

presencia de ácido sulfámico añadido. En esta prueba, se introdujeron ácido sulfámico y cloruro de sodio en el agua producida antes de la electrólisis mediante la inyección de una solución compuesta de ~7,5% en peso de ácido sulfámico y ~180 g/L de cloruro de sodio. Las aguas producidas modificadas se electrolizaron con un voltaje de placa a placa de la celda de 4 a 5 V y se registró la corriente de la celda durante la electrólisis. Se recogieron muestras de las soluciones electrolizadas y se analizaron para determinar el contenido de FAC, el contenido de TC y el pH. Como se puede observar, aumentar la cantidad de iones de cloruro claramente resultó en una mayor producción de oxidante, con concentraciones de TC oxidante que aumentan de 1325 mg/L en la cantidad más baja de cloruro de sodio agregado hasta 2875 mg/L con la mayor cantidad de cloruro de sodio agregado. A pesar de la naturaleza altamente ácida de cada solución producida bajo las diversas condiciones probadas, no se detectó nuevamente olor a cloramina. Se debe anotar también que el amoníaco medido en esta agua el día que se realizó esta prueba determinó que la concentración de amoníaco era de 28 mg/L (1.6 mM). Como la cantidad más baja de ácido sulfámico añadida a la salmuera antes de la electrólisis fue de 6.4 g/L (51.2 mM), el ácido sulfámico estaba presente en un exceso molar de 32 veces con respecto al amoníaco, que es más alto que el umbral establecido con los datos en el Ejemplo 7 para evitar la notable formación de dicloramina y tricloramina. Aunque no se midió en esta prueba, el acondicionamiento de las aguas utilizadas en esta prueba con una concentración de ácido sulfámico de al menos 3.9 g/L da como resultado un pH inferior a 7 antes de la electrólisis y una concentración de ácido sulfámico de ~ 8 g/L da como resultado un pH de 2 o menos. Antes del acondicionamiento con

ácido sulfámico, el pH de estas aguas típicamente oscilaba entre 7 y 8.

Ácido sulfámico aproximado añadido al agua producida (g/L)	Cloruro de sodio aproximado añadido al agua producida (g/L)	Contenido de FAC de solución electrolizada (mg/L)	Contenido de TC de solución electrolizada (mg/L)	pH de la solución electrolizada
6.4	15.4	150	1325	2.92
12.2	29.4	225	2000	No medido
20.4	49.0	300	2450	1
25.7	61.7	225	2875	1

Tabla 15

Ejemplo 8

La formación de acumulaciones dentro de la celda electrolítica así como en los componentes finales se observó mientras se electrolizaban las aguas producidas por las operaciones de producción de petróleo y gas en diversas condiciones usando un sistema similar al representado en la Figura 1. La electrólisis de agua producida no modificada durante 30 minutos dio como resultado que una válvula expuesta a la solución electrolizada en la parte inferior de la celda electrolítica se volviera difícil de operar, lo que indicaba que se estaban formando acumulaciones dentro del mecanismo de la válvula. La desconexión de la celda electrolítica y el enjuague del sistema de electrólisis con agua producida modificada con ácido sulfámico de modo que el pH del agua modificada fuera menor que 2 dieron como resultado una sustancial evolución de dióxido de carbono y la válvula se volvió más fácil de operar. Ambas observaciones indican la eliminación de acumulaciones,

específicamente acumulaciones de carbonato que pueden dar como resultado la producción de dióxido de carbono. También se observó una decoloración anaranjada del agua, lo que indica la disolución de las acumulaciones a base de hierro. La electrólisis del agua producida modificada con suficiente ácido sulfámico de manera que el pH de la solución electrolizada fuera menor que 2 durante hasta 12 horas no produjo ningún cambio en la capacidad operativa de la válvula en la parte inferior de la celda electrolítica. La desconexión de la celda electrolítica y el enjuague del sistema de electrólisis con agua producida modificada con ácido sulfámico de modo que el pH del agua modificada fuera menor a 2 dieron como resultado una modesta evolución del dióxido de carbono. En una prueba posterior, la celda electrolítica se abrió después de operar durante 12 horas en condiciones en las que se utilizó ácido sulfámico para modificar el agua producida antes de la electrólisis, de modo que el pH del agua producida se redujo a menos de 2. La celda no se limpió después de esta prueba, y el examen de las celdas reveló una cantidad sustancial de acumulaciones dentro de la celda, aunque no se detectó aumento de acumulaciones en los componentes finales del sistema de electrólisis. Se encontró que las muestras de este material son fácilmente solubles en una solución diluida de ácido sulfámico. En general, estos resultados indican que se formarán acumulaciones dentro de la celda electrolítica a pesar de la presencia de aguas de alimentación que sean altamente ácidas y soluciones electrolizadas, probablemente debido al entorno de pH muy alto alrededor del cátodo, pero no se acumularán en los componentes del sistema de electrólisis en la parte inferior de la celda electrolítica. Dado que el material dentro de la celda es soluble en una solución diluida de ácido sulfámico, la desactivación de la celda mientras se continúa enjuagando

con agua producida modificada con ácido sulfámico permitirá la disolución y eliminación completa de las acumulaciones que estarán presentes dentro del cuerpo de la celda electrolítica.

Ejemplo 9

Utilizando un sistema de electrólisis similar al representado en la Figura 1, las salmueras que comprenden cloruro de sodio saturado, sulfato de amonio y sulfamato de potasio fueron electrolizadas. En todos los casos, las salmueras se electrolizaron con un voltaje entre placa y placa de la celda de aproximadamente 4.3 V. El pH de la salmuera y la solución electrolizada, así como el contenido de FAC y TC de la solución electrolizada, se midieron y registraron en la Tabla 16. Aquí, cuando todos los componentes estaban presentes en la solución, se encontró que las salmueras eran levemente ácidas con un pH entre 6 y 7, mientras que las soluciones electrolizadas tenían un pH superior a 11 (es decir, tenían un pH alto). Las salmueras que contienen 50 g/L de sulfamato de potasio tienen una concentración molar de sulfamato de 0.37 M, 100 g/L de sulfamato de potasio tienen una concentración molar de sulfamato de 0.74 M, mientras que las salmueras que contienen 150 g/L de sulfamato de potasio tienen una concentración de sulfamato molar de 1.11 M. Las salmueras que contienen 2 g/L de sulfato de amonio tienen una concentración molar de amonio de 0.03 M, las salmueras que contienen 4.9 g/L de sulfato de amonio tienen una concentración molar de amonio de 0.074 M y las salmueras que contienen 19.5 g/L de sulfato de amonio tienen una concentración molar de amonio de 0.295 M. Cuando el sulfamato está presente en un exceso molar de aproximadamente 12.3 o mayor en relación con el amoníaco en la salmuera, entonces hay suficiente estabilizador para prevenir la formación notable de dicloramina y tricloramina. Estas especies

son detectables cuando el sulfamato está presente en un exceso molar inferior de aproximadamente 5 en relación con el amoníaco, y extremadamente notable cuando el sulfamato está presente en un exceso molar incluso más bajo de aproximadamente 1.25 en relación con el amoníaco. Estos resultados demuestran que el exceso molar suficiente de sulfamato u otro compuesto de estabilización de halógeno, en relación con el amoníaco para evitar la formación de cantidades notables de dicloramina y tricloramina, está entre 5 y 12.3.

Las pruebas de inactivación de microbios se llevaron a cabo utilizando soluciones preparadas de acuerdo con algunas de las formulaciones de salmuera descritas en la Tabla 16. Las soluciones producidas mediante la electrólisis de estas salmueras se usaron para desinfectar bacterias que contienen agua. En un ejemplo, se encontró que la solución producida a través de la electrólisis de una salmuera saturada de cloruro de sodio que contenía tanto 100 g/L de sulfato de potasio añadido como 5 g/L de sulfato de amonio añadido fue hasta 100 veces más eficaz para inactivar las bacterias que la solución producida a través de la electrólisis de una salmuera saturada de cloruro de sodio que contiene únicamente 100 g/L de sulfamato de potasio añadido y sin sulfato de amonio añadido. Se cree que esta eficacia mejorada de inactivación microbiana se debe a la presencia de monoclорamina, ya que las cantidades de dicloramina y tricloramina están por debajo del umbral de detección de olor.

Concentración de sulfamato de potasio en la salmuera (g/L)	Concentración de sulfato de amonio en la salmuera (g/L)	pH de la salmuera	Contenido de FAC del oxidante (mg/L)	Contenido de TC del oxidante (mg/L)	pH del oxidante	Olor a cloramina
50	0	7.23	2450	4150	11.53	Ninguno

50	19.5	6.38	1450	2675	11.06	Moderado
50	4.9	6.71	2100	3425	11.38	Débil
50	2	6.9	2250	3450	11.46	Ninguno
100	0	6.8	1050	3775	11.68	Ninguno
100	19.5	6.45	1000	3000	11.39	Ninguno
100	4.9	6.77	1175	3500	11.59	Ninguno
100	2	6.91	1075	3600	11.68	Ninguno

Tabla 16

Aunque la invención se ha descrito en detalle con referencia particular a las incorporaciones descritas, otras incorporaciones pueden lograr los mismos resultados. Las variaciones y modificaciones de la presente invención serán obvias para las personas versadas en la materia y están destinadas a cubrir todas las modificaciones y equivalentes de este tipo. Las descripciones completas de todas las patentes y publicaciones citadas anteriormente se incorporan en el presente documento como referencia.