

TÍTULO: DISPOSITIVO Y PROCESO DE DESALINIZACIÓN PARA LA RECUPERACIÓN Y
VALORIZACIÓN DE CLORUROS EN SOLUCIONES DILUIDAS

Solicitante: Genio Srl, Vicolo San Giovanni Sul Muro 9, Milán (MI), 20121 - Italia

Inventores: Stefano Cavalli y Marco Trevisan

* * * * *

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un dispositivo y proceso de desalinización para el tratamiento de recuperación y valorización de soluciones que contienen cloro a partir de residuos industriales, mineros o de tratamiento de aguas, incluidas las salmueras marinas, a modo de ejemplo no limitativo, para la producción de desinfectantes y el secuestro de CO₂ atmosférico, por ejemplo.

TÉCNICA ANTERIOR

La reducción de los niveles de cloruros por debajo de los niveles permitidos de vertido a las aguas superficiales (generalmente del orden de 1.000 ppm) es una de las principales cuestiones en el campo del tratamiento de aguas, ya que los cloruros, a diferencia de otros elementos o compuestos como el calcio, el magnesio, los sulfatos, etc., no pueden tratarse en plantas físico-químicas aprovechando sales poco solubles, óxidos, hidróxidos o agentes floculantes.

Sin embargo, las sales de cloro, es decir, los cloruros, son uno de los contaminantes más comunes de las aguas residuales procedentes de procesos industriales (industrias alimentarias, textil, de tratamiento de metales, galvanía, etc.), de la minería, de la extracción de petróleo (Fracturación hidráulica) y, por último, de las actividades relacionadas con la desalinización de agua marina para la producción de agua potable destinada al consumo humano.

Hasta la fecha, los métodos más utilizados para reducir el cloruro por debajo de los límites permitidos de vertido a las aguas superficiales dependen en gran medida de su nivel de concentración de cloruro. En el caso de niveles cercanos al umbral (<5.000 ppm), generalmente las aguas residuales se mezclan con otras aguas residuales con un bajo contenido en cloruros y después se someten a un tratamiento químico y físico de la mezcla resultante. Para concentraciones superiores a 70.000 ppm, las únicas tecnologías aplicables implican métodos de evaporación que permiten recuperar un volumen de agua concentrándola hasta alcanzar (posiblemente) la saturación, con una posterior recuperación sólida de las sales de cloro. En el caso de concentraciones intermedias entre 5.000 y 70.000 ppm, el método consiste normalmente en aplicar, en serie, una depuración mediante membrana osmótica y, en consecuencia, una recuperación evaporativa del rechazo osmótico concentrado.

Ni que decir tiene que, dados los elevados costes de las instalaciones y de la energía relacionados con los tratamientos de ósmosis inversa y evaporación, no es infrecuente que se produzcan fenómenos fraudulentos de vertido al medio ambiente o de deslocalización, cuando es posible, a

países con una normativa medioambiental inadecuada que permite el vertido a las aguas superficiales.

Otro método desarrollado a principios de la década de 2000 y comercializado por el Solicitante con el nombre de SMIT es objeto de la patente europea EP 3 250 516, y prevé la utilización de un aparato electroquímico para extraer las sales de cloro disueltas en una solución acuosa produciendo simultáneamente una solución acuosa desprovista de sales de cloro y dos compuestos químicos, uno de los cuales es ácido clorhídrico HCl y el otro una base, mediante un proceso inverso de neutralización ácido-base. El procedimiento descrito en la patente mencionada prevé la utilización de dos electrodos enriquecidos con un catalizador que, alimentando la celda con oxígeno atmosférico e hidrógeno, permite obtener dos reacciones químicas en las superficies de los electrodos que dan lugar a la producción, por una parte, de iones H^+ y, por otra, de iones OH^- . Debido al principio de electroneutralidad de las soluciones acuosas, el aumento de la concentración de estas especies iónicas en la cámara que contiene los dos electrodos implica el desplazamiento de las especies iónicas cargadas contenidas en la salmuera tratada a través de membranas aniónicas y catiónicas dedicadas con el consiguiente secuestro de las mismas.

A pesar de la gran ventaja introducida por esta tecnología dada por el hecho de que es posible obtener una valorización química de las salmueras tratadas y una consecuente producción de energía eléctrica a partir del proceso electroquímico implicado, esta tecnología presenta varios problemas, resumidos a continuación:

El elevado coste de los catalizadores utilizados para la fabricación de los electrodos (como los óxidos de platino) implica un elevado desembolso inicial para la construcción de una planta que sólo hace posible su aplicación en el caso de que las aguas residuales tratadas supongan unos costes de eliminación muy elevados. Las soluciones producidas, tanto ácidas como básicas, no pueden producirse a una concentración deseada ya que el pH de las dos soluciones debe mantenerse por encima de 1 en el caso de la solución ácida y por debajo de 13 en el caso de la solución básica.

La utilización de una reacción espontánea no permite controlar la tasa de producción de iones H^+ y OH^- ya que este proceso es directamente proporcional a la conductividad eléctrica de la salmuera tratada. Este fenómeno implica una disminución de la tasa de producción de iones a medida que disminuye la salinidad de la salmuera tratada, lo que hace que este tipo de tecnología no sea económicamente competitiva en el caso de salmueras que contengan menos de 35.000 ppm de cloruros.

Por último, la necesidad de suministrar hidrógeno gaseoso a la celda requiere que una planta de tipo SMIT esté flanqueada por una planta de producción *in situ* de hidrógeno. Estas plantas pueden construirse con tecnología de electrólisis del agua o de reformado de hidrocarburos fósiles y no fósiles. Esto no determina un límite en el caso de aplicaciones en zonas próximas a áreas urbanizadas; sin embargo, sí representa un límite técnico en el caso de que el área implicada para

la realización de las plantas no esté equipada para la gestión de suministros constantes de hidrocarburos.

El sistema de desalinización descrito en el documento WO 2016/120717 A1 funciona con electrodos de difusión y oxida en H_2 el ánodo para formar H^+ y reduce el O_2 en el cátodo para formar OH^- para convertir el agua salobre en agua potable.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El objeto de la invención es superar los inconvenientes mencionados y proponer un dispositivo y un proceso para la recuperación y la valorización de cloruros en soluciones diluidas, en particular salmueras con concentraciones de cloruros que pueden ser inferiores a 35.000 ppm y superiores a 5.000 ppm.

La invención tiene también por objeto proponer un dispositivo y un procedimiento para el tratamiento de recuperación de soluciones que contienen cloruros con bajos costes de gestión y de inversión y que puede valorizar químicamente los compuestos tratados.

Otros fines o ventajas de la invención se desprenderán de la siguiente descripción.

En un primer aspecto de la invención, el objeto se consigue mediante un dispositivo desalinizador que comprende al menos una celda electroquímica que comprende:

(a) un ánodo adecuado para permitir la reacción electroquímica de oxidación del ion OH^- y la consiguiente producción de oxígeno gaseoso y liberación de protones H^+ en una solución en la que dicho ánodo está contenido en una cámara anódica adaptada para contener o bien que contiene una solución ácida como anolito;

(b) un cátodo conectado mediante una conexión eléctrica a dicho ánodo y adaptado para hacer posible la reacción electroquímica de reducción del protón H^+ y consiguiente producción de hidrógeno gaseoso y liberación en la solución de iones OH^- , en la que dicho cátodo está contenido en una cámara catódica adaptada para contener o bien una solución básica como catolito, en particular una solución acuosa de $NaOH$;

(c) un sistema para alimentar dicha cámara anódica con el anolito;

(d) un sistema para alimentar dicha cámara catódica con el catolito;

(e) una membrana de intercambio catiónico impermeable a los iones OH^- y permeable a los cationes, en particular permeable al Na^+ ;

(f) una membrana de intercambio aniónico impermeable a los iones H^+ y permeable a los aniones, en particular permeable al Cl^- ;

en donde dicha cámara anódica y dicha cámara catódica están separadas por dicha membrana de intercambio catiónico y por dicha membrana de intercambio aniónico que, a su vez, están separadas por una tercera cámara adaptada para contener o no una solución acuosa de sales de cloruro, en particular $NaCl$,

en donde

(α) dicha membrana de intercambio catiónico es simultáneamente una pared, o parte de la misma, de dicha cámara catódica y de dicha tercera cámara, de manera que desde la tercera cámara a la cámara catódica es posible un paso de cationes salinos, en particular para Na^+ ;

(β) dicha membrana de intercambio aniónico es simultáneamente una pared o una parte de la misma de dicha cámara anódica y de dicha tercera cámara, de manera que desde la tercera cámara a la cámara anódica es posible un paso de aniones salinos, en particular Cl^- .

En variantes preferidas, dichos electrodos están hechos de acero inoxidable o grafito. Ventajosamente, dichas membranas están hechas de material polimérico reforzado, en particular policetonas (PK). Los materiales de los electrodos y las membranas pueden ser diferentes; simplemente deben ser adecuados para las reacciones y permeabilidades especificadas anteriormente. El experto en la materia puede identificar fácilmente electrodos y membranas adecuados.

En una realización preferida de la invención, el dispositivo de desalinización (es decir, la unidad de control relativa adaptada para gestionar sus diversos componentes incluidos en el dispositivo) está configurado para realizar el siguiente algoritmo:

(i) alimentar la cámara anódica (14; 114) a través del sistema de alimentación de dicha cámara anódica con anolito, preferentemente agua;

(ii) alimentar la cámara catódica (16; 116) mediante el sistema de alimentación de dicha cámara catódica con el catolito, preferentemente agua, o la base producida en la misma a concentración reducida;

(iii) alimentar la tercera cámara (12; 112) con una solución salina de cloruro concentrada;

(iv) oxidación del OH^- en el ánodo (18) con formación de oxígeno O_2 y protones H^+ ;

(v) reducción de H^+ en el cátodo (20) con formación de hidrógeno H_2 e iones hidróxido OH^- .

La membrana aniónica retiene dentro de la cámara de acidificación anódica los protones H^+ , haciendo posible, sin embargo, el tránsito de iones negativos como el ion cloruro Cl^- desde la cámara central. La cámara central se realiza preferentemente de forma que permita el tránsito de la solución salina tratada y maximice el tiempo de residencia de la misma dentro de la cámara, minimizando al mismo tiempo la superficie activa utilizada. Se entiende por superficie activa las dos paredes de la cámara delimitadas respectivamente por la membrana aniónica y la membrana catiónica.

A la inversa, la membrana catiónica retiene los iones OH^- dentro de la cámara catódica de producción básica, permitiendo sin embargo el tránsito de iones positivos como el ion sodio Na^+ desde la cámara central.

Para asegurar la continuidad de las reacciones electroquímicas y la migración de los iones salinos de la solución a tratar en la cámara anódica y en la cámara catódica, en dicho dispositivo de desalinización según la invención cada una de dichas cámaras está provista preferentemente de una entrada y una salida, concretamente:

(a) la cámara anódica está provista de una entrada para el anolito fresco y una salida para el anolito más ácido enriquecido con aniones salinos, en particular Cl^- o derivados de los mismos, y oxígeno;

(b) la cámara catódica está provista de una entrada para el catolito fresco y una salida para el catolito más básico enriquecido con cationes salinos, en particular Na^+ e hidrógeno; y

(c) la tercera cámara está provista de una entrada para la solución salina inicial y una salida para la solución salina de concentración reducida.

En una realización particularmente ventajosa de la invención, el dispositivo de desalinización comprende además:

(g) un dispositivo de separación gas-líquido, en particular un depurador gas-líquido, adaptado para recuperar el hidrógeno producido que está conectado a la salida de la cámara catódica y que está conectado preferentemente a una celda de combustible.

Un dispositivo de separación gas-líquido permite recuperar la parte de hidrógeno producido en la cámara de producción de base, por lo tanto en la cámara catódica, con el fin de reutilizarlo *in situ*, por ejemplo, para la producción de electricidad mediante una celda de combustible. La energía eléctrica producida puede utilizarse inmediatamente para alimentar la celda electroquímica del dispositivo de desalinización, lo que permite reducir hasta en un 15% la potencia necesaria para alimentarlo a partir de una fuente directa. Otros sistemas de separación gas-líquido son también conocidos en el estado de la técnica.

Una realización particularmente preferida de la invención prevé que el dispositivo de desalinización comprenda además:

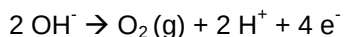
(h) un reactor de carbonatación cuya cámara catódica comprende una entrada y una salida que están conectadas a un circuito en el que se inserta dicho reactor de carbonatación.

El reactor de carbonatación difunde ventajosamente un gas que contiene dióxido de carbono dentro de la solución básica producida y circula en un circuito entre la cámara catódica y el reactor de carbonatación. Este procedimiento permite que el pH de la solución básica permanezca tamponado, ventajosamente entre 8,5 y 9,5, garantizando un funcionamiento y una durabilidad óptimos de las membranas. El mantenimiento del pH tamponado permite también aumentar la concentración de reactivo tomado de la solución de tratamiento, hasta obtener una solución de carbonatos saturados que pueden entonces tomarse continuamente de la solución por precipitación. Cuando se alimenta con aire atmosférico, el reactor ayuda a reducir su carga de CO_2 . Así pues, el reactor de carbonatación tiene el doble objetivo de mantener amortiguado el pH de la solución básica en la cámara catódica y de permitir el secuestro del dióxido de carbono atmosférico mediante la producción de carbonatos y bicarbonatos sólidos que pueden extraerse de la solución por cristalización mediante sobresaturación.

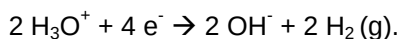
Ventajosamente, el anolito fresco es simplemente agua o una solución con un pH próximo a 7, mientras que el catolito fresco es ventajosamente una solución básica diluida, preferentemente procedente de la recirculación de NaOH producida en la cámara catódica y tamponada durante su

paso por un reactor de descarbonatación. La solución salina fresca es ventajosamente una solución concentrada de NaCl.

Estas soluciones frescas se someten entonces a reacciones químicas, como en la cámara anódica:



y en la cámara catódica:



Se forma entonces un ácido en la cámara anódica y una base en la cámara catódica.

Otro aspecto de la invención se refiere a una celda electroquímica adecuada para su uso en el dispositivo de desalinización según la invención. Preferentemente comprende:

- (i) una primera placa que soporta en una primera ventana aplicada a dicha primera placa dicha cámara anódica de recorrido con forma meandro que tiene un espesor con respecto al plano de prolongación del recorrido con forma meandro preferentemente no superior a 6 mm y que tiene en sus extremos una entrada y una salida para el anolito;
- (ii) una segunda placa que soporta en una segunda ventana aplicada en dicha segunda placa dicha cámara central de recorrido con forma meandro con un espesor con respecto al plano de la extensión del recorrido con forma meandro que preferentemente no excede de 6 mm y con una entrada y una salida para la solución salina en sus extremos; y
- (iii) una tercera placa que soporta en una tercera ventana aplicada a dicha tercera placa dicha cámara catódica de recorrido con forma meandro con un espesor con respecto al plano de la prolongación del recorrido con forma meandro que preferentemente no excede de 6 mm y con una entrada y una salida para el catolito en sus extremos,
- (iv) dicha membrana de intercambio aniónico interpuesta entre dichas primera y segunda placas
- (v) dicha membrana de intercambio catiónico interpuesta entre dicha segunda y dicha tercera placa;
- (vi) un ánodo de placa dispuesto junto a dicha primera placa en el lado opuesto a la posición de la membrana de intercambio aniónico; y
- (vii) un cátodo de placa dispuesto junto a dicha tercera placa en el lado opuesto a la posición de la membrana de intercambio aniónico;

en donde placas, membranas y electrodos se superponen en el siguiente orden: ánodo, cámara anódica, membrana de intercambio aniónico, cámara central, membrana de intercambio catiónico, cátodo,

en donde cada placa está provista opcionalmente de una pluralidad de primeros orificios dispuestos de tal manera que con la superposición de las placas queden alineados de forma que puedan conectarse con los medios de fijación pertinentes;

en donde cada placa está provista de una pluralidad de segundos orificios divididos en tres pares de orificios para transportar los flujos de anolito, catolito y solución salina a canales separados, un orificio de cada par provisto para la entrada del flujo respectivo en el sistema y el otro orificio para

la salida del sistema, en donde los orificios correspondientes están dispuestos de tal manera que con la superposición de las placas se alinean de modo que puedan conectarse para formar canales separados para los flujos relativos,

en donde cada placa está provista preferentemente de una pluralidad de terceros orificios para la recogida de los gases formados respectivamente en la cámara anódica y catódica y dispuestos de tal manera que con la superposición de las placas estén alineados de forma que puedan conectarse para formar canales separados para los flujos de gas relativos de las cámaras respectivas,

en donde cada flujo pasa a través de todo el sistema a lo largo del canal formado por los agujeros superpuestos relativos, pero una comunicación con la entrada de la cámara se realiza sólo en la placa que lleva la cámara a la que se dedica el flujo del canal relativo, de tal manera que permite que el flujo pase a través de la cámara y entre a través de la salida de la cámara en el canal de salida correspondiente formado por la respectiva serie de agujeros.

La realización de las celdas electroquímicas en forma de tres placas con cámaras en forma de meandro o serpentina permite tener una superficie máxima, por lo tanto una superficie de contacto máxima entre cada cámara y la relativa membrana de intercambio iónico, con un espesor o volumen mínimo de las propias cámaras, una extensión prácticamente laminar de las cámaras obteniendo una distribución uniforme y homogénea de las correspondientes soluciones contenidas en las mismas y garantizando una desgasificación regular. La forma de meandro permite crear un largo recorrido de soluciones dentro de cada cámara en un espacio muy reducido.

En combinación con una superficie de contacto optimizada, este ahorro de espacio hace posible la reducción del área de las membranas necesarias para separar las celdas individuales, un hecho muy significativo en vista de los elevados costes de las membranas.

En una realización preferida, el dispositivo de desalinización comprende como al menos una celda electroquímica la celda electroquímica que se acaba de describir. Sin embargo, se entiende que la celda electroquímica puede estar equipada con otros tipos de electrodos y alimentada con otros tipos de soluciones para llevar a cabo otras reacciones electroquímicas y no está, por tanto, estrictamente relacionada con la desalación descrita.

Las celdas electroquímicas de placas pueden complementarse con placas adicionales creando celdas de celdas que pueden aplicarse en dispositivos de desalinización según la invención, pero también en otros contextos que requieran soluciones y tipos de electrodos diferentes, sin dejar de trabajar con el principio de tres cámaras de la unidad más pequeña de la celda.

En una variante de la invención, una pluralidad de celdas electroquímicas de tres cámaras se agrupan en una celda de celdas según:

variante (A) en la que los elementos individuales se suceden según el esquema siguiente:

$[+AZC-][+AZC-]_n$ con $n = 1, 2, \dots$;

O según:

la variante (B) en la que los elementos individuales se suceden según el siguiente esquema:

+AZC-CZA+AZC-CZA+.....+AZC- con número variable de grupos AZC y CZA en los que las unidades con tres cámaras adyacentes tienen en común el electrodo correspondiente, en donde para ambas variantes (A) y (B), A es una placa con cámara anódica, Z es una placa con cámara central, C es una placa con cámara catódica, el signo "+" un ánodo y el signo "-" un cátodo, entre las cámaras adyacentes A y Z se coloca una membrana de intercambio aniónico y entre las cámaras adyacentes Z y C una membrana de intercambio catiónico; y en donde para ambas variantes (A) y (B) las cámaras del mismo tipo están conectadas a través de las entradas y salidas relativas de las cámaras y los orificios correspondientes en las placas. El principio de las celdas electroquímicas de placa se ilustra más adelante con referencia a la figura 2, en la que pueden variar las configuraciones (número y disposición) de los orificios para conectar las entradas y salidas de las distintas cámaras.

En una realización según la invención para explotar la tecnología a gran escala, el dispositivo de desalinización comprende no sólo al menos una celda electroquímica sino una pluralidad de ellas, por ejemplo 50, en una configuración multipolar en una celda que contiene las celdas de polaridad alterna. Ventajosamente, la superficie activa de las membranas y electrodos es de aproximadamente 1600 cm². La celda puede alimentarse a través de un generador de corriente continua a una tensión comprendida entre 0 y 9 voltios. En una versión preferida de la invención, la celda se alimenta con una tensión constante comprendida entre 2,5 y 3,5 V y una corriente comprendida entre 4,5 y 6,5 mA/cm² para cada celda, por ejemplo a través de un sistema fotovoltaico y un estabilizador de tensión o a través de un generador de corriente continua alimentado por la tensión de red. De forma alternativa o complementaria, puede alimentarse con la energía producida por la celda de combustible antes mencionada. El amperaje depende de la conductividad de la salmuera tratada. Para un mismo voltaje, una salmuera menos rica en sales produce una corriente menor, por lo que el intervalo anterior puede ampliarse a 0,5 - 6,5 mA/cm².

El flujo de la solución salina a tratar se mantiene preferentemente estable dentro de la cámara central de cada celda, esto de forma ejemplar mediante el uso de bombas dosificadoras peristálticas que pueden ser controladas utilizando un controlador lógico programable (PLC) mediante la monitorización de la conductividad de la solución analizada en el punto donde sale de la celda. También en el interior de la cámara anódica y catódica, ventajosamente, se mantiene estable un flujo de anolito/catolito, como por ejemplo un flujo de agua, por ejemplo mediante el uso de bombas dosificadoras peristálticas gestionadas mediante PLC monitorizando el pH de las mismas soluciones analizadas en el punto donde salen de la celda.

A este respecto, el dispositivo de desalinización según la invención comprende sistemas de bombeo de velocidad regulable para alimentar dichas cámaras.

Controlando la velocidad de bombeo de la solución a tratar y la tensión aplicada a la celda, es posible realizar un control dinámico continuo de su capacidad de desalación, asegurando que a la salida de la cámara central se dispone de una solución que contiene un nivel de cloruros acorde con los valores requeridos.

En una realización alternativa de la invención, el dispositivo desalinizador comprende además un sistema de ósmosis inversa para dividir la solución que sale de la cámara central en una fracción de agua dulce y una fracción de solución salina concentrada que alimenta en un circuito la cámara central de la celda electroquímica y en la que, preferentemente, la planta de ósmosis inversa se alimenta no sólo de la solución salina que sale de la cámara central sino también de agua salobre. El agua salobre tiene una salinidad igual o al menos similar a la de la solución que sale de la cámara central para extraer una porción adicional de agua potable.

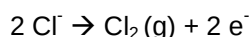
En el tratamiento de aguas marinas, por ejemplo, esta configuración permite recuperar el 100% del agua extraída como agua potable con vertido cero. Esta configuración no es la única aplicable. Por ejemplo, en el caso del tratamiento de aguas industriales, las celdas electroquímicas se utilizan para reducir los niveles de cloruro por debajo del permitido para el vertido a las aguas superficiales. Otro aspecto de la invención se refiere a un proceso de desalinización que comprende las siguientes etapas:

- (a) proporcionar un dispositivo de desalinización según la invención;
- (b1) alimentación de la cámara anódica con un anolito, preferentemente agua;
- (b2) alimentación de la cámara catódica con un catolito, preferentemente agua o la base producida en la misma a concentración reducida;
- (b3) alimentación de la tercera cámara con una solución salina de cloruro concentrada;
- (c1) oxidación del OH^- en el ánodo con formación de oxígeno O_2 y H^+ ;
- (c2) reducción de H^+ en el cátodo con formación de hidrógeno H_2 y de iones hidróxido OH^- ;
- (d1) en respuesta al aumento de la concentración de iones H^+ en la cámara anódica, paso de aniones salinos, en particular cloruros, de la tercera cámara a la cámara anódica ;
- (d2) en respuesta al aumento de la concentración de iones OH^- en la cámara catódica, paso de cationes salinos, en particular Na^+ , de la tercera cámara a la cámara catódica.

El proceso utiliza una celda electroquímica o una celda de celdas electroquímicas según la invención para reducir el contenido de sal de una solución salina concentrada y producir simultáneamente oxígeno e hidrógeno. El hidrógeno, que no puede contaminarse con otros gases, puede utilizarse para producir energía. Por el contrario, el oxígeno de la cámara anódica puede contaminarse con cloro mediante la oxidación anódica del Cl^- . La base producida en la cámara catódica puede utilizarse para captar CO_2 de la atmósfera y producir carbonatos y bicarbonatos. La carbonatación transforma simultáneamente la base concentrada en una solución de base diluida que se reintroduce en la cámara catódica, evitando así la necesidad de introducir catolito fresco.

En una realización preferida de la invención, dicha al menos una celda electroquímica está configurada para trabajar a una tensión constante comprendida entre 2,5 y 3,5 V y a una corriente comprendida entre 4,5 y 6,5 mA/cm^2 (en el caso de salmueras con una baja concentración de sales es concebible un rango entre 0,5 y 6,5 mA/cm^2) para una solución de base concentrada. 5 mA/cm^2) para cada celda provocando la oxidación del cloruro dentro de la cámara anódica formando cloro gaseoso que a su vez sufre espontáneamente una reacción de dismutación con la consiguiente

producción de ácido clorhídrico (HCl) y ácido hipocloroso (HClO) en igual proporción. A continuación, se producen las siguientes reacciones en la cámara anódica:



Una tensión de alimentación de al menos 3 voltios permite obtener la reacción de oxidación del cloruro en el interior de la cámara ácida con la consiguiente generación de cloro gaseoso. El cloro gaseoso difundido en solución acuosa experimenta espontáneamente una reacción de dismutación o desproporción con la consiguiente producción de ácido clorhídrico y ácido hipocloroso en igual proporción. El control de la velocidad de bombeo del agua de alimentación de la cámara ácida permite controlar la proporción entre ácido clorhídrico y ácido hipocloroso a la salida de la cámara, lo que hace posible obtener una solución que contenga cloro activo en la cantidad deseada, por ejemplo, para su uso en la producción de desinfectantes. Con el fin de garantizar el aumento ulterior de las concentraciones de cloro activo obtenibles, ventajosamente, es posible tamponar la solución ácida producida mediante la utilización de una base apropiada. Este procedimiento permite aumentar aún más el tiempo de permanencia de la solución dentro de la cámara de acidificación.

En una realización del procedimiento según la invención,

- (i) la cámara anódica se alimenta a un caudal controlado (con una solución ácida) y se extraen de ella soluciones ácidas que contienen oxígeno y preferentemente HCl y HClO;
- (ii) la cámara catódica se alimenta a un caudal controlado con una solución básica (NaOH) y de ella se extraen soluciones básicas concentradas e hidrógeno; y
- (iii) la cámara central se alimenta a una velocidad controlada con soluciones salinas concentradas y se extraen de ella soluciones salinas diluidas. El control de la velocidad permite controlar las concentraciones de los componentes de las soluciones acuosas contenidas en las cámaras relativas.

En una realización del método según la invención, la alimentación de la cámara catódica y la extracción de su contenido tienen lugar en un circuito desde el que se desvía el hidrógeno, preferentemente alimentando una celda de combustible, y que comprende un reactor de carbonatación desde el que se desvían carbonatos y/o bicarbonatos con el efecto de tamponar el pH de la solución básica que retorna a la cámara catódica, preferentemente a valores comprendidos entre 8,5 y 9,5. La energía producida en la celda de combustible puede utilizarse para alimentar el dispositivo de desalinización.

Otros aspectos de la invención se refieren al uso del dispositivo y del proceso de desalinización, en particular para reducir la concentración de cloruros en agua salobre, residuos industriales, mineros o de tratamiento de aguas, en agua marina según la invención, y además para uno o más fines seleccionados del grupo que consiste en:

- producción de carbonatos y/o bicarbonatos;
- eliminación de CO_2 de la atmósfera;

- producción de hidrógeno para producir energía;
- producción de HCl y HClO para la fabricación de desinfectantes.

Las características y ventajas divulgadas para un aspecto de la invención pueden transferirse *mutatis mutandis* a otros aspectos de la invención.

La aplicabilidad industrial es obvia desde el momento en que se hace posible reducir la concentración de cloruros de aguas salobres, aguas marinas, residuos industriales, etc., incluso para concentraciones de cloruros inferiores a 35.000 ppm de forma económica, pudiendo al mismo tiempo utilizar los subproductos tales como hidrógeno, HCl/HClO y NaOH para producir energía y carbonatos/bicarbonatos, y reducir la huella de carbono en el medio ambiente.

Dichos propósitos y ventajas se pondrán de relieve más adelante durante la descripción de ejemplos de realización preferidos de la invención proporcionados únicamente a modo de ejemplo no limitativo.

Las variantes y otras características de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes. La descripción de las realizaciones preferidas del dispositivo, del procedimiento, de la celda electroquímica y de las utilizaciones relativas a la desalinización y a la recuperación y valorización de los cloruros contenidos en soluciones diluidas según la invención se da únicamente a título de ejemplo no limitativo con referencia a los dibujos adjuntos. En particular, a menos que se especifique lo contrario, el número, la forma, las dimensiones y los materiales del sistema y de los componentes individuales pueden variar, y pueden aplicarse elementos equivalentes sin desviarse del concepto inventivo.

DESCRIPCIÓN DE EJEMPLOS DE REALIZACIONES PREFERIDAS

La figura 1 ilustra un diagrama esquemático de un dispositivo de desalinización según la invención.

La figura 2 ilustra elementos individuales de una celda electroquímica utilizable en el dispositivo según la figura 1.

La figura 1 ilustra un diagrama esquemático de un dispositivo de desalinización según la invención. El dispositivo contiene como elemento central una celda electroquímica **10** que comprende una cámara central **12**, una cámara anódica **14** y una cámara catódica **16**. La cámara anódica **14** contiene un electrodo, es decir, el ánodo **18**. El electrodo correspondiente, el cátodo **20**, se encuentra en la cámara catódica **16**. Los electrodos **18**, **20** están conectados por un circuito **22** alimentado por una celda fotovoltaica **24**. Los electrones se desplazan del electrodo negativo **18** al electrodo positivo **20**. La cámara anódica **14** está separada de la cámara central **12** por una membrana **26** de intercambio aniónico, mientras que la cámara catódica **16** está separada de la cámara central **12** por una membrana **28** de intercambio catiónico. Cada una de las tres cámaras **12**, **14** y **16** está provista de una entrada y una salida, la cámara central **12** de la entrada **30** y la salida **32**, la cámara anódica **14** de la entrada **34** y la salida **36** y la cámara catódica **16** de la entrada **38** y la salida **40**. El agua (flecha **a**) es bombeada por una bomba **42** a través de la entrada

34 a la cámara anódica **14**. La cámara central **12** se alimenta a través de la entrada **30** con una solución concentrada de NaCl (flecha **b**), por ejemplo 70 g NaCl/l. Con una bomba **44** se bombea una solución acuosa básica diluida, en este caso NaOH con una concentración de 0,1 M (flecha **c**), a través de la entrada **38** hacia la cámara catódica **16**. En el cátodo **20**, los cationes H_3O^+ se reducen para formar hidrógeno H_2 según la reacción $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^- + 2 \text{H}_2 (\text{g})$. La basicidad de la solución en la cámara catódica **16** aumenta entonces. La solución de NaOH, que sale (flecha **d**) de la cámara catódica **16** por la salida **40**, es por tanto más concentrada (aquí 1M). Al mismo tiempo, el hidrógeno formado sale (flecha **e**) por la salida **46** separándolo del flujo acuoso de NaOH que se gestiona en un circuito **48** que conecta la entrada **38** y la salida **40** de la cámara catódica **16**. Un reactor de carbonatación **50** está instalado en el circuito **48**, la solución concentrada de NaOH que sale de la cámara catódica **16** entra en el reactor **50** que se alimenta (flecha **f**) a través de una línea **52** con la ayuda de una bomba **54** con un gas (es decir, aire) que contiene dióxido de carbono CO_2 que burbujea en el reactor **50**. A partir de la reacción entre el NaOH y el CO_2 en agua respectivamente, se forman carbonato de sodio y/o bicarbonato que pueden descargarse a través de una salida **56** del reactor **50**. El reactor **50** tiene una pared separadora **58** para separar del circuito **48** la formación de las sales sólidas de carbonato/bicarbonato.

En la cámara anódica se oxidan **14** iones OH^- para formar oxígeno O_2 según la reacción $4 \text{OH}^- \rightarrow 4 \text{e}^- + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 (\text{g})$. El pH de la solución acuosa disminuye a medida que aumenta la concentración de iones H_3O^+ .

La solución concentrada de NaCl introducida en la cámara central **12** se diluye a medida que se producen reacciones en los electrodos **18**, **20** porque los cationes Na^+ atraviesan (flechas **g**) la membrana de intercambio catiónico **28** reaccionando al aumento de la concentración de OH^- , mientras que los aniones Cl^- atraviesan (flechas **h**) la membrana de intercambio aniónico **26** reaccionando al aumento de la concentración de H_3O^+ . Por la salida **32** de la cámara central **12** sale una solución diluida de NaCl de unos 35 g/l.

Los iones Cl^- que entran en la cámara anódica **14** se oxidan en el ánodo **18** formando cloro Cl_2 . El cloro reacciona con el agua para formar HCl y HClO, aquí aproximadamente 1 molar, y sale (flecha **i**) por la salida **36**.

La solución salina diluida que sale de la cámara central **12** se mezcla con salmuera de concentración similar (flecha **j**) y se bombea con una bomba **60** a una planta de ósmosis inversa **62** de la que se obtiene una fracción de agua dulce (flecha **k**) y una fracción de solución concentrada de NaCl (70 g/L) que se bombea con una bomba **64** a la cámara central **12** formando el flujo de NaCl (flecha **b**).

La figura 2 ilustra los elementos individuales de una celda electroquímica utilizable en la instalación según la figura 1. De izquierda a derecha puede observarse una primera placa **166** con una cámara anódica **114**, una segunda placa **168** con una cámara central **112**, y una tercera placa **170** con una cámara catódica **116**. Cada cámara sigue una trayectoria serpenteante.

En una celda base de tres cámaras que se encuentra sola o aislada según las variantes (A) o (B) anteriores en una sucesión de una pluralidad de unidades de tres cámaras, una membrana de intercambio aniónico **127** está interpuesta en todo momento entre la cámara anódica **114** y la cámara central **112** y entre la cámara central **112** y la cámara catódica **116** una membrana de intercambio catiónico **128**. En la placa **166** de la izquierda, el número de referencia **127** indica la membrana de intercambio aniónico situada encima de la cámara anódica **114**; en la placa **170** de la derecha, el número de referencia **128** indica la membrana de intercambio catiónico situada encima de la cámara catódica **116**, mientras que en la placa **168** del centro, el número de referencia **126** indica el conjunto de las membranas de intercambio aniónico y catiónico (también representadas individualmente en los dibujos laterales) que incluyen la cámara central **112** como en un sándwich.

Colocando la segunda placa **168** encima de la primera **166** y la tercera **170** encima de la segunda **168** con la membrana de intercambio aniónico **127** entre la primera **166** y la segunda **168**, y la membrana de intercambio catiónico **128** entre la segunda **168** y la tercera **170**, se obtiene una celda electroquímica de base. Para conectar una placa con la otra, se proporciona una pluralidad de orificios **172** a lo largo del borde de cada placa que sirven para pasar medios de fijación relativos. Repitiendo varias veces la construcción de las celdas electroquímicas y colocando una celda sobre otra, según las secuencias ilustradas anteriormente, se obtiene una celda de celdas electroquímicas que pueden conectarse para trabajar juntas. A este respecto, cada placa está provista de dos conjuntos de tres orificios, uno para las salidas de las cámaras relativas **114**, **112** y **116**, y otro para las entradas de las cámaras relativas. La cámara anódica **114** de la primera placa **166** conecta en sus extremos con el orificio de salida **136** y con el orificio de entrada **134**; la cámara central **112** conecta en sus extremos con el orificio de salida **132** y con el orificio de entrada **130**; y la cámara catódica **116** conecta en sus extremos con el orificio de salida **140** y con el orificio de entrada **138**. Así, en una pila de celdas electroquímicas, las salidas y entradas de las cámaras individuales están conectadas entre sí, creando un flujo único de solución anódica, solución salina y solución catódica entre las cámaras de la misma categoría (anódica, central o catódica).

Además, en cada placa hay orificios **146**, **147** que pueden alinearse en la pila y que sirven para la desgasificación de las cámaras anódica y catódica en las que se producen gases, en particular en el caso de las cámaras catódicas **116** conectadas, los orificios **146** relativos sirven para crear canales para transportar el hidrógeno formado.

Las placas se fabrican en forma de virutas y tienen, a título de ejemplo, un espesor de aproximadamente 6 mm.