



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 652**

51 Int. Cl.:
C02F 1/22 (2006.01)
C02F 103/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08838811 .1**
96 Fecha de presentación : **14.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2203390**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2010**

54 Título: **Procedimiento para la reducción de la concentración de sales en una corriente acuosa que las contiene.**

30 Prioridad: **18.10.2007 IT MI07A2021**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.10.2011

73 Titular/es: **ENI S.p.A.**
Piazzale E. Mattei 1
00144 Rome, IT

72 Inventor/es: **Mole, Francesco;**
Negrisolò, Francesco y
Taglia, Antonio

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 365 652 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la reducción de la concentración de sales en una corriente acuosa que las contiene.

5 La presente invención describe un procedimiento para la reducción de la concentración de sales en una corriente acuosa que las contiene, que puede aplicarse en particular a la desalación de agua marina.

Existen dos soluciones en la técnica conocida para la desalación de agua:

- 10
- la desalación mediante congelación directa,
 - la desalación mediante la congelación indirecta sobre superficies.

15 El procedimiento de desalación mediante congelación directa consiste en una cristalización por medio de la congelación directa, una etapa de separación y lavado del hielo, la fusión del hielo, la separación de los residuos de refrigerante del agua producida. En la cristalización mediante congelación directa, el refrigerante se inyecta directamente en la corriente que contiene las sales que deben congelarse.

20 El procedimiento de desalación mediante congelación indirecta consiste en la congelación parcial en etapas sucesivas del agua que debe desalarse sobre una superficie de intercambio, el drenaje de las salmueras residuales, la fusión del hielo producido y su envío a una nueva etapa para una etapa de purificación adicional hasta alcanzar la pureza deseada.

25 Ambas soluciones presentan diversas desventajas.

La desalación mediante congelación directa presenta los aspectos técnicos críticos siguientes:

- 30
- peligro de formación de hidratos debido al contacto directo entre agua y refrigerante, lo que reduce drásticamente los rendimientos del procedimiento,
 - la etapa de lavado es extremadamente crítica debido a la presencia del refrigerante, que puede contaminar el agua producida,
 - el aparato único de separación y lavado resulta extremadamente caro debido a la elevada eficiencia de lavado que debe presentar esta etapa para eliminar el refrigerante del agua producida,
 - a pesar de la eficiencia de la etapa de lavado, resulta necesario un despojamiento final del agua producida con el fin de garantizar que las trazas residuales de refrigerante son inferior a los límites permitidos.
- 35

40 Sin embargo, la desalación mediante congelación indirecta, presenta los aspectos técnicos críticos siguientes:

- baja eficiencia térmica debido al hecho de que resulta necesaria la congelación y fusión del agua en varias ocasiones para alcanzar la pureza requerida,
 - cada etapa individual presenta un funcionamiento por lotes para el que las superficies de intercambio se enfrían y calientan continuamente con los consiguientes problemas de fatiga térmica.
- 45

Se ha descubierto que llevando a cabo la producción de hielo por medio de la cristalización continua en suspensión con enfriamiento externo, se superan los aspectos críticos de las soluciones de la técnica conocida.

50 Este tipo de cristalización presenta la ventaja de no presentar un contacto directo entre el fluido refrigerante y la salmuera que debe congelarse, superando todos los aspectos críticos de la técnica conocida para la desalación mediante congelación directa, asociados al contacto directo entre agua y refrigerante.

55 Además, en el procedimiento propuesto, la formación de hielo tiene esencialmente lugar en la masa líquida y no en la superficie de intercambio, tal como ocurre, por el contrario, en los procedimientos de la técnica conocida, eliminando de esta manera el problema crítico causado por el funcionamiento por lotes.

60 Además, en el procedimiento propuesto, la congelación tiene lugar en una única etapa en continuo, eliminando los problemas de eficiencia térmica causados por la desalación mediante contacto indirecto presentes en la técnica conocida.

El procedimiento objeto de la presente invención, para la reducción de la concentración de sales en una corriente acuosa que las contiene comprende las etapas siguientes:

65

- producción de hielo mediante cristalización continua en suspensión obtenida mediante la congelación parcial de dicha corriente acuosa, llevada a cabo por medio del intercambio indirecto de calor con un fluido frío que presenta una temperatura inferior o igual a -2°C ,
- 5
- separación del hielo producido y las salmueras concentradas obtenidas mediante congelación parcial y posterior lavado del hielo en una o más etapas,
 - fusión del hielo separado y lavado para obtener una corriente acuosa con una concentración reducida de sales.
- 10
- El fluido frío que presenta una temperatura igual o inferior a -2°C preferentemente es un fluido que absorbe calor pasando de estado líquido a gaseoso, o un fluido que absorbe calor bajo condiciones supercríticas. En particular, el fluido frío se selecciona preferentemente de entre LNG (gas natural licuado), LPG (gas de petróleo licuado), LH_2 (hidrógeno líquido), LN_2 (nitrógeno líquido), LO_2 (oxígeno líquido), LCO_2 (dióxido de carbono líquido), todavía más preferentemente LNG.
- 15
- La corriente acuosa que contiene sales puede ser preferentemente agua marina o residuos industriales que contienen contaminantes salinos.
- 20
- El estadio de cristalización en suspensión puede obtenerse preferentemente por medio de dos aparatos, un cristizador y un intercambiador de calor.
- 25
- En el estadio de cristalización así configurado, la corriente acuosa que contiene sales se alimenta al cristizador en el que se encuentra contenida una suspensión de cristales de hielo y salmuera concentrada que ya se ha formado, denominada "lechada". Se recircula en continuo una corriente de lechada entre el cristizador y el intercambiador de calor, en el que se sub-enfría con el fin de provocar la congelación parcial de la corriente acuosa alimentada al cristizador.
- 30
- La solución preferida para el cristizador es un cristizador en suspensión, preferentemente del tipo "evaporador de desviador y tubo de extracción" o con circulación forzada, con enfriamiento externo; también pueden utilizarse otros tipos de cristizadores con enfriamiento indirecto, tales como, por ejemplo, un cristizador en suspensión con un intercambiador de superficie raspada.
- 35
- La corriente acuosa que debe congelarse presenta, en el interior del intercambiador seleccionado, velocidades preferentemente superiores o iguales a 1 m/s. Por otra parte, en el cristizador se selecciona preferentemente una velocidad más alta que la velocidad de flotación de los cristales de hielo.
- 40
- El tiempo de residencia en el cristizador se dimensiona de manera que se obtengan cristales de hielo que sean suficientemente grandes para las etapas posteriores de separación y lavado; la dimensión promedio de los cristales de hielo preferentemente es superior a 0,2 mm.
- 45
- La separación del hielo formado preferentemente puede llevarse a cabo en filtros de vacío rotatorios o mediante una centrífuga.
- 50
- El lavado posterior preferentemente se lleva a cabo en dos etapas, la primera de las cuales se lleva a cabo directamente en el filtro o en la centrífuga, mientras que la segunda se lleva a cabo, por ejemplo, por medio de una columna de purificación ("elutriation").
- 55
- La etapa de fusión del hielo puede llevarse a cabo por medio de un intercambiador con una fuente que presente una temperatura superior a 0°C .
- 60
- En particular, la unidad de fusión es preferentemente similar al cristizador, aunque con un tiempo de residencia inferior, debido a que la dinámica del proceso de fusión es más rápida que la dinámica de crecimiento.
- 65
- Las dimensiones del sistema de fusión depende en gran medida de la temperatura de la fuente de calor que debe utilizarse.
- Antes de ser enviada a la etapa de producción de hielo, la corriente acuosa preferentemente puede someterse a preenfriamiento.
- En este caso, el preenfriamiento de la corriente acuosa preferentemente se lleva a cabo utilizando la corriente acuosa a la concentración reducida de sales obtenida y/o las salmueras concentradas producidas durante la separación del hielo.
- En el caso de que se utilice un fluido en forma de fluido frío, a una temperatura inferior a -50°C , tal como, por ejemplo, LNG, resulta preferido utilizar también uno o más fluidos intermedios que permitan reducir la diferencia de temperatura.

En particular, en el caso de que se utilice LNG, se utilizan preferentemente dos fluidos intermedios con circuitos de intercambio relativos, en los que:

- 5 • el primer fluido intermedio intercambia en un circuito cerrado por una parte con LNG, que presenta una temperatura a la entrada de entre -15°C y -5°C , y encontrándose comprendida la temperatura de salida entre -30°C y -60°C . El LNG, que se encuentra a la entrada a una temperatura de entre -162°C y -130°C , se calienta y/o se vaporiza hasta una temperatura de entre -60°C y 10°C .
- 10 • El primer fluido intermedio intercambia en el otro lado con el segundo fluido intermedio, presentando una temperatura de entrada de entre -30°C y -60°C , y una temperatura de salida de entre -15°C y -5°C .
- El segundo fluido intermedio intercambia en un circuito cerrado en un lado con el primer fluido intermedio, presentando una temperatura de entrada de entre -2°C y -10°C y una temperatura de salida de entre -17°C y -9°C .
- 15 • El segundo fluido intermedio intercambia en el otro lado con el cristizador para la producción de hielo, presentando una temperatura de entrada de entre -17°C y -9°C y una temperatura de salida de entre -2°C y -10°C .

Se proporciona a continuación una forma de realización de la presente invención, aplicada a agua marina haciendo referencia a la figura 1 que, sin embargo, no debe considerarse limitativa del alcance de la invención misma.

Se recoge la corriente que debe tratarse (IN) y se envía preferentemente a una serie de pretratamientos, (FIL): filtración y sedimentación; (AS): adición de agentes antiincrustantes; (Bio): adición de biocida, contribuyendo a un buen mantenimiento de la planta. La corriente pretratada se preenfria a continuación en un intercambiador adecuado (PR), recuperando frigorías de las corrientes de agua desalada (DIS) y de salmuera (SAL) que salen de la planta.

El agua marina preenfriada se envía a un cristizador en suspensión (CR) con enfriamiento externo (SC), en el que se congela parcialmente, aprovechando las frigorías contenidas en el fluido frío (FF), preferentemente LNG, que debe vaporizarse.

La corriente de hielo y salmuera (SS) que sale del cristizador se envía a la etapa de separación y primer lavado (SL1) y a continuación a la segunda etapa de lavado (L2). La separación y primer lavado se llevan a cabo simultáneamente en un único aparato, por ejemplo en filtros de vacío con lavado del filtrado, o en centrifugas con lavado interno. El hielo (ICE) que sale del primer lavado se fluidifica nuevamente en un tanque específico (TS) mediante la adición de una corriente acuosa (CS) obtenida del segundo lavado, y se envía al segundo lavado (L2), que se lleva a cabo, por ejemplo, en una columna de purificación, alcanzando la concentración deseada de sales.

La corriente de hielo y agua desalada (SD) que sale de las etapas de lavado se envía a una unidad de fusión (FUS), en la que se funde el hielo por medio del intercambio de calor (SF) con una fuente de calor disponible (por ejemplo agua).

Las corrientes de agua desalada producidos (DIS) y de salmuera que salen de la separación (SAL) se utilizan, tal como ya se ha indicado anteriormente, para el preenfriamiento de la corriente pretratada o de la corriente que debe tratarse.

La figura 2 esquematiza el caso particular del congelamiento la corriente acuosa que se lleva a cabo utilizando dos fluidos intermedios además del fluido frío. El agua marina preenfriada se envía a un cristizador en suspensión (CR) con enfriamiento externo (SC), en el que se congela parcialmente, aprovechando las frigorías contenidas en el segundo fluido intermedio (I2), que intercambia calor en un intercambiador específico (SI2) con el primer fluido intermedio (I1), que a su vez intercambia calor en un segundo intercambiador (SI1) con el fluido frío (FF), preferentemente LNG, que se vaporizará a continuación.

Se proporciona un ejemplo de una forma de realización de la presente invención según los esquemas de las figuras 1 y 2 descritas anteriormente.

55 Ejemplo

Se extrajo un caudal de 7.040 toneladas/hora de agua marina y se envió a una serie de pretratamientos (filtración y sedimentación, adición de agente antiincrustante, adición de biocida). El agua marina, obtenida a aproximadamente 15°C , se envía a una unidad de preenfriamiento, en la que intercambia calor con las corrientes de agua desalada (1.860 toneladas/hora) y salmuera residual (5.180 toneladas/hora) que sale de la planta.

El agua marina preenfriada a aproximadamente 0°C se envía a un cristizador, en el que se congela parcialmente aprovechando las frigorías contenidas en la corriente de LNG (1.050 toneladas/hora) a -160°C , que después se vaporizará. La temperatura en el interior del cristizador es de -3°C . La solución seleccionada para la cristalización

es un cristalizador en suspensión con enfriamiento externo (del tipo "evaporador de desviador y tubo de extracción" o con circulación forzada).

5 En particular, también se utilizaron dos fluidos intermedios con circuitos de intercambio relativos, en los que el primer fluido intermedio (propano) intercambia en un circuito cerrado en un lado con LNG, pasando de -10°C a -50°C , en el otro lado con el segundo fluido intermedio, pasando de -50°C a -10°C . El segundo fluido intermedio (solución acuosa de NaCl al 20%) intercambia en un circuito en un lado con el primer fluido intermedio, enfriándose de esta manera de -5°C a -12°C , y en el otro lado con el cristalizador, calentándolo de esta manera de -12°C a -5°C al absorber calor de la suspensión de hielo y salmuera que circula entre el cristalizador y el intercambiador de calor.

10 Se extrae una corriente de hielo y salmuera de la salida del cristalizador para enviarla a las etapas de separación y primer lavado. La separación y el primer lavado se llevan a cabo simultáneamente en un único aparato (filtros de vacío con lavado del filtrado). El hielo que sale del primer lavado se fluidifica nuevamente en un tanque, mediante la adición de una corriente acuosa (5.000 toneladas/hora) obtenida del segundo lavado, y se envía al segundo lavado, 15 que se lleva a cabo en una columna de purificación, alcanzando la concentración de sales deseada.

La corriente de hielo y agua desalada que sale de las etapas de lavado se envía a una unidad de fusión, en la que se fusiona el hielo mediante intercambio de calor con agua a una temperatura superior a 10°C . Las corrientes de agua desalada producida y salmuera que salen de la separación se envían al preenfriamiento de agua marina. 20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la reducción de la concentración de las sales en una corriente acuosa que las contiene, que comprende las etapas siguientes:
- 5
- producción de hielo mediante cristalización continua en suspensión obtenida mediante la congelación parcial de dicha corriente acuosa, llevada a cabo por medio del intercambio indirecto de calor con un fluido frío que presenta una temperatura inferior o igual a -2°C ;
- 10
- separación entre el hielo producido y la salmuera concentrada obtenida mediante congelación parcial y el lavado posterior del hielo en una o más etapas,
 - fusión del hielo separado y lavado para obtener una corriente acuosa con una concentración de sales reducida.
- 15
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el fluido frío que presenta una temperatura igual o inferior a -2°C absorbe el calor pasando del estado líquido al estado gaseoso.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el fluido frío que presenta una temperatura igual o inferior a -2°C absorbe calor bajo condiciones supercríticas.
- 20
4. Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, en el que el fluido frío se selecciona de entre LGN, LPG, LH_2 , LN_2 , LO_2 , LCO_2 .
- 25
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el fluido frío es el LNG.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la corriente acuosa que contiene las sales es agua marina o un residuo industrial que contiene contaminantes salinos.
- 30
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de cristalización continua se lleva a cabo por medio de dos aparatos, un cristizador y un intercambiador de calor en el que se hace circular una corriente acuosa para el enfriamiento.
- 35
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el cristizador es del tipo "evaporador de desviador y tubo de extracción" o con circulación forzada.
9. Procedimiento según la reivindicación 7 ú 8, en el que la corriente acuosa que debe congelarse presenta velocidades en el interior del intercambiador superiores o iguales a 1 m/s, y en el interior del cristizador superiores a la velocidad de flotación de los cristales de hielo.
- 40
10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de separación se lleva a cabo por medio de filtros de vacío rotatorios o mediante una centrífuga.
- 45
11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el lavado se lleva a cabo en dos etapas.
12. Procedimiento según las reivindicaciones 10 y 11, en el que la primera etapa de lavado se lleva a cabo directamente o en el filtro o en la centrífuga, la segunda etapa por medio de una columna de purificación.
- 50
13. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de fusión del hielo se lleva a cabo por medio de un intercambiador con una fuente que presenta una temperatura superior a 0°C .
- 55
14. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que, antes de ser enviada a la etapa de producción de hielo, la corriente acuosa se somete a preenfriamiento.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el preenfriamiento de la corriente acuosa se lleva a cabo mediante intercambio de calor con la corriente acuosa a la concentración de sales reducida obtenida y/o la salmuera concentrada obtenida en la separación del hielo.
- 60
16. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que se utilizan uno o más fluidos intermedios, además de LNG, que permiten reducir la diferencia de temperatura.
- 65
17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que se utilizan dos fluidos intermedios, con circuitos de intercambio relativos, de los que:
- el primer fluido intermedio intercambia en un circuito cerrado en un lado con el LNG, presentando una temperatura de entrada comprendida entre -15°C y -5°C , y la temperatura de salida comprendida entre -30°C y

-60°C. El LNG, que se encuentra a una temperatura de entrada comprendida entre -162°C y -130°C, se calienta y/o se vaporiza a una temperatura comprendida entre -60°C y 10°C.

- 5 • el primer fluido intermedio intercambia en el otro lado con el segundo fluido intermedio, presentando una temperatura de entrada comprendida entre -30°C y -60°C y una temperatura de salida comprendida entre -15°C y -5°C.
- 10 • el segundo fluido intermedio intercambia en un circuito cerrado en un lado con el primer fluido intermedio, presentando una temperatura de entrada comprendida entre -2°C y -10°C y una temperatura de salida comprendida entre -17°C y -9°C.
- el segundo fluido intermedio intercambia en el otro lado con el cristizador para la producción de hielo, presentando una temperatura de entrada comprendida entre -17°C y -9°C y una temperatura de salida comprendida entre -2°C y -10°C.

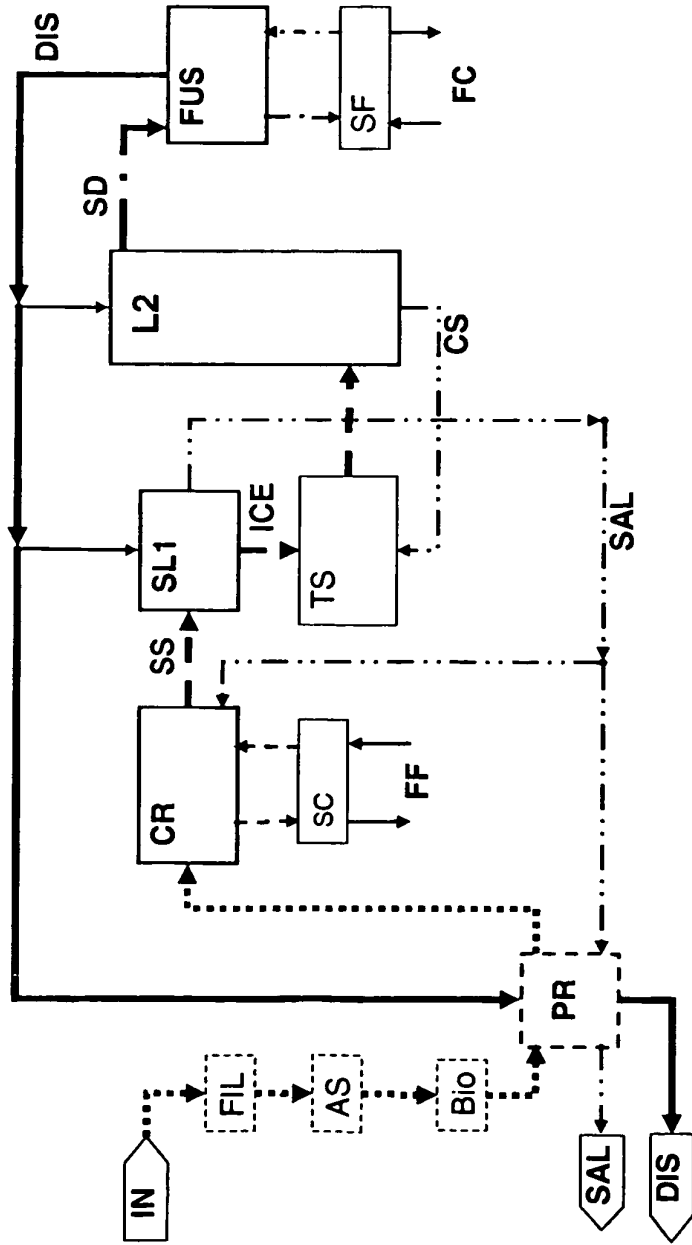


Fig. 1

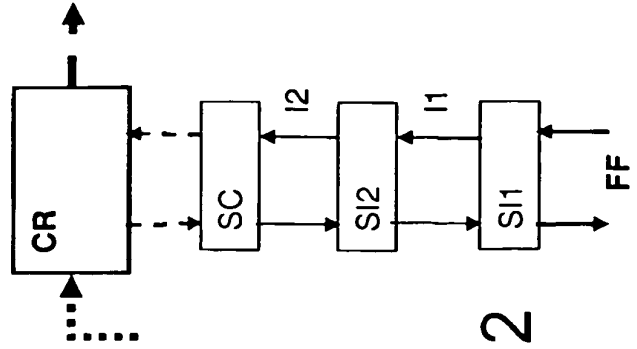


Fig. 2