

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 489 090**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/50** (2006.01)

**B01D 53/73** (2006.01)

**C02F 1/52** (2006.01)

**C02F 103/18** (2006.01)

**C02F 5/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2010 E 10154253 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 2221101**

54 Título: **Método para ablandar agua para uso en un lavador de gases**

30 Prioridad:

**23.02.2009 US 154611 P**

**19.01.2010 US 689313**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**01.09.2014**

73 Titular/es:

**BABCOCK & WILCOX POWER GENERATION  
GROUP, INC. (100.0%)  
PATENT DEPARTMENT 20 SOUTH VAN BUREN  
AVENUE  
BARBERTON OH 44203-0351, US**

72 Inventor/es:

**DOWNS, WILLIAM y  
WILLIAMS, PAUL J**

74 Agente/Representante:

**PÉREZ BARQUÍN, Eliana**

ES 2 489 090 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

Método para ablandar agua para uso en un lavador de gases

5 **Campo**

La presente invención se refiere en general al campo del control de emisiones de calderas, calentadores, hornos, u otros dispositivos generadores de humos, o gases de combustión (por ejemplo, los ubicados en plantas generadoras, plantas procesadoras) y, en particular, a un método nuevo y útil para ablandar agua para uso en lavadores de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basados en calcio.

**Antecedentes**

El azufre aparece en el ciclo de vida de la mayoría de las plantas y animales. La mayoría del azufre emitido a la atmósfera se origina en forma de sulfuro de hidrógeno procedente de la descomposición de materia orgánica. Estas emisiones se oxidan lentamente en dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>). Bajo condiciones atmosféricas, el SO<sub>2</sub> es un gas reactivo, acre, que puede volver a asimilarse rápidamente en el medio ambiente. Sin embargo, la combustión de combustibles fósiles, en la cual se emiten grandes cantidades de SO<sub>2</sub> a partes relativamente pequeñas de la atmósfera, puede someter a esfuerzo al ecosistema en el recorrido de estas emisiones. Tal como se usa en este documento, las emisiones de SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub> pueden denominarse en general como emisiones de óxidos de azufre o de SO<sub>x</sub>.

El hombre es el responsable de la mayoría del SO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera. Generalmente se acepta que las emisiones mundiales anuales son superiores a 160 millones de toneladas, casi la mitad de las cuales proceden de fuentes industriales. Las dos fuentes industriales principales son la combustión de combustibles fósiles y el refinado de mineral metalúrgico.

Cuando el SO<sub>2</sub> gaseoso se combina con agua líquida (l), forma una solución acuosa diluida de ácido sulfuroso (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>). El ácido sulfuroso puede oxidarse fácilmente en la atmósfera para formar ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). El ácido sulfúrico diluido es un componente fundamental de la lluvia ácida. El ácido nítrico es el otro constituyente ácido fundamental de la lluvia ácida. Las reacciones respectivas se escriben de la siguiente manera:



El SO<sub>2</sub> también puede oxidarse en la atmósfera para producir trióxido de azufre gaseoso (SO<sub>3</sub>). Las reacciones del trióxido de azufre se escriben de la siguiente manera:



Mientras que las ecuaciones 1 y 2 describen el mecanismo por el cual el SO<sub>2</sub> se convierte en ácido sulfúrico en la lluvia ácida, las ecuaciones 3 y 4 caracterizan la deposición seca de partículas de polvo y aerosoles acidificados.

La escala de pH, una medida del grado de acidez o alcalinidad, es el método usado para cuantificar la acidez de la lluvia ácida.

El agua pura tiene un pH de 7 y se define como neutra, mientras que valores inferiores se definen como ácidos y valores superiores como alcalinos. Si el agua de lluvia no contuviera ácido sulfúrico o nítrico, su pH sería aproximadamente 5,7 debido a la absorción de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) de la atmósfera. Las contribuciones del SO<sub>2</sub> y los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) de origen humano reducen más el pH del agua de lluvia. No existe definición uniformemente aceptada en cuanto a qué pH constituye la lluvia ácida. Algunas autoridades creen que un pH de aproximadamente 4,6 es suficiente para causar daño sostenido a los lagos y bosques en la parte nordeste de Norteamérica y en la región de la Selva Negra de Europa.

Reglamentos de emisiones de SO<sub>2</sub>:

La acción legislativa ha sido responsable de la mayoría de los controles de SO<sub>2</sub> industrial. Los principales reglamentos históricos incluyen las Clean Air Act Amendments (enmiendas a la ley del aire puro) de 1970, 1977 y 1990 en los Estados Unidos (EE.UU.), las Stationary Emissions Standards (normas sobre emisiones fijas) de 1970 en Japón, y los Emissions Regulations (reglamentos sobre emisiones) de SO<sub>2</sub> de 1983 de la República Federal de Alemania. Desde mediados de los 80, los reglamentos de emisiones de SO<sub>2</sub> han sido implementados en la mayoría

de las demás naciones industrializadas y muchas naciones en vías de desarrollo.

Control de SO<sub>2</sub>:

5 La mayoría de las compañías de servicios públicos han adoptado una de dos estrategias para el control de SO<sub>2</sub>, o  
 cambiar a carbón con bajo contenido de azufre o instalar lavadores de gases. Están en uso una diversidad de  
 métodos y tecnologías de control de SO<sub>2</sub> y otras están en diversas fases de desarrollo. Los métodos  
 10 comercializados incluyen métodos húmedos, semisecos (pulverización de lechada con secado) y completamente  
 secos. El lavador de gases de desulfuración de humos por vía húmeda (WFGD) es la tecnología mundial dominante  
 para el control de SO<sub>2</sub> procedente de las plantas generadoras de las empresas de servicios públicos, con  
 aproximadamente el 85 % de la capacidad instalada, aunque los sistemas de desulfuración de humos por vía seca  
 (DFGD) también se usan para aplicaciones seleccionadas de inferior contenido en azufre.

15 Las emisiones de SO<sub>2</sub> anuales totales en los EE.UU., incluyendo las emisiones de SO<sub>2</sub> de las compañías eléctricas,  
 han declinado desde 1970 ya que se han adoptado diversos reglamentos. Durante el mismo periodo, la generación  
 eléctrica procedente del carbón casi se ha triplicado (véase la tabla 1 más abajo).

Tabla 1: Emisiones de SO<sub>2</sub> y generación de energía por combustión de carbón en EE.UU.

Año	SO <sub>2</sub> total en EE.UU. 10 <sup>6</sup> t/año	SO <sub>2</sub> de las compañías de servicios públicos 10 <sup>6</sup> t/año	Generación de las compañías de servicios públicos por combustión de carbón 10 <sup>12</sup> kWh
1970	31	17	0,7
1980	26	17	1,2
1990	23	16	1,6
2000	16	11	2,0

20 Una parte significativa de esta reducción de emisiones ha sido el resultado del cambio a carbón con bajo contenido  
 de azufre, predominantemente del oeste de EE.UU. En 1970 prácticamente todo el carbón de las compañías de  
 servicios públicos procedía de los yacimientos carboníferos orientales, con contenido de azufre más alto, mientras  
 que hacia el 2000 aproximadamente la mitad del carbón procedía de fuentes occidentales con bajo contenido de  
 25 azufre. Algo menos de dos tercios de las reducciones de emisiones de SO<sub>2</sub> se han atribuido al cambio de  
 combustible mientras que más de un tercio ha sido mediante la instalación de sistemas de desulfuración de humos,  
 predominantemente lavadores de gases por vía húmeda. Más del 50 % de la capacidad de combustión de carbón de  
 EE.UU. ya tiene sistemas FGD instalados y funcionando. Esto puede aumentar hasta más del 80 % a lo largo de la  
 siguiente década y media ya que los reglamentos existentes están implementados y se han adoptado los  
 reglamentos propuestos.

30 Lavadores de gases por vía húmeda – Reactivos:

Los métodos de lavado de gases por vía húmeda a menudo se clasifican por el reactivo y otros parámetros del  
 método. El reactivo primario usado en los lavadores de gases por vía húmeda es la caliza. Sin embargo, puede  
 35 usarse cualquier reactivo alcalino, especialmente cuando la economía específica del lugar ofrece una ventaja. Otros  
 reactivos comunes son la cal (CaO), la cal mejorada con magnesio (MgO y CaO), amoníaco (NH<sub>3</sub>), y carbonato de  
 sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). En el caso del carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), los lavadores de gases basados en esta química  
 sufren problemas de incrustaciones debido a la presencia de calcio disuelto en el agua de relleno. Los problemas de  
 40 incrustaciones requieren paradas de la unidad para limpiar los absorbentes WFGD cada 6 a 8 meses. Esto pone a  
 los lavadores de gases basados en sosa en desventaja comparados con la WFGD basada en caliza.

El método por el cual funcionan los lavadores de gases por vía húmeda basados en sosa, o carbonato de sodio,  
 resulta bien conocido por los expertos en la materia. Por ejemplo, un método de reacción adecuado se detalla en  
 45 Sulfur Oxides Control Technology Series: Flue Gas Desulfurization Dual Alkali Process (documento EPA 625/8-80-  
 004, octubre de 1980), cuyo texto se incorpora por la presente a modo de referencia como si se expusiera  
 totalmente en este documento en su integridad.

En un ejemplo, se usa agua dulce natural como la base para el agua de relleno cruda. Tales aguas, antes del  
 50 tratamiento, contienen cantidades variables de impurezas inorgánicas, siendo las más comunes calcio, magnesio,  
 hierro, carbonatos, y sulfatos en forma iónica disueltos. El agua que no ha sido tratada para eliminar ninguna de  
 estas impurezas a veces se denomina agua cruda. El contenido total de carbonato en el agua cruda se denomina  
 informalmente la alcalinidad total. La dureza del agua a su vez se determina directamente por la cantidad total de  
 calcio y magnesio. El término se refiere en general al efecto negativo que estos iones tienen sobre la capacidad de  
 55 los jabones y detergentes de hacer espuma en agua dura. En el contexto de un lavador de gases por vía húmeda  
 que usa hidróxido de sodio, carbonato de sodio, o bicarbonato de sodio como reactivo para lavar el dióxido de azufre  
 de un humo, o gas de combustión, el asunto acerca de los constituyentes de la dureza del agua cruda es que como

el agua cruda se expone a las soluciones del lavador de gases dentro del lavador de gases por vía húmeda, los iones de calcio reaccionarán con los iones de carbonato, los iones de sulfito y bisulfito y los iones de sulfato para formar carbonato de calcio sólido, sulfito de calcio sólido, y sulfato de calcio sólido. Tales compuestos sólidos tienen a depositarse en las partes internas del lavador de gases causando suficientes incrustaciones como para hacer que el lavador de gases resulte inoperable. Tal situación requiere, en algún momento, que el operador de la instalación apague tal lavador de gases "obstruido" el tiempo suficiente para entrar en el lavador de gases y limpiarlo manualmente. Tal operación implica un tiempo significativo de producción perdida y gastos de limpieza física. Para mitigar tales consecuencias perjudiciales, un operador intenta reducir la cantidad de dureza en el agua cruda tratando esa agua antes de su uso en tal lavador de gases. Uno de tales métodos de tratamiento convencionales se representa en la figura 1.

Tal como se ilustra en la figura 1, el sistema convencional 100 incluye la línea de suministro de masa flocosa 102, la línea de suministro de solución de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 103, la línea de suministro de agua cruda 104 y el suministro de cal 106. El suministro de cal 106 suministra cal al apagador de cal de detención 108. El apagador de detención 108 incluye en el mismo al menos un dispositivo agitador (por ejemplo, un mezclador) y está provisto de una línea de suministro de agua para permitir la mezcla de la cal procedente del suministro de cal 106 con el agua para producir una lechada de cal que se suministra, por la línea de suministro de lechada de cal 110, al precipitador/cristalizador 112. Al precipitador/cristalizador 112 también se le suministra masa flocosa por la línea de suministro de masa flocosa 102, solución de carbonato de sodio por la línea de suministro de carbonato de sodio 103 y agua cruda por la línea de suministro de agua cruda 104. El precipitador/cristalizador 112 también incluye al menos un dispositivo agitador (por ejemplo, un mezclador) para facilitar la mezcla de la solución de carbonato de sodio, la masa flocosa, el agua cruda y la lechada de cal. Una vez que se permite que cualquier sólido no deseable "se asiente" y/o precipite en el fondo del precipitador/cristalizador 112, esta solución tratada de solución de carbonato de sodio, cal, agua cruda y masa flocosa se suministra por la línea de suministro 114 a un tanque decantador/espesador 116. En el tanque decantador/espesador 116 la mezcla tratada una vez de solución de carbonato de sodio, cal, agua cruda y masa flocosa es tratada de nuevo para eliminar las partículas sólidas no deseadas adicionales mediante el uso de uno o más dispositivos agitadores (por ejemplo, un mezclador). Los sólidos generados por este método se suministran luego, con una cantidad apropiada de solución, a una balsa de lodo 122, por la línea de suministro 118, para permitir el asentamiento adicional y la recuperación de los sólidos contenidos en tal solución residual. Además, u opcionalmente en algunos casos, una parte de los sólidos generados por el tanque decantador/espesador 116 se vuelve a suministrar, con una cantidad apropiada de solución, al precipitador/cristalizador 112 por la línea de suministro 120 para suministrar cristales seminales para la fase de precipitación.

Una vez que se permite que cualquier sólido no deseable "se asiente" y/o precipite en el fondo del tanque decantador/espesador 116, la solución tratada dos veces de solución de carbonato de sodio, cal, agua cruda y masa flocosa se suministra por la línea 124 al tanque de agua tratada 126. En el tanque de agua tratada 126 la solución tratada dos veces de solución de carbonato de sodio, cal, agua cruda y masa flocosa se combina con ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) procedente del tanque de ácido sulfúrico 130 por la línea de suministro de ácido sulfúrico 132. Esta combinación de solución tratada dos veces y ácido sulfúrico es agitada luego otra vez mediante un dispositivo adecuado (por ejemplo, un mezclador) hasta que se obtiene un pH deseado. Una vez que esto ocurre, la solución tratada adecuadamente se suministra a un lavador de gases por vía húmeda por la línea de suministro 134.

Tal como conocen los expertos en la materia, el ablandamiento con cal funciona subiendo el pH del agua cruda y haciendo que el bicarbonato se convierta en carbonato y luego precipitando el calcio como carbonato de calcio. Una vez que el pH sube por encima de aproximadamente 10, el magnesio empieza a precipitar como hidróxido de magnesio. La figura 2 es un gráfico de la concentración de calcio y magnesio de un agua cruda que contiene sólo carbonatos y bicarbonatos de calcio y magnesio. Obsérvese que la concentración de calcio realmente comienza a subir cuando el magnesio cae por encima de un pH de 10.

Dados los datos contenidos en la figura 2, el único modo en que se podrían lograr valores tanto de bajo magnesio como de bajo calcio sería realizar el ablandamiento en dos fases. En primer lugar, se tiene que subir el pH a 11 y después separar los precipitados, volver a bajar el pH a 10 con, por ejemplo, ácido sulfúrico para precipitar el exceso de calcio como carbonato de calcio.

Si el agua cruda sólo contiene sulfatos de calcio y magnesio, entonces el ablandamiento con cal no eliminará nada de calcio pero el magnesio se eliminará a un pH superior a 10. Eso se confirma por los datos mostrados en la figura 3. Así que el ablandamiento con cal tiene la capacidad de reducir la concentración de calcio si el agua cruda contiene principalmente carbonato de calcio. Pero para eliminar tanto el calcio como el magnesio, el sistema debe hacerse funcionar en dos fases. Eliminar el magnesio a un pH superior a 11 y luego reducir el calcio a un pH de aproximadamente 10.

Dado lo anterior, existe una necesidad de un método que provea una manera eficiente mediante la cual eliminar los iones de calcio no deseables del agua cruda usada para relleno en lavadores de gases  $\text{SO}_x$  por vía húmeda acuosa, no basados en calcio.

El documento DE3901812A1 describe un método para la eliminación de residuos libres de agua del líquido de lavado que surge en la purificación de gases de escape y cargado de contaminantes y un aparato para llevar a cabo este método.

- 5 El documento US5.266.285 describe un método de lavado con cal mejorada con sodio para eliminar el dióxido de azufre de corrientes gaseosas.

### Sumario

- 10 Los aspectos de la presente invención se definen en las reivindicaciones adjuntas.

La presente invención se refiere en general al campo del control de emisiones de calderas, calentadores, hornos, u otros dispositivos generadores de humos, o gases de combustión (por ejemplo, los ubicados en plantas generadoras, plantas procesadoras) y, en particular, a un método nuevo y útil para ablandar agua para su uso en lavadores de gases  $SO_x$  por vía húmeda acuosa, no basados en calcio.

Se llama la atención sobre un sistema diseñado para tratar y/o ablandar agua cruda suministrada a un lavador de gases  $SO_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio, comprendiendo el sistema: (a) al menos un medio de suministro de masa flocosa; (b) al menos un medio de suministro de agua cruda; (c) al menos un medio de suministro de carbonato de sodio; (d) al menos un medio de suministro de lejía residual, en el que la lejía residual se suministra a partir de una parte de la lejía residual generada por al menos un lavador de gases  $SO_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio; (e) al menos un tanque precipitador/cristalizador, en el que el al menos un medio de suministro de masa flocosa, el al menos un medio de suministro de agua cruda, el al menos un medio de suministro de carbonato de sodio y el al menos un medio de suministro de lejía residual suministran todos ellos sus compuestos respectivos al al menos un tanque precipitador/cristalizador, y en el que el al menos un tanque precipitador/cristalizador tiene al menos una salida; y (f) al menos un tanque decantador/espesador que está en comunicación fluida con la al menos una salida del al menos un tanque precipitador/cristalizador, teniendo el al menos un tanque decantador/espesador al menos una salida diseñada para suministrar agua tratada a un lavador de gases  $SO_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio.

Además, se llama la atención sobre un sistema diseñado para tratar y/o ablandar agua cruda suministrada a un lavador de gases  $SO_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio, comprendiendo el sistema: (a) al menos un medio de suministro de masa flocosa; (b) al menos un medio de suministro de agua cruda; (c) al menos un medio de suministro de carbonato de sodio; (d) al menos un medio de suministro de lechada de cal; (e) al menos un primer tanque precipitador/cristalizador, en el que el al menos un medio de suministro de masa flocosa, el al menos un medio de suministro de agua cruda, el al menos un medio de suministro de carbonato de sodio y el al menos un medio de suministro de lechada de cal suministran todos ellos sus compuestos respectivos al al menos un primer tanque precipitador/cristalizador, y en el que el al menos un primer tanque precipitador/cristalizador tiene al menos una salida; (f) al menos un primer tanque decantador/espesador que está en comunicación fluida con la al menos una salida del al menos un tanque precipitador/cristalizador, teniendo el al menos un primer tanque decantador/espesador al menos una salida; (g) al menos un segundo tanque precipitador/cristalizador que está en comunicación fluida con la al menos una salida del al menos un primer tanque decantador/espesador, en el que el al menos un segundo tanque precipitador/cristalizador tiene al menos una salida; (h) al menos un medio de suministro de lejía residual, en el que el al menos un medio de suministro de lejía residual está en comunicación fluida con el al menos un segundo tanque precipitador/cristalizador, en el que la lejía residual se suministra a partir de una parte de la lejía residual generada por al menos un lavador de gases  $SO_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio, y en el que el al menos un medio de suministro de lejía residual suministra lejía residual al al menos un segundo tanque precipitador/cristalizador para precipitar el exceso de calcio; e (i) al menos un segundo tanque decantador/espesador que está en comunicación fluida con la al menos una salida del al menos un segundo tanque precipitador/cristalizador, teniendo el al menos un segundo tanque decantador/espesador al menos una salida diseñada para suministrar agua tratada a un lavador de gases  $SO_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio.

En un ejemplo, los sistemas anteriores utilizan menos de aproximadamente el 7 % en volumen de la lejía residual producida por un lavador de gases  $SO_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio para tratar y/o ablandar agua cruda para un lavador de gases  $SO_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio. En otro ejemplo, los sistemas anteriores utilizan menos de aproximadamente el 5 % en volumen de la lejía residual producida por un lavador de gases  $SO_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio para tratar y/o ablandar agua cruda para un lavador de gases  $SO_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio. En otro ejemplo más, los sistemas anteriores utilizan menos de aproximadamente el 3 % en volumen de la lejía residual producida por un lavador de gases  $SO_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio para tratar y/o ablandar agua cruda para un lavador de gases  $SO_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio. En otro ejemplo más, los sistemas anteriores utilizan menos de aproximadamente el 2 % en volumen de la lejía residual producida por un lavador de gases  $SO_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio para tratar y/o ablandar agua cruda para un lavador de gases  $SO_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio.

La presente invención es un método para tratar y/o ablandar agua cruda para un lavador de gases  $SO_x$  por vía

húmeda acuosa, no basado en calcio sustancialmente tal como se muestra y describe en este documento.

Las diversas características de novedad que caracterizan la invención se señalan con particularidad en las reivindicaciones anejas a, y que forman parte de esta descripción. Para una mejor comprensión de la invención, sus ventajas operativas y los beneficios específicos alcanzados por sus usos, se hace referencia a los dibujos acompañantes y la materia descriptiva en los cuales se ilustran realizaciones ejemplares de la invención. Los aspectos particulares y preferidos se definen en las reivindicaciones adjuntas.

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una ilustración de un sistema convencional que está diseñado para tratar agua cruda de relleno para uso en un sistema de desulfuración de humos por vía húmeda (WFGD);

la figura 2 es un gráfico que ilustra el efecto del ablandamiento con cal sobre un agua cruda cuya dureza proviene sólo de carbonatos de calcio y de magnesio (no había presentes sulfatos);

la figura 3 es un gráfico que ilustra el efecto del ablandamiento con cal sobre un agua cruda cuya dureza proviene sólo de sulfatos de calcio y de magnesio (no había presentes carbonatos);

la figura 4 es un gráfico que muestra la capacidad de un sistema de ablandamiento para eliminar calcio de agua cruda;

la figura 5 es un esquema de un método de ablandamiento de agua cruda de acuerdo con la invención donde se usa lejía residual procedente de un lavador de gases de sosa para tratar y/o ablandar agua cruda; y

la figura 6 es un esquema de un método de ablandamiento de agua cruda de acuerdo con otra realización donde se usa lejía residual procedente de un lavador de gases con sosa en lugar del ácido sulfúrico en un sistema de apagado de cal convencional para tratar y/o ablandar agua cruda para precipitar el exceso de calcio que se genera cuando se sube el pH lo suficiente para precipitar el magnesio del sistema.

### Descripción detallada

La presente invención se refiere en general al campo del control de emisiones de calderas, calentadores, hornos, u otros dispositivos generadores de humos, o gases de combustión (por ejemplo, los ubicados en plantas generadoras, plantas procesadoras) y, en particular, a un método nuevo y útil para ablandar agua para su uso en lavadores de gases  $\text{SO}_x$  por vía húmeda acuosa, no basados en calcio.

El ablandamiento con cal está basado en la relativamente baja solubilidad del carbonato de calcio. La solubilidad expresada en sistemas iónicos complejos tales como los sistemas de tratamiento de agua expresa la solubilidad de los diversos constituyentes inorgánicos por sus productos de solubilidad. El producto de solubilidad del carbonato de calcio a 25°C es  $2,8 \times 10^{-9}$ . El producto de solubilidad para el carbonato de magnesio es un poco inferior a  $3,5 \times 10^{-8}$ . Pero el producto de solubilidad para el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  es  $1,3 \times 10^{-11}$ . Así, la cal apagada,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  precipita carbonato de calcio convirtiendo el  $\text{HCO}_3^-$  en  $\text{CO}_3^{2-}$  y precipita magnesio aumentando la concentración de  $\text{OH}^-$ . Pero el lavador de gases con sosa genera iones sulfito y bisulfito en el proceso de absorber  $\text{SO}_2$  del humo. Además, el sulfito de calcio tiene un producto de solubilidad de  $6,8 \times 10^{-8}$ . Esto significa que en un ejemplo se podría precipitar calcio del agua cruda como sulfito de calcio directamente sin subir el pH del agua cruda en absoluto.

Dado esto, una realización implica desviar algo de la lejía residual de un lavador de gases  $\text{SO}_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio que sería desechada de todos modos a un precipitador/cristalizador que se usa para tratar y/o ablandar la corriente de alimentación de agua cruda para tal lavador de gases por vía húmeda. La composición típica de la lejía residual procedente de tal lavador de gases es: aproximadamente el 70 % del azufre es en forma de sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), mientras que aproximadamente el 30 % es en forma de sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); aproximadamente el 7 o el 8 % (dependiendo del pH) es carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); y el resto es impurezas. Así, una pequeña parte de lejía residual puede desviarse al ablandador de agua, precipitar el calcio como sulfito de calcio y suministrar la lejía residual y el lodo, así producidos, a la balsa de residuos para su eliminación. En la figura 4 se presenta un gráfico que muestra la capacidad de este sistema de eliminar el calcio, como ejemplo.

En este ejemplo, si el flujo de lejía residual al ablandador se establece a un ritmo del 1 % en volumen del flujo de agua cruda, la concentración de calcio puede bajarse en la misma medida que se puede conseguir con el sistema de ablandamiento de cal. El diagrama de flujo global del sistema de ablandamiento se simplifica así en gran medida comparado con el sistema de apagado de cal convencional. Así, en la figura 5 se ilustra esquemáticamente una instalación de ejemplo.

Tal como se ilustra en la figura 5, un sistema de ejemplo 200 incluye la línea de suministro de masa flocosa 202, la línea de suministro de solución de carbonato de sodio 203 (opcional – si la lejía residual no tiene suficiente  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ),

- la línea de suministro de agua cruda 204 y la línea de suministro de lejía residual 205. La lejía residual que se suministra por la línea de suministro de lejía residual 205 proviene de la lejía residual procedente de un lavador de gases  $\text{SO}_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio. Dado esto, la línea de suministro de masa flocosa 202, la línea de suministro de solución de carbonato de sodio 203, la línea de suministro de agua cruda 204 y la línea de suministro de lejía residual 205 suministran respectivamente masa flocosa, solución de carbonato de sodio, agua cruda y lejía residual al precipitador/cristalizador 212. El precipitador/cristalizador 212 también incluye al menos un dispositivo agitador (por ejemplo, un mezclador) para facilitar la mezcla de la masa flocosa, la solución de carbonato de sodio, el agua cruda y la lejía residual. Una vez que se permite que cualquier sólido no deseable "se asiente" y/o precipite en el fondo del precipitador/cristalizador 212, esta solución tratada de masa flocosa, solución de carbonato de sodio, agua cruda y lejía residual se suministra por la línea de suministro 214 a un decantador/espesador 216. En el decantador/espesador 216 la mezcla tratada una vez de masa flocosa, solución de carbonato de sodio, agua cruda y lejía residual es tratada de nuevo para eliminar las partículas sólidas no deseadas adicionales mediante el uso de uno o más dispositivos agitadores (por ejemplo, un mezclador). Los sólidos generados por este método se suministran luego, con una cantidad apropiada de solución, a una balsa de lodo 222, por la línea de suministro 218, para permitir el asentamiento adicional y la recuperación de los sólidos contenidos en tal solución residual. Además, u opcionalmente en algunos casos, una parte de los sólidos generados por el tanque decantador/espesador 216 se vuelve a suministrar, con una cantidad apropiada de solución, al precipitador/cristalizador 212 por la línea de suministro 220 para suministrar cristales seminales para la fase de precipitación.
- Una vez que se permite que cualquier sólido no deseable "se asiente" y/o precipite en el fondo del decantador/espesador 216, la solución tratada dos veces de masa flocosa, agua cruda y lejía residual se suministra por la línea de suministro 224 al tanque de agua tratada 226. Desde este tanque de agua tratada 226, la solución tratada adecuadamente se suministra a un lavador de gases  $\text{SO}_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio por la línea de suministro 234.
- En una realización, se requiere menos de aproximadamente el 7 % en volumen, menos de aproximadamente el 5 % en volumen, menos de aproximadamente el 3 % en volumen, o incluso menos de aproximadamente el 2 % en volumen de la lejía de sosa residual producida por un lavador de gases  $\text{SO}_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio para tratar el agua cruda que va a tal lavador de gases  $\text{SO}_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio. En otra realización, la cantidad de lejía de sosa residual usada y/o reciclada dentro del sistema y/o el método varía dependiendo de varios factores, cada uno tomado solo o en cualquier combinación de los mismos. Tales factores incluyen, pero no están limitados a, la cantidad de agua cruda que ha de ser tratada y/o ablandada, el pH apropiado para el funcionamiento del lavador de gases, la cantidad de calcio y/o iones de calcio en la alimentación de agua cruda, y/o la cantidad/nivel de alcalinidad en la alimentación de agua cruda. Dado esto, la presente invención, en algunos ejemplos, no está limitada a ninguna cantidad restringida de lejía de sosa residual que se usa y/o recicla.
- En otra realización más, puede usarse cualquier cantidad de lejía de sosa residual procedente de un lavador de gases  $\text{SO}_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio en los sistemas y/o métodos desvelados en este documento siempre que se logre una proporción estequiométrica deseada entre los iones de calcio en el agua cruda y los iones sulfito contenidos en la lejía de sosa residual. En un ejemplo, una proporción estequiométrica adecuada de iones de calcio a iones sulfito en el método de tratamiento y/o ablandamiento está en el intervalo de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 4:1, o desde aproximadamente 1:3 a aproximadamente 3:1, o desde aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1, o incluso aproximadamente 1:1. Aquí, así como en otras partes en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los límites de intervalos individuales pueden combinarse para formar intervalos no desvelados adicionales.
- En otra realización más, las proporciones estequiométricas pueden variarse para que incluyan todos los incrementos de un cuarto que entren dentro de los intervalos desvelados anteriormente. En un ejemplo, una proporción estequiométrica adecuada de iones de calcio a iones sulfito en el método de tratamiento y/o ablandamiento está en el intervalo de aproximadamente 1:3,75 a aproximadamente 3,7:1, 1:3,50 a aproximadamente 3,50:1, o incluso hasta aproximadamente 1:1,25 a aproximadamente 1,25:1.
- A la luz de lo anterior, una realización puede eliminar la necesidad de comprar cal y/o ácido sulfúrico, así como la compra de todo el equipo relacionado necesario para almacenar, manipular y procesar tales compuestos. Además, la cantidad de material residual que debe desecharse puede reducirse, es decir, la cal y el ácido sulfúrico que se consumirían en el método de ablandamiento. El flujo de efluente a la balsa de residuos puede reducirse, y puede impedirse cualquier posibilidad de que la balsa pudiera verse sacudida con picos de pH bajo causados por excursiones inadvertidas de ácido sulfúrico que, si no, podrían causar la liberación de gases de  $\text{SO}_2$  de la balsa. Además, el sistema de control del sistema también se simplifica. El sistema de ablandamiento con cal de los sistemas anteriores requiere un control cuidadoso del pH comparado con el control de lejía residual que requiere generalmente control proporcional del flujo de lejía residual al ablandador en proporción al flujo de agua cruda. Dado esto, la presente invención puede permitir así ahorrar costes en costes de reactivos, costes de equipos, costes de eliminación, y costes de equipos de control.
- En otra realización, ilustrada en la figura 6, podría usarse lejía residual en lugar del ácido sulfúrico en un sistema de apagado de cal convencional para precipitar el exceso de calcio (véanse las figuras 2 y 3) que se genera cuando el

pH se sube lo suficiente para precipitar el magnesio del sistema. Este método precipitaría el calcio como sulfito de calcio pero no bajaría el pH. Una vez que el tratamiento de agua ha reducido el calcio y el magnesio, un agua tratada de pH elevado puede usarse ventajosamente en el lavador de gases. No hay razón para bajar el pH del agua tratada antes de su uso en el lavador de gases. Tal como se ilustra en la figura 6, el sistema 300 incluye la línea de suministro de masa flocosa 302, la línea de suministro de solución de carbonato de sodio 303, la línea de suministro de agua cruda 304 y el suministro de cal 306. El suministro de cal 306 suministra cal al apagador de detención 308. El apagador de detención 308 incluye en el mismo al menos un dispositivo agitador (por ejemplo, un mezclador) y está provisto de una línea de suministro de agua para permitir la mezcla de la cal procedente del suministro de cal 306 con el agua para producir una lechada de cal que se suministra, por la línea 310, al precipitador/cristalizador 312. Al precipitador/cristalizador 312 también se le suministra masa flocosa por la línea de suministro de masa flocosa 302, solución de carbonato de sodio por la línea de suministro de carbonato de sodio 303 (opcional – si la lejía residual no tiene suficiente  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), y agua cruda por la línea de suministro de agua cruda 304. El precipitador/cristalizador 312 también incluye al menos un dispositivo agitador (por ejemplo, un mezclador) para facilitar la mezcla de la solución de carbonato de sodio, la masa flocosa, el agua cruda y la lechada de cal. Una vez que se permite que cualquier sólido no deseable “se asiente” y/o precipite en el fondo del precipitador/cristalizador 312, esta solución tratada de solución de carbonato de sodio, cal, agua cruda y masa flocosa se suministra por la línea de suministro 314 a un decantador/espesador 316. En el decantador/espesador 316 la mezcla tratada una vez de solución de carbonato de sodio, cal, agua cruda y masa flocosa es tratada de nuevo para eliminar las partículas sólidas no deseadas adicionales mediante el uso de uno o más dispositivos agitadores (por ejemplo, un mezclador). Los sólidos generados por este método (predominantemente  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , pero pueden incluir  $\text{CaCO}_3$  dependiendo de la fuente del agua cruda) se suministran luego, con una cantidad apropiada de solución, a una balsa de lodo 322, por la línea de suministro 318, para permitir el asentamiento adicional y la recuperación de los sólidos contenidos en tal solución residual. Además, u opcionalmente en algunos casos, una parte de los sólidos generados por el decantador/espesador 316 se vuelve a suministrar, con una cantidad apropiada de solución, al precipitador/cristalizador 312 por la línea de suministro 320 para suministrar cristales seminales para la fase de precipitación.

Una vez que se permite que cualquier sólido de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  no deseable “se asiente” y/o precipite en el fondo del decantador/espesador 316, la solución tratada dos veces de solución de carbonato de sodio, cal, agua cruda y masa flocosa se suministra por la línea 324 a un segundo precipitador/cristalizador 327 que también incluye al menos un dispositivo agitador (por ejemplo, un mezclador) para facilitar la mezcla. En el precipitador/cristalizador 327, la mezcla tratada tres veces de solución de carbonato de sodio, cal, agua cruda y masa flocosa se combina con lejía residual procedente de un lavador de gases  $\text{SO}_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio por la línea de suministro de lejía residual 328 para precipitar el exceso de calcio. Una vez que se permite que cualquier sólido no deseable “se asiente” y/o precipite en el fondo del precipitador/cristalizador 327, esta solución tratada de solución de carbonato de sodio, cal, agua cruda y masa flocosa se suministra por la línea de suministro 330 a un segundo decantador/espesador 332. En el decantador/espesador 332, la mezcla tratada tres veces de solución de carbonato de sodio, cal, agua cruda y masa flocosa es tratada de nuevo para eliminar las partículas sólidas no deseadas adicionales mediante el uso de uno o más dispositivos agitadores (por ejemplo, un mezclador). Los sólidos generados por este método ( $\text{CaSO}_3$ ) se suministran luego, con una cantidad apropiada de solución, a una sludge pond 340, por la línea de suministro 334, para permitir el asentamiento adicional y la recuperación de los sólidos contenidos en tal solución residual. Además, u opcionalmente en algunos casos, una parte de los sólidos generados por el decantador/espesador 332 se vuelve a suministrar, con una cantidad apropiada de solución, al precipitador/cristalizador 327 por la línea de suministro 336 para suministrar cristales seminales para la fase de precipitación. El agua tratada se suministra luego por la línea de suministro 338 a un tanque de agua tratada 326. Desde este tanque de agua tratada 326, la solución tratada adecuadamente se suministra a un lavador de gases  $\text{SO}_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio por la línea de suministro 342.

Dado lo anterior, la presente invención puede ponerse en práctica en un sistema diseñado para tratar y/o ablandar agua cruda suministrada a un lavador de gases  $\text{SO}_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio, comprendiendo el sistema: (a) al menos un medio de suministro de masa flocosa; (b) al menos un medio de suministro de agua cruda; (c) al menos un medio de suministro de carbonato de sodio; (d) al menos un medio de suministro de lejía residual, en el que la lejía residual se suministra a partir de una parte de la lejía residual generada por al menos un lavador de gases  $\text{SO}_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio; (e) al menos un tanque precipitador/cristalizador, en el que el al menos un medio de suministro de masa flocosa, el al menos un medio de suministro de agua cruda, el al menos un medio de suministro de carbonato de sodio y el al menos un medio de suministro de lejía residual suministran todos ellos sus compuestos respectivos al al menos un tanque precipitador/cristalizador, y en el que el al menos un tanque precipitador/cristalizador tiene al menos una salida; y (f) al menos un tanque decantador/espesador que está en comunicación fluida con la al menos una salida del al menos un tanque precipitador/cristalizador, teniendo el al menos un tanque decantador/espesador al menos una salida diseñada para suministrar agua tratada a un lavador de gases  $\text{SO}_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio.

La presente invención puede ponerse en práctica en un sistema diseñado para tratar y/o ablandar agua cruda suministrada a un lavador de gases  $\text{SO}_x$  por vía húmeda acuosa, no basado en calcio, comprendiendo el sistema: (a) al menos un medio de suministro de masa flocosa; (b) al menos un medio de suministro de agua cruda; (c) al menos un medio de suministro de carbonato de sodio; (d) al menos un medio de suministro de lechada de cal; (e) al

5 menos un primer tanque precipitador/cristalizador, en el que el al menos un medio de suministro de masa flocosa, el al menos un medio de suministro de agua cruda, el al menos un medio de suministro de carbonato de sodio y el al menos un medio de suministro de lechada de cal suministran todos ellos sus compuestos respectivos al al menos un primer tanque precipitador/cristalizador, y en el que el al menos un primer tanque precipitador/cristalizador tiene al menos una salida; (f) al menos un primer tanque decantador/espesador que está en comunicación fluida con la al menos una salida del al menos un tanque precipitador/cristalizador, teniendo el al menos un primer tanque decantador/espesador al menos una salida; (g) al menos un segundo tanque precipitador/cristalizador que está en comunicación fluida con la al menos una salida del al menos un primer tanque decantador/espesador, en el que el al menos un segundo tanque precipitador/cristalizador tiene al menos una salida; (h) al menos un medio de suministro de lejía residual, en el que el al menos un medio de suministro de lejía residual está en comunicación fluida con el al menos un segundo tanque precipitador/cristalizador, en el que la lejía residual se suministra a partir de una parte de la lejía residual generada por al menos un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio, y en el que el al menos un medio de suministro de lejía residual suministra lejía residual al al menos un segundo tanque precipitador/cristalizador para precipitar el exceso de calcio; e (i) al menos un segundo tanque decantador/espesador que está en comunicación fluida con la al menos una salida del al menos un segundo tanque precipitador/cristalizador, teniendo el al menos un segundo tanque decantador/espesador al menos una salida diseñada para suministrar agua tratada a un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio.

20 Los diversos medios de suministro incluyen, pero no están limitados a, tuberías, cañerías, conductos, mangueras, etc. que están diseñados para llevar, suministrar y/o contener material líquido.

25 En un ejemplo, los sistemas anteriores utilizan menos de aproximadamente el 7 % en volumen de la lejía residual producida por un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio para tratar y/o ablandar agua cruda para un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio. En otro ejemplo, los sistemas anteriores utilizan menos de aproximadamente el 5 % en volumen de la lejía residual producida por un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio para tratar y/o ablandar agua cruda para un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio. En otro ejemplo más, los sistemas anteriores utilizan menos de aproximadamente el 3 % en volumen de la lejía residual producida por un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio para tratar y/o ablandar agua cruda para un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio. En otro ejemplo más, los sistemas anteriores utilizan menos de aproximadamente el 2 % en volumen de la lejía residual producida por un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio para tratar y/o ablandar agua cruda para un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio.

35 Dado lo anterior, se proporcionan las siguientes reacciones químicas para ofrecer una comprensión del proceso de reacción que se produce en diversos sistemas de tratamiento y/o ablandamiento de agua cruda. Cabe destacar que aunque se proporcionan las siguientes reacciones químicas, las siguientes reacciones químicas no representan necesariamente todas las reacciones que tienen lugar durante los métodos analizados en este documento. Además, la presente invención no está limitada únicamente a las reacciones químicas mostradas más abajo. El tratamiento, ablandamiento y/o apagado de cal convencional se detalla en las reacciones (5) y (6), mientras que la reacción (7) detalla una reacción de interés en la realización de la figura 5, y las reacciones (8) y (9) detallan las reacciones de interés en la realización de la figura 6.

45 Figura 1 – Fase 1 –

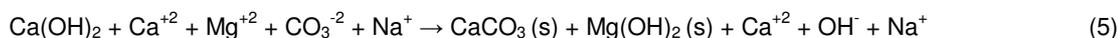
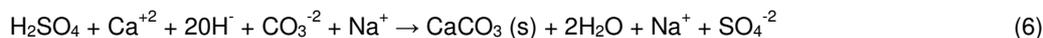


Figura 1 – Fase 2 -



50 Figura 5 –

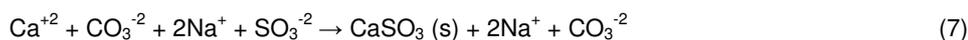
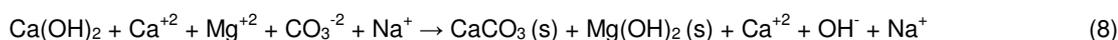
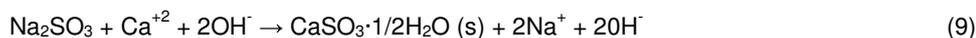


Figura 6 – Fase 1-

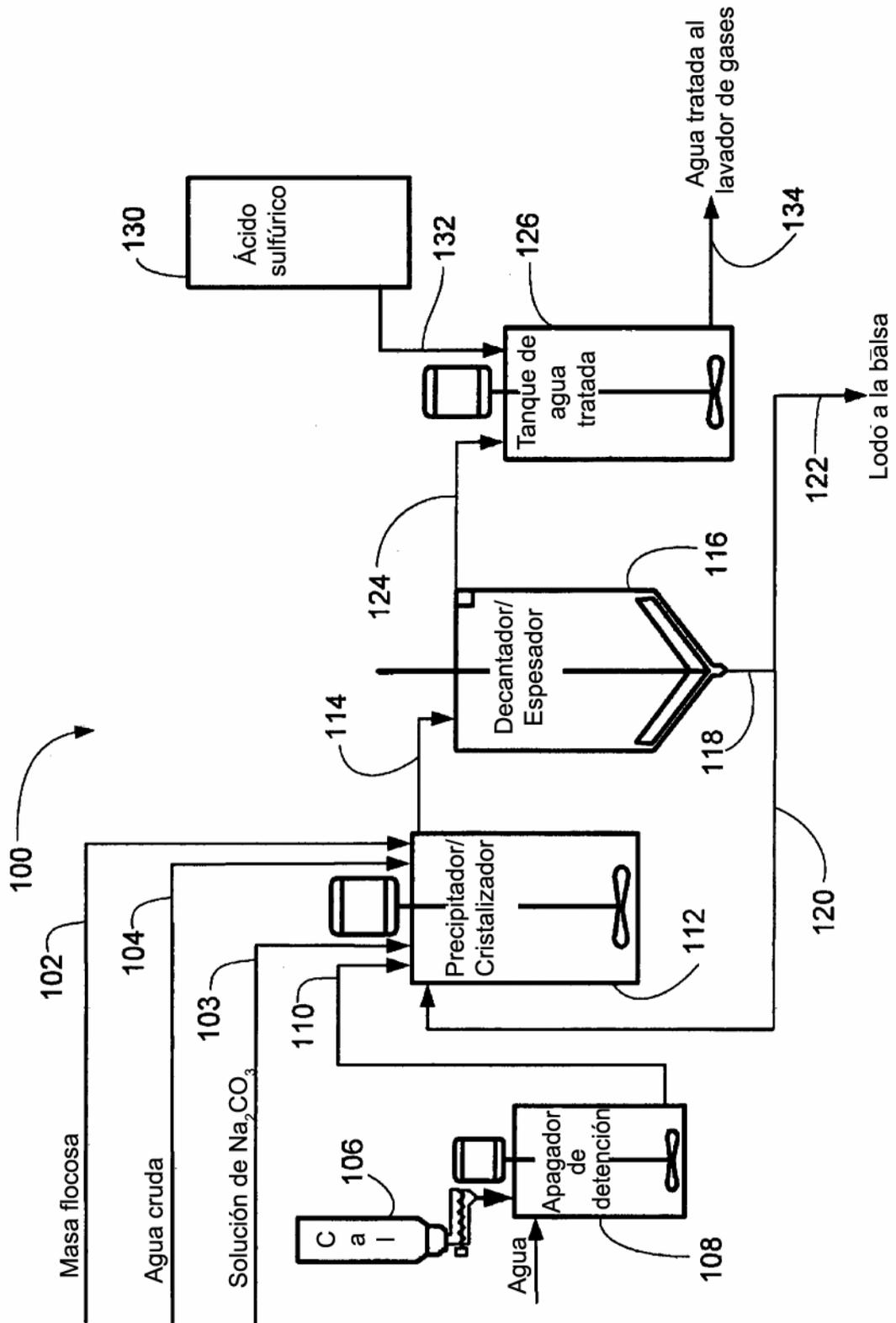


55 Figura 6 – Fase 2 –



## REIVINDICACIONES

1. Un método de tratamiento y/o ablandamiento de agua cruda para suministro a un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio, comprendiendo el método:
- 5 recibir, en un tanque precipitador/cristalizador, al menos un suministro de cada uno de masa flocosa, agua cruda que contiene al menos iones de calcio e iones de magnesio, carbonato de sodio y lejía residual, en el que la lejía residual contiene iones sulfito solubilizados y se suministra a partir de una parte de la lejía residual generada por al menos un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio;
- 10 permitir que el al menos un suministro de cada uno de masa flocosa, agua cruda, carbonato de sodio, y lejía residual reaccionen entre sí en el tanque precipitador/cristalizador, en el que el tanque precipitador/cristalizador permite una reacción entre el agua cruda, el carbonato de sodio y la lejía residual;
- 15 recibir, en un tanque decantador/espesador que está en comunicación fluida con una salida del tanque precipitador/cristalizador, un fluido de salida procedente del tanque precipitador/cristalizador;
- descargar, del tanque decantador/espesador, el agua tratada y/o ablandada para un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio.
- 20 2. El método de la reivindicación 1, en el que la reacción es de acuerdo con la fórmula:
- $$\text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{-2} + 2\text{Na}^+ + \text{SO}_3^{-2} \rightarrow \text{CaSO}_3 (\text{s}) + 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{-2}.$$
- 25 3. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que:
- la descarga comprende descargar a al menos un tanque de agua tratada que está en comunicación fluida con la al menos una salida del al menos un tanque decantador/espesador, y
- 30 en el que el método comprende adicionalmente:
- recibir y contener, en el al menos un tanque de agua tratada, el agua tratada y/o ablandada; y
- descargar, del al menos un tanque de agua tratada, el agua tratada y/o ablandada a un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio.
- 35 4. El método de la reivindicación 1, 2 o 3, en el que el método utiliza menos de aproximadamente el 7 % en volumen de la lejía residual producida por un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio para tratar y/o ablandar agua cruda para un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio.
- 40 5. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que el método utiliza menos de aproximadamente el 5 % en volumen de la lejía residual producida por un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio para tratar y/o ablandar agua cruda para un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio.
- 45 6. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que el método utiliza menos de aproximadamente el 3 % en volumen de la lejía residual producida por un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio para tratar y/o ablandar agua cruda para un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio.
- 50 7. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que el método utiliza menos de aproximadamente el 2 % en volumen de la lejía residual producida por un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio para tratar y/o ablandar agua cruda para un lavador de gases SO<sub>x</sub> por vía húmeda acuosa, no basado en calcio.



**FIG. 1**  
TÉCNICA ANTERIOR

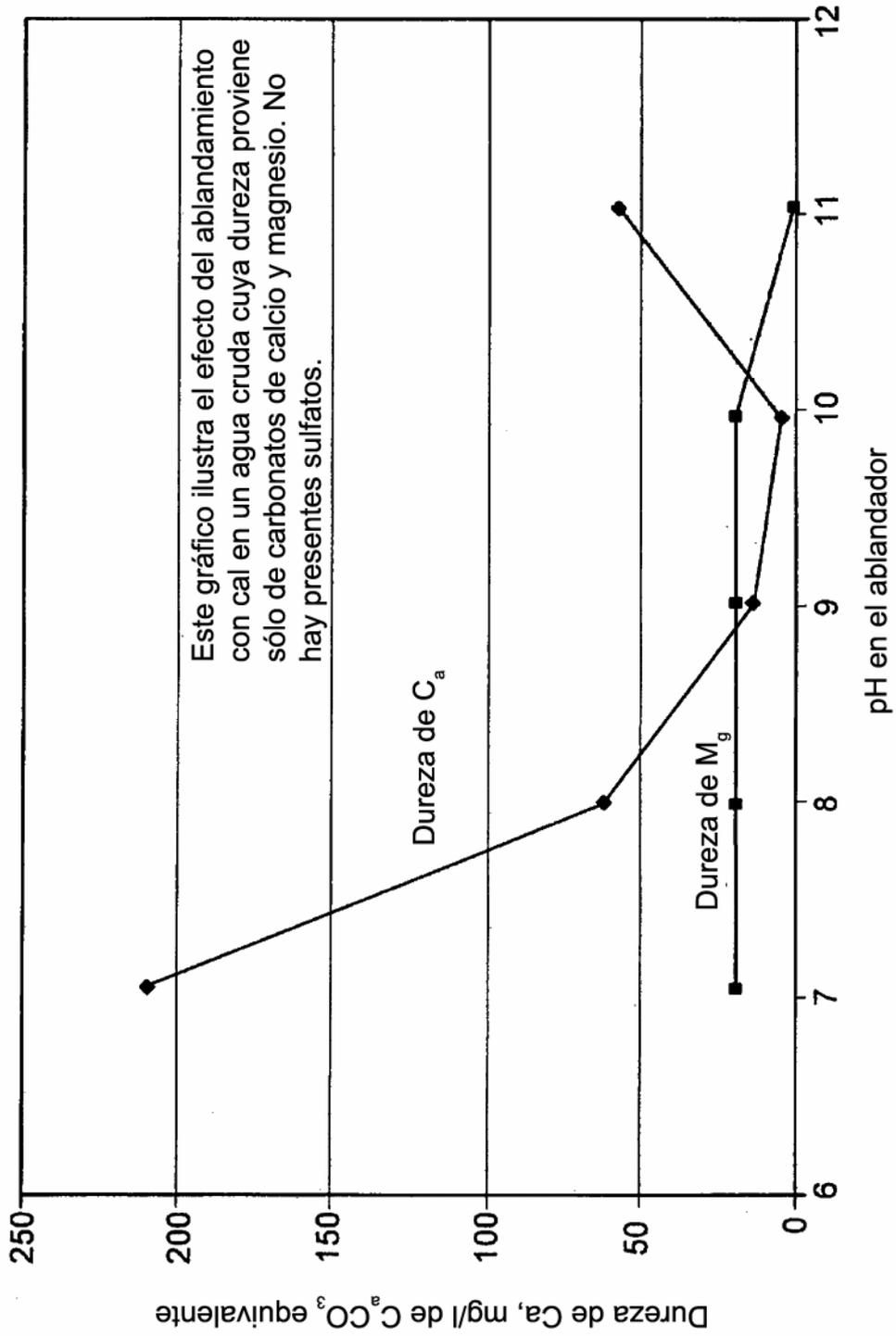


FIG. 2

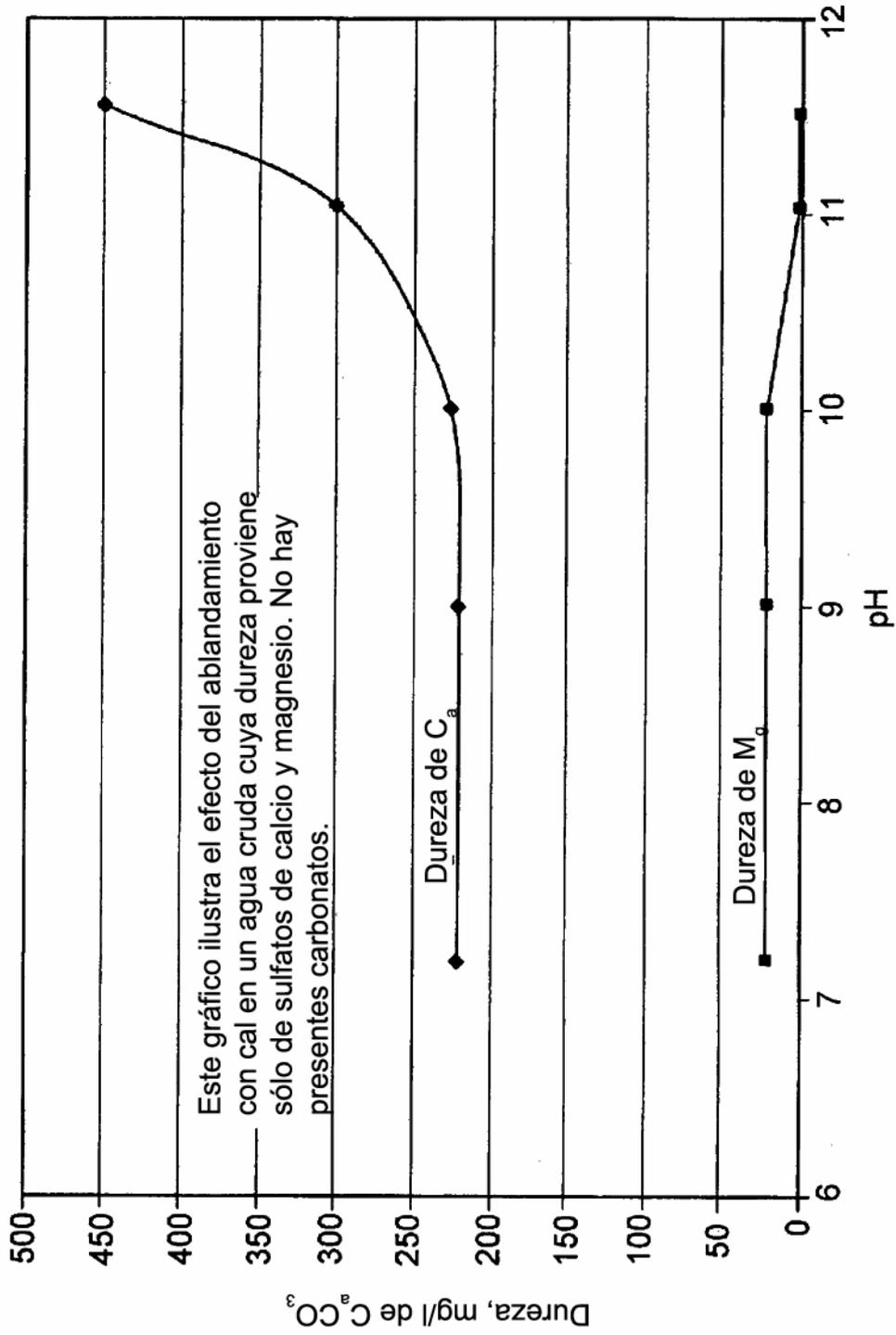


FIG. 3

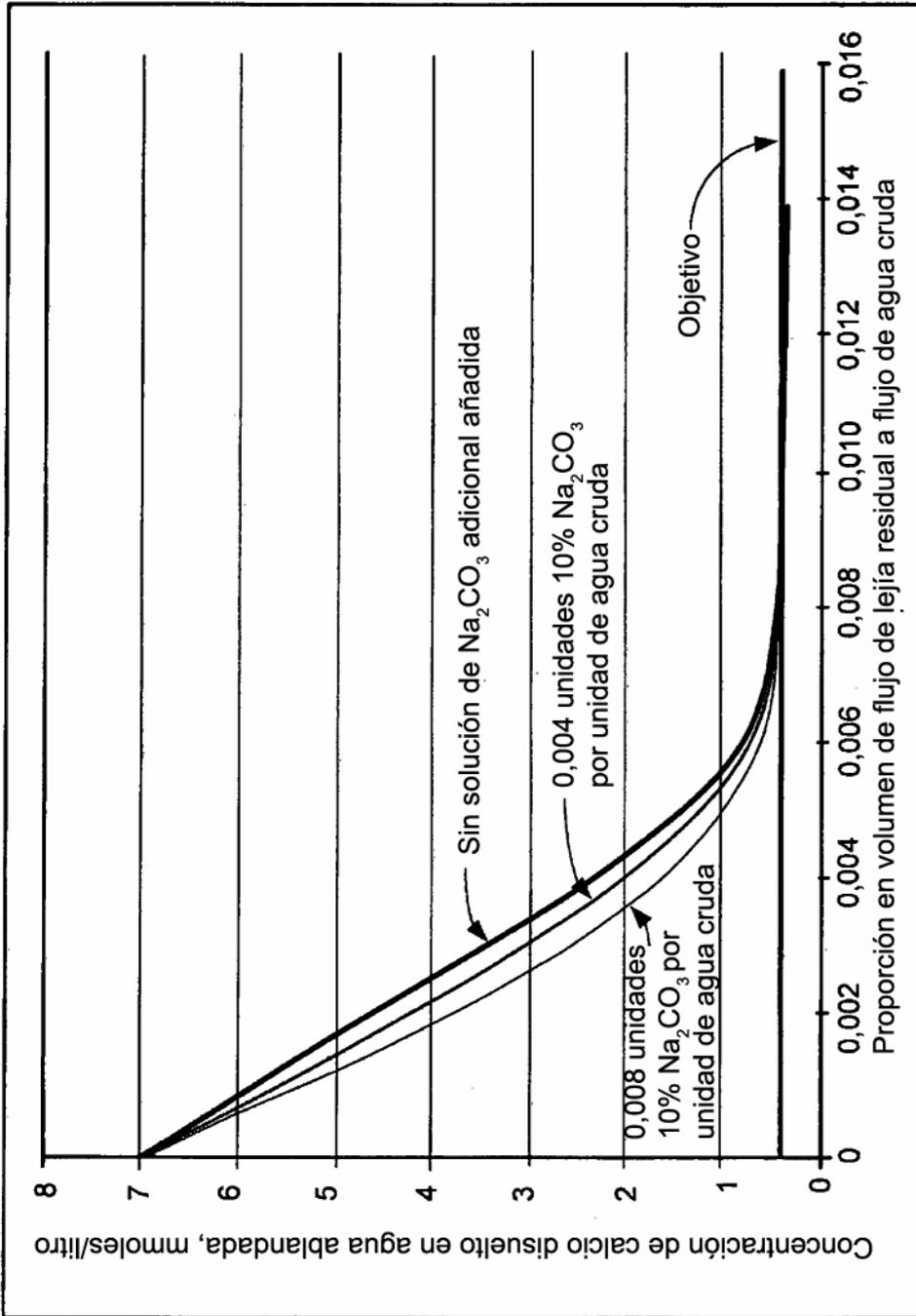


FIG. 4

