

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 834**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/52** (2006.01)

**C02F 1/66** (2006.01)

**C02F 101/20** (2006.01)

**C02F 3/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2013 E 13161277 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 2644574**

54 Título: **Procedimiento e instalación para tratar aguas residuales para eliminar selenio**

30 Prioridad:

**28.03.2012 IT MI20120502**

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

**01.12.2014**

73 Titular/es:

**TIRRENO POWER S.P.A. (100.0%)**

**Via Barberini 47**

**00187 Roma RM, IT**

72 Inventor/es:

**TRUSSI, ALBINO;**

**COLAPRICO, ALESSANDRO y**

**RABELLINO, GIAMPAOLO**

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Carlos**

**ES 2 523 834 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 e instalación para tratar aguas residuales para eliminar selenio.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento y una instalación para tratar aguas residuales para eliminar selenio y, en particular, para tratar aguas residuales procedentes de centrales térmicas de carbón.

10 Es conocido que, en muchos procesos industriales, el tratamiento de aguas residuales puede ser un grave problema, especialmente con respecto a ciertos parámetros tales como selenio que no son retenidos, total o parcialmente, por los sistemas de tratamiento utilizados tradicionalmente tales como clari-floculación, sulfurización, etc.

15 El selenio es un metal pesado que, en la actual legislación aplicable en Italia, tiene un valor límite de emisión para ser vertido en aguas superficiales y en el alcantarillado que es muy bajo (0,03 mg/l) y en el que no se permiten excepciones. Además, el selenio es un elemento que no es capturado en sistemas tradicionales con clari-floculación a pH 9 y no es sensible al tratamiento con sulfuros, tanto orgánicos como inorgánicos. Se atribuye cierta eficacia a la clari-floculación a pH 7 con cloruro férrico y polielectrolito, pero la eficacia de este procedimiento solamente es aceptable para selenio en la forma  $\text{Se}^{\text{IV}}$  mientras que el tratamiento es completamente ineficaz para selenio en la forma  $\text{Se}^{\text{VI}}$  que es la más presente en los procesos que producen una oxidación del líquido.

20 El problema de la eliminación de selenio es muy importante, especialmente en procesos que utilizan carbón, dado que dicho elemento está presente en mayor o menor medida dependiendo del tipo de carbón utilizado. Además, las aguas residuales producidas por instalaciones de desulfuración de centrales térmicas de carbón contienen, en su mayoría,  $\text{Se}^{\text{VI}}$  como resultado de la oxidación de la lechada para producir yeso químico.

25 Otro procedimiento conocido, eficaz en todas las formas de selenio, es provocar la evaporación de las aguas residuales y recoger los cristales de las sustancias disueltas en ellas para desecharlas apropiadamente. Es inmediatamente evidente que dicho procedimiento es muy costoso, por lo tanto inadecuado para el tratamiento de los grandes volúmenes de aguas residuales producidos por una central térmica de carbón.

30 El objetivo de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un procedimiento y una instalación que superen los inconvenientes mencionados anteriormente. Este objetivo se consigue por medio de un procedimiento en dos fases, y de una instalación correspondiente que lo implementa, en el que en la primera fase las aguas residuales se alcalinizan con la consecuente formación de lodo (constituido principalmente por sulfato e hidróxidos de calcio) que se separa del líquido sobrenadante, al que se le añade, en la segunda fase, un ácido y un producto a base de bario para suprimir completamente los sulfatos presentes en el líquido procedente de la primera fase y suprimir simultáneamente a través de coprecipitación también el selenio presente en él, de modo que el líquido sobrenadante que resulta de esta segunda fase pueda filtrarse y, posiblemente, enviarse a una instalación adicional para el tratamiento de aguas residuales para eliminar los restantes contaminantes.

35 La principal ventaja del procedimiento y la instalación, de la presente invención, es la de conseguir la eliminación deseada de selenio a niveles por debajo de los límites legales de manera relativamente sencilla y económica, con eficacia adecuada independientemente de la forma y la cantidad de selenio presente en las aguas residuales tratadas (que puede ser agua dulce o agua salada) y, por lo tanto, también independientemente del tipo de carbón utilizado en centrales térmicas a las que puede estar asociada la instalación.

40 Otra ventaja significativa de este procedimiento tiene su origen en el hecho de que, utilizando en la segunda fase sulfuro de bario (BaS) como producto para la eliminación de selenio, también es posible obtener simultáneamente la eliminación de otros metales pesados (por ejemplo cadmio, mercurio, cromo y plomo) que habitualmente requieren un tratamiento específico independiente para su eliminación, reduciendo de este modo el coste y la complejidad del tratamiento de aguas residuales.

45 Otras Ventajas y características de la presente invención resultarán evidentes para los expertos en la materia a partir de la siguiente descripción detallada y no limitativa de una realización de la misma, ilustrada esquemáticamente en la única figura 1.

50 La figura 1 muestra una instalación para el tratamiento de aguas residuales según la presente invención que comprende, tal como se ha mencionado anteriormente, un depósito de alcalinización 1 en el que a las aguas residuales a tratar se les añade cal hidratada ventilada para alcalinizarlas hasta un pH entre 9 y 12 con el propósito de reducir su dureza temporal y los sulfatos presentes en ellas. A estos valores de pH los sulfatos precipitan en productos insolubles, sustancialmente sulfato cálcico, hasta el producto de solubilidad que es de aproximadamente 2000 ppm para sulfato cálcico.

55 A la lechada obtenida de este modo se le añade a continuación en un primer depósito de floculación 2 un polielectrolito para facilitar la posterior clarificación de agua en un primer sistema de separación sólido/líquido 3 tal como un clarificador, un decantador de tipo laminar o similar. El lodo extraído del primer sistema de clarificación 3 se

encontrará en una cantidad proporcional a la cantidad de sulfatos presentes en las aguas residuales tratadas, y será sustancialmente todo enviado a un sistema de deshidratación aunque una parte del mismo puede reciclarse al depósito de alcalinización 1.

5 Esta primera fase de la instalación comprenderá, por lo tanto, también algunos sistemas auxiliares (no se muestran) para la preparación y/o almacenamiento y/o dosificación de lechada de cal en el depósito 1 y de polielectrolito en el depósito 2, para la deshidratación del lodo, para la medición y ajuste del pH, interviniendo en la dosificación de la cal, así como para medir el contenido de sulfatos residuales en el líquido sobrenadante que sale del primer sistema de clarificación 3 para la posterior dosificación del producto a base de bario.

10 Antes de la adición de dicho producto, el líquido procedente de la primera fase de la instalación debe someterse a una corrección del pH, preferentemente con ácido clorhídrico, en un depósito de acidificación 4 para llevar su pH a valores apropiados que varían en función del producto empleado como precipitante de selenio:

- 15 - cloruro de bario:  $BaCl_2$  pH = 2-9  
 - hidróxido de bario  $Ba(OH)_2$  pH = 2-9  
 - carbonato de bario:  $BaCO_3$  pH = 2-6  
 - sulfuro de bario:  $BaS$  pH = 6-9

20 Después de esta fase de acidificación, significando "acidificación" la adición de un ácido incluso si el pH resultante sigue siendo alcalino, el líquido es transferido a un depósito de precipitación 5 donde se le añade el producto a base de bario deseado en una cantidad de aproximadamente 5-10 g/l con respecto al contenido de sulfatos residuales a eliminar.

25 La lechada obtenida de este modo es tratada a continuación en un segundo depósito de floculación 6 con un polielectrolito, para facilitar la posterior clarificación del agua en un segundo sistema de separación sólido/líquido 7 tal como un clarificador, un decantador de tipo laminar o similar. El lodo extraído del segundo sistema de clarificación 7 es enviado a un sistema de deshidratación mientras que al líquido sobrenadante se le hace pasar, preferentemente, a través de un sistema de filtración 8 (por ejemplo filtros de arena) para optimizar el rendimiento, y finalmente se drena o se transfiere, si fuera necesario, a otra instalación de tratamiento para eliminar cualesquiera contaminantes adicionales.

35 Obviamente, también esta segunda fase de la instalación comprenderá, por lo tanto, algunos sistemas auxiliares (no mostrados) para la preparación, almacenamiento y dosificación del ácido clorhídrico en el depósito 4, del producto a base de bario (partiendo de un producto que es sólido o en solución) en el depósito 5 y del polielectrolito en el depósito 6, estando los tres depósitos equipados con agitadores. También se proporcionan sistemas para la deshidratación del lodo, para la medición y ajuste del pH actuando sobre la dosificación de ácido clorhídrico, y para supervisar el nivel de selenio en el líquido tratado enviado al sistema de filtración 8.

40 El procedimiento para la eliminación de selenio implementado por la instalación descrita anteriormente puede resumirse, por lo tanto, en las siguientes etapas:

- a) alcalinización de las aguas residuales hasta un pH entre 9 y 12 preferentemente por medio de cal hidratada ventilada;  
 45 b) floculación de la lechada obtenida de este modo, preferentemente por medio de un polielectrolito;  
 c) clarificación de la lechada con separación de un lodo y un líquido sobrenadante y deshidratación de dicho lodo;  
 d) acidificación de dicho líquido sobrenadante, preferentemente por medio de ácido clorhídrico;  
 e) adición al líquido acidificado de un producto a base de bario seleccionado entre cloruro de bario, hidróxido de bario, carbonato de bario y sulfuro de bario;  
 50 f) floculación de la lechada formada de este modo, preferentemente por medio de un polielectrolito;  
 g) clarificación de la lechada con separación de un lodo y un líquido sobrenadante y deshidratación de dicho lodo;  
 h) filtración de dicho líquido sobrenadante, preferentemente por medio de filtros de arena.

55 Está claro que la realización descrita e ilustrada anteriormente de la instalación y del procedimiento, según la presente invención, es solamente un ejemplo susceptible de diversas modificaciones. En particular, las sustancias utilizadas en las etapas de alcalinización, acidificación y floculación pueden variar dependiendo de la composición específica de las aguas residuales a tratar, según el conocimiento habitual de un experto en la materia y, análogamente, los diversos dispositivos que componen el sistema pueden sustituirse por otros dispositivos técnicamente equivalentes.

60

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para tratar aguas residuales para eliminar selenio, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:
- a) alcalinización de las aguas residuales hasta un pH entre 9 y 12, preferentemente por medio de cal hidratada ventilada;
  - b) floculación de la lechada obtenida de este modo, preferentemente por medio de un polielectrolito;
  - 10 c) clarificación de la lechada con separación de un lodo y un líquido sobrenadante, y deshidratación de dicho lodo;
  - d) acidificación de dicho líquido sobrenadante, preferentemente por medio de ácido clorhídrico;
  - e) adición al líquido acidificado de un producto a base de bario seleccionado entre cloruro de bario, hidróxido de bario, carbonato de bario y sulfuro de bario;
  - f) floculación de la lechada obtenida de este modo, preferentemente por medio de un polielectrolito;
  - 15 g) clarificación de la lechada con separación de un lodo y un líquido sobrenadante, y deshidratación de dicho lodo.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado porque**, en la etapa de acidificación d), el líquido se lleva a un pH entre 2 y 9 cuando se añade cloruro de bario o hidróxido de bario en la etapa e), se lleva a un pH entre 2 y 6 cuando se añade carbonato de bario en la etapa e) y se lleva a un pH entre 6 y 9 cuando se añade sulfuro de bario en la etapa e).
- 20 3. Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** incluye, además, una etapa de filtración h), preferentemente por medio de filtros de arena, del líquido sobrenadante que resulta de la etapa g).
- 25 4. Instalación para tratar aguas residuales para eliminar selenio, **caracterizada porque** incluye un depósito de alcalinización (1), un primer depósito de floculación (2) conectado a la salida de dicho depósito de alcalinización (1), un primer sistema de clarificación (3) conectado a la salida de dicho primer depósito de floculación (2), un depósito de acidificación (4) conectado a la salida de líquido sobrenadante de dicho primer sistema de clarificación (3), un depósito de precipitación (5) conectado a la salida de dicho depósito de acidificación (4), un segundo depósito de floculación (6) conectado a la salida de dicho depósito de precipitación (5), un segundo sistema de clarificación (7) conectado a la salida de dicho segundo depósito de floculación (6), sistemas de deshidratación de lodo conectados a las salidas de lodo de dichos sistemas de clarificación (3, 7), sistemas auxiliares para detectar el pH y el contenido de sulfatos de la lechada y sistemas auxiliares para la preparación y/o almacenamiento y/o dosificación de las sustancias a alimentar en dichos depósitos (1, 2, 4, 5, 6) para llevar a cabo las respectivas etapas a), b), d), e) f) de un tratamiento para eliminar selenio, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 30 5. Instalación, según la reivindicación 4, **caracterizada porque** incluye además un sistema de filtración (8) conectado a la salida de líquido sobrenadante del segundo sistema de clarificación (7).
- 35 6. Instalación, según la reivindicación 4 ó 5, **caracterizada porque** incluye además una conexión entre la salida de lodo del primer sistema de clarificación (3) y el depósito de alcalinización (1).
- 40 7. Instalación, según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizada porque** incluye además un sistema para supervisar el contenido de selenio del líquido sobrenadante que sale del segundo sistema de clarificación (7).

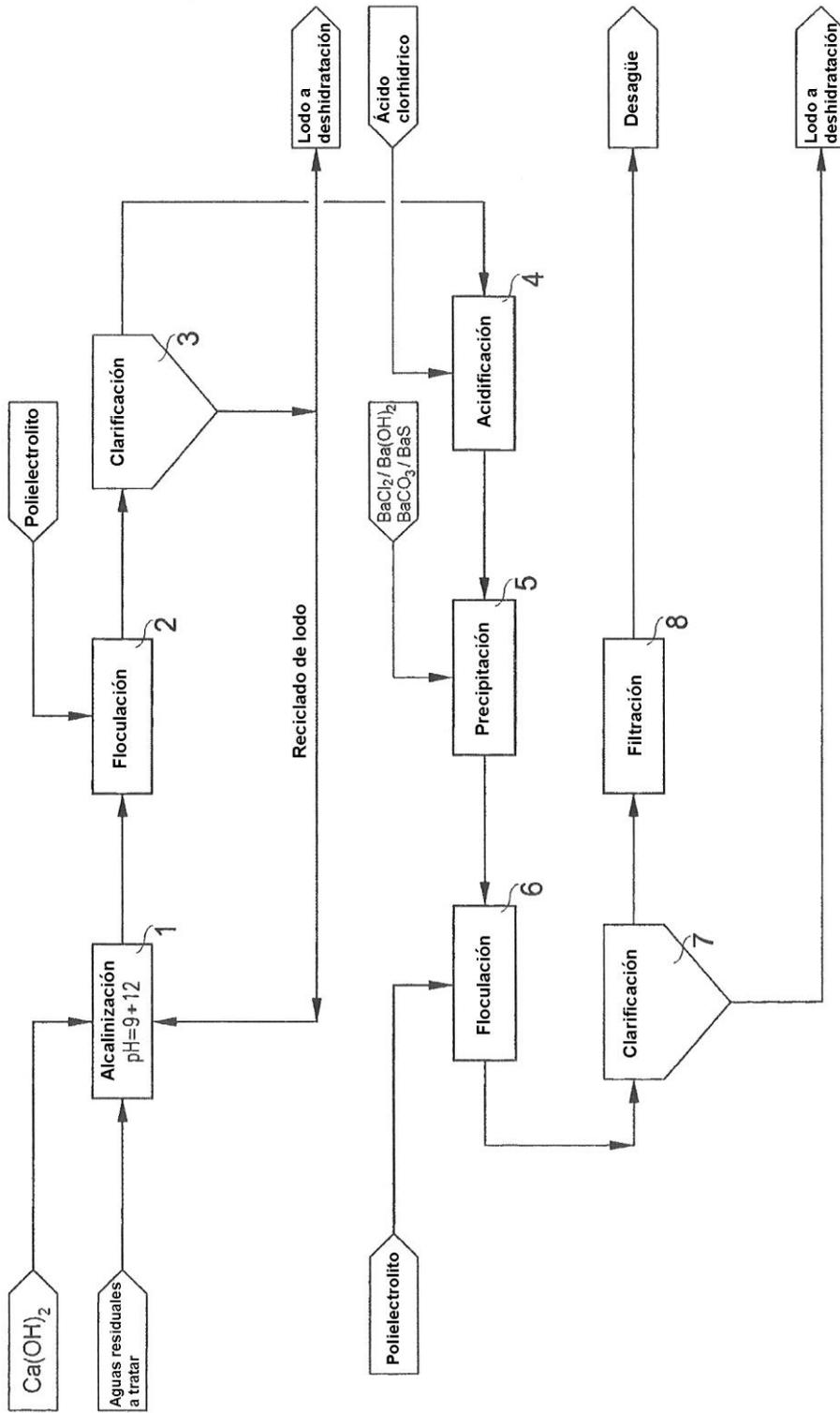


Fig.1