

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 974**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/00** (2006.01)

**C02F 5/00** (2006.01)

**C02F 103/18** (2006.01)

**C02F 1/04** (2006.01)

**C02F 1/52** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2012 E 12718386 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.01.2015 EP 2694441**

54 Título: **Un método para la monitorización y control de la química de un proceso ZLD en centrales eléctricas**

30 Prioridad:

**08.04.2011 IT FI20110063**

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

**30.04.2015**

73 Titular/es:

**ENEL PRODUZIONE S.P.A. (100.0%)  
125, Viale Regina Margherita  
00198 Roma , IT**

72 Inventor/es:

**CENCI, VINCENZO y  
MOSTI, CLAUDIO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 534 974 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).

## DESCRIPCION

Un método para la monitorización y control de la química de un proceso ZLD en centrales eléctricas

5 La presente invención se refiere a un método para la monitorización y control de la química de un proceso Zero Liquid Discharge ("Proceso de Descarga Líquida Cero") (a partir de ahora llamado "ZLD") en centrales eléctricas.

Como ya es sabido, se aplican numerosos procedimientos y se instalan plantas para el tratamiento del gas de los humos de combustión destinados a eliminar los SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> y partículas sólidas, antes de su emisión a la atmósfera.

10 En particular, las tecnologías más ampliamente difundidas para la desulfurización del gas de combustión producido por la combustión del carbón, son las del tipo de la empresa West Limestone Gypsum Forced Oxidation, es decir la alimentación de sistemas húmedos de DeSO<sub>x</sub> con carbonato de calcio, el cual captura el SO<sub>2</sub> formándose yeso como producto final.

15 Estos procesos generan inevitablemente una corriente de residuos líquidos necesarios para mantener sus parámetros químico - físicos bajo control y, por lo tanto, asegurar su correcto funcionamiento. Los residuos así producidos son tratados tradicionalmente en plantas apropiadas que aseguran el respeto de las leyes en vigor en lo que se refiere a la descarga en aguas superficiales. Estas plantas efectúan la precipitación de metales mediante la dosificación de hidróxido de calcio, cloruro férrico, sulfuro de sodio, cloruro de hierro y polielectrolitos, con una etapa final de ajuste del pH antes de la descarga.

20 La siguiente tabla 1 muestra los promedios de las características químico - físicas de los residuos que salen de las plantas de desulfurización.

25

Tabla 1

pH	4 – 6,5
Ca <sup>++</sup> [mg/litro]	1.000 – 15.000
Mg <sup>++</sup> [mg/litro]	50 – 1.500
Na <sup>+</sup> [mg/litro]	300 – 1.500
Cl <sup>-</sup> [mg/litro]	1.200 – 30.000
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> [mg/litro]	1.000 – 6.000
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/litro]	50 – 1.000
F <sup>-</sup> [mg/litro]	10 – 30
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [mg/litro]	10 – 100
SiO <sub>2</sub> [mg/litro]	5 – 20
TDS [mg/litro]	10.000 – 50.000

30 Con el fin de eliminar la descarga de agua que procede del tratamiento de los residuos de desulfurización en la superficie del agua para lo cual fueron originalmente destinadas, las plantas para la evaporación de dicha agua han sido instaladas corriente arriba de estas plantas. La tecnología necesaria para el funcionamiento de dichas plantas llamadas plantas de depuración –evaporación - cristalización (SEC), fue desarrollada en los Estados Unidos de América con el fin de recuperar el agua empleada para la producción de energía eléctrica en las áreas desérticas, reduciendo así el consumo de fuentes externas a un mínimo.

35 La evaporación de los residuos líquidos es un proceso de dos etapas: la primera etapa, llamada Brine Concentration ("Concentración de Salmuera"), efectúa la concentración en un intercambiador de capa fina con un mecanismo "seeded slurry" ("suspensión sin semillas") y recompresión mecánica del vapor; la segunda etapa llamada cristalización, consiste en un flash de alimentación de salmuera mediante calefacción en un intercambiador externo con circulación forzada. La evaporación produce un destilado de muy alta calidad (conductividad < 100 µS/cm<sup>2</sup>) adecuado para ser recuperado y un sólido deshidratado (humedad < 25%) destinado a ser desechado en un vertedero. El residuo líquido se prepara para la evaporación en un paso de depuración preliminar, en el cual, mediante la dosificación de carbonato de sodio, se consigue el control de la concentración del calcio entrante, para mantener el funcionamiento del concentrador de salmuera en el modo de "suspensión sin semillas".

45 En las áreas en donde la disponibilidad de agua es apropiada, el ahorro de agua puede ser considerado como una ventaja secundaria, mientras que es importante la ventaja del medio ambiente.

Este sistema de evaporación y recuperación que elimina el residuo líquido resultante de la desulfurización, toma el nombre de sistema Zero Liquid Discharge (ZLD) ("sistema de Descarga Líquida Cero"). En dicho sistema se recuperan también los residuos líquidos "tradicionales", que proceden de la planta de producción, como por ejemplo el agua ácida / alcalina que viene de la regeneración de lechos mezclados, el agua de alcantarilla de los lavabos, las aguas de lluvia recogidas en los patios de las plantas, de manera que actualmente las plantas provistas de dicho sistema operan continuamente en un modo de "Descarga Cero".

50

La aplicación práctica de los sistemas ZLD en centrales eléctricas, que comprenden un tratamiento para la desulfurización del gas de combustión, es un desafío sin ningún precedente dada la gran dificultad en el control de la química de las aguas y la extensa variabilidad en la calidad del fuel de alimentación, actualmente comprado en el mercado internacional.

Bajo estas condiciones limitadas, los sistemas que operan en continuo han mostrado por lo tanto algunos aspectos críticos del proceso derivados del modo de "descarga cero", es decir, aspectos críticos conectados con el fenómeno de la concentración de las sales típicas de aquellas configuraciones que no tienen ningún residuo o bien un residuo limitado.

En el caso en cuestión, los únicos residuos de las sales están representados por los residuos sólidos producidos durante la etapa de evaporación de la planta SEC, por las suspensiones producidas en la planta de tratamiento para los residuos de la desulfurización y por las suspensiones producidas en la planta para el tratamiento de las aguas residuales "tradicionales", quedando eliminada cualquier otra posibilidad de descargar el sistema mediante la abertura de un residuo líquido.

Al mismo tiempo, en adición a la contribución dada por el fuel, el balance de la materia empeoró debido a las especies químicas introducidas mediante la dosificación de reactivos o presentes en las aguas de depuración de baja salinidad. El agua evaporada en los desulfurizadores tiene por su propia naturaleza una salinidad casi cero, con un efecto global de concentración.

El continuado y prolongado funcionamiento de estas plantas conduce por lo tanto a la formación de incrustaciones generalizadas de sales de calcio por todo el sistema, las cuales perjudican su funcionamiento en una extensión tal que actualmente el empleo de un sistema ZLD en las centrales eléctricas con tratamiento de desulfurización del gas de combustión es difícilmente factible.

El objeto de la presente invención es un método para la monitorización y control de la química de un proceso de descarga líquida cero (ZLD en centrales eléctricas, en particular aquellas que tienen plantas para la desulfurización del gas de combustión producido por la combustión del carbón o fuel fósil en general.

Esto se logra mediante el método de acuerdo con la presente invención para la monitorización y control de la química de un proceso de descarga líquida cero (ZLD) empleado en las centrales eléctricas, cuyas características esenciales están definidas en la reivindicación 1. Otras características importantes están definidas en las reivindicaciones subordinadas.

Las características y ventajas del método de acuerdo con la presente invención, se harán aparentes a partir de la siguiente descripción de una versión de la misma, la cual se da como ejemplo no limitante, con referencia a los dibujos anexos, en los cuales:

la figura 1 muestra un diagrama del bloque del sistema ZLD;  
la figura 2 muestra la matriz de saturación en donde, a título de ejemplo, se ilustran acciones correctoras de las condiciones críticas de operación.

Con referencia a la figura 1, un sistema ZLD proporciona la combustión de un gas de combustión que hay que tratar para disminuir el  $\text{SO}_x$  en una planta convencional  $\text{DeSO}_x$  y para la corriente líquida que viene del mismo para ser tratada en una unidad de tratamiento de residuos  $\text{DeSO}_x$  (es decir Tratamiento – Almacenamiento - Eliminación ó TSD), como ya se ha descrito brevemente. Una fracción 1 de la corriente líquida que sale de la unidad TSD de tratamiento del residuo  $\text{DeSO}_x$  se envía a un depósito de almacenamiento SA, mientras que la fracción restante 2 se envía a una planta SEC de evaporación (ablandamiento – evaporación - cristalización) como ya se ha descrito brevemente. A partir de la planta SEC de evaporación, sale un sólido deshidratado (humedad <25%) para su eliminación en un vertedero, indicado como 3, y una corriente líquida 4 enviada al depósito de almacenamiento SA. La corriente 4 comprende el destilado producido durante la evaporación/cristalización (EC), y de la fracción de agua blanda no evaporada recuperada directamente en el depósito SA. También los residuos líquidos 5 de la planta de producción IP en las aguas de alcantarilla de los lavabos fluyen dentro del último tanque después del tratamiento en la planta de tratamiento para residuos líquidos (ITAR). También el agua depurada de baja salinidad 7 que viene de fuentes externas R como por ejemplo pozos, consorcios, red pública, etc, es enviada al depósito SA, y a la planta de producción IP. El agua recogida en el tanque de almacenamiento SA, se conduce (corriente 6) a la planta de  $\text{DeSO}_x$ .

De acuerdo con la presente invención, algunas secciones del sistema ZLD, a partir de ahora llamadas como "secciones críticas" han sido identificadas, en las cuales la saturación localizada de sales de calcio ha tenido una mayor importancia e impacto sobre el funcionamiento de las unidades termoeléctricas.

La tabla 2, más abajo, reúne las secciones críticas con la indicación del grado de saturación del sulfato cálcico y del carbonato cálcico, es decir, aquellas sales que han mostrado una mayor tendencia a precipitar de una manera incontrolada. La evaluación del grado de saturación se efectúa por la evaluación de los ratios de saturación calculados como sigue:

sulfato de calcio  $RS = [Ca^{++}][SO_4^-]/K_{ps}$   
 en donde:

5  $[Ca^{++}]$  y  $[SO_4^-]$  son las concentraciones medidas;  
 $K_{ps}$  es la constante de solubilidad a la temperatura de la medición;

carbonato de calcio  $RS = 10^{(pH - pHs)}$ ,  
 en donde:

10 pH es el pH medido;  
 pHs es el pH de saturación;  
 la diferencia pH – pHs es el índice de Langelier.

15 Por lo tanto, los ratios de saturación proporcionan una indicación del potencial de formar incrustaciones de las aguas en las condiciones de la operación con referencia al compuesto para el cual está calculado.

Tabla 2

Corriente	Saturación de sulfato de calcio	Saturación de carbonato de calcio
Salida de la planta de tratamiento del residuo DeSO <sub>x</sub> (SC1)	Potencialmente alta	Normalmente baja
Salida de la depuración del residuo DeSO <sub>x</sub> (SC2)	Normalmente baja	Potencialmente alta
Alimentación de la etapa de evaporación de SEC (SC3)	Potencialmente importante	Potencialmente alta
Maquillaje del DeSO <sub>x</sub> del depósito de almacenamiento (SC4)	Potencialmente alta	Potencialmente alta

20 Las secciones críticas SC1 – SC4 indicadas arriba están también indicadas en la figura 1.

Para mantener la química del proceso ZLD bajo control, deben seguirse los siguientes pasos descritos a continuación:

- 25 a) monitorización periódica, por ejemplo diariamente, de las secciones críticas SC1 – SC4 relacionadas en la tabla 2, por medio de muestreo dirigido a determinar los siguientes parámetros químico - físicos: temperatura, pH a 25 °C, alcalinidad M, concentración de los iones calcio, de los iones magnesio, de los iones sulfato y de los iones cloruro. El equilibrio iónico está cerrado por la concentración del ión sodio;
- 30 b) cálculo de los índices de saturación o ratios de saturación con referencia al sulfato de calcio y al carbonato de calcio para cada una de las secciones críticas SC1 – SC4.
- c) identificación de las secciones sometidas a la precipitación de sulfato de calcio y/o carbonato de calcio, o secciones tratadas mediante corrientes líquidas con los ratios de saturación calculados para el sulfato de calcio y/o el carbonato de calcio mayores de 1. En particular, las aguas con un RS de sulfato de calcio comprendido entre 1 y 1,3 y/o un RS de carbonato de calcio comprendido entre 1 y 3,2, se considera que
- 35 tienen una naturaleza de calidad media. Más allá de estos valores, a partir de ahora llamados también "umbrales de atención", el agua se considera de alta calidad, debido a una de las sales o a ambas sales de calcio mencionadas más arriba (ver figura 2).
- d) mantenimiento o restitución de las condiciones químicas sostenibles con respecto a la precipitación del sulfato de calcio y del carbonato de calcio en todas las secciones críticas (y no críticas) del sistema ZLD, asegurando los ratios de saturación del sulfato de calcio y del carbonato de calcio por debajo o igual a 1 a través del tiempo.

40 En el caso de una acción para el mantenimiento o restitución de dichas condiciones operativas que modifican el grado de saturación de las sales de calcio, existen varias posibilidades de intervención. A título de ejemplo, nos referimos a las acciones correctoras para ser efectuadas en el caso de que tengan lugar las siguientes condiciones, las cuales son en promedio las más frecuentes:

A. Precipitación del sulfato de calcio a la salida del tratamiento del residuo TSD (SC1)

50 La dosificación del hidróxido de calcio en la planta de tratamiento para los residuos de la desulfurización, puede ajustarse al mínimo nivel necesario para asegurar que la precipitación de los metales alcalino térreos, no excederá el valor límite de 1,3 para el ratio de saturación del sulfato de calcio.

B. Precipitación del carbonato de calcio a la salida de la unidad de depuración (SC2) y a la entrada del paso de evaporación (SC3)

55

La dosificación del carbonato de sodio proporcionado en el paso de depuración (hasta un 110% del valor estequiométrico) reduce drásticamente el ratio de saturación del sulfato de calcio (incluso muy inferior a 0,5) pero puede dificultar el control de la precipitación del carbonato de calcio debido a la alcalinidad aumentada, a la cual pueden corresponder valores de los ratios de saturación para el carbonato de calcio, los cuales son incluso superiores a 5. En este caso, es necesario proporcionar una acidificación de las secciones afectadas por la precipitación del carbonato de calcio, potencial o en masa, hasta la reducción del valor del ratio de saturación a valores confortables ( $<1$ ). Este fenómeno puede empeorarse mezclando agua depurada, conteniendo una cierta alcalinidad residual, con el residuo líquido que sale de los tratamiento de la desulfurización de los residuos TSD, con altas concentraciones de calcio. Esto puede ocurrir posiblemente en presencia de un by-pas de depuración, cuya mezcla con agua depurada, antes de ser enviada a la evaporación, ocasiona el comienzo de fenómenos importantes de precipitación del carbonato de calcio.

#### C. Precipitación del sulfato de calcio en los desnebulizadores de los desulfurizadores (SC4)

En este caso, se efectúa un cálculo de los ratios de saturación en el depósito SA; sin embargo, es necesario considerar que la evaporación causada en el interior de los desulfurizadores mediante contacto directo con el gas de combustión, dividiendo los umbrales de atención de los ratios de saturación por el valor del factor de concentración, calculado como el ratio entre las concentraciones del agua depurada y del agua concentrada por la evaporación. De esta manera se estiman típicamente los valores correspondientes a aproximadamente la mitad de los mencionados más arriba, para los nuevos umbrales. Viceversa, es posible comparar los valores de los ratios de saturación multiplicados por el factor de concentración, con los umbrales de atención, como en la figura 2. Para limitar el fenómeno de la precipitación sobre los desnebulizadores, es necesario una gestión inteligente de los residuos  $\text{DeSO}_x$ , que permita la optimización de los ratios mezcla de las aguas en el depósito SA. A título de ejemplo, una reducción de la tasa del flujo de depuración destinado al depósito de almacenamiento SA del agua que sale del tratamiento de residuos TSD antes de la depuración (corriente 1) puede ocasionar la correspondiente disminución del ratio de saturación del sulfato de calcio hasta 0,3.

En la figura 2, los umbrales de los ratios de saturación del sulfato de calcio y del carbonato de calcio están representados por medio de una matriz (matriz de saturación). En el interior de la matriz, están representadas a título de ejemplo las trayectorias de las soluciones para algunas de las secciones críticas de la tabla 2, las cuales pueden obtenerse por medio de las acciones correctivas mencionadas más arriba.

Las flechas muestran el paso desde la condición química inicial, referida al primer funcionamiento del sistema, hasta la cómoda condición final, en donde los dos valores RS son inferiores a 1.

A título de ejemplo, la letra A representa la evolución del RS para la alimentación de la etapa de evaporación (SC3) lo cual muestra una situación crítica del primer ejercicio conectado a la precipitación del carbonato de calcio el cual puede ser disuelto empleando el método descrito más arriba. Por el contrario, la letra B muestra una situación inicial crítica para la precipitación del sulfato de calcio en los pre-depuradores  $\text{DeSO}_x$  (SC4), el cual puede ser disuelto de nuevo empleando el método descrito más arriba.

Gracias al presente método, el proceso ZLD en las centrales eléctricas no produce ningún residuo líquido para la emisión en las aguas de la superficie, incluyendo el océano, el mar, el río y las aguas de los lagos, y la descarga a las aguas superficiales en el presente sistema ZLD puede estar cerrada, como se muestra claramente en la figura 1.

Pueden hacerse variaciones y/o modificaciones al método para la monitorización y el control de la química de un proceso de descarga líquida cero (ZLD) en las centrales eléctricas, de acuerdo con la presente invención sin desviarse del tema central de la invención, como se define en las siguientes reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para la monitorización y el control de la química de un sistema ZLD (descarga líquida cero) de una central eléctrica, el cual método comprende una planta de tratamiento para la desulfurización del gas de combustión que procede de dicha central eléctrica, una unidad (TSD) para el tratamiento de residuos que proceden de dicha planta de tratamiento de gas de combustión, una primera fracción (2) del líquido efluente que procede de dicha unidad el cual es enviado a una planta de evaporación (SEC) y una segunda fracción (1) la cual es reciclada a un depósito de almacenamiento (SA) que proporciona la depuración del líquido (6) a dicha planta de tratamiento del gas de combustión, comprendiendo dicha planta de evaporación (SEC) una unidad de depuración (S) y una unidad de cristalización -evaporación (EC), caracterizándose dicho método porque comprende los siguientes pasos:
- extracción periódica de muestras de las corrientes líquidas que circulan en secciones críticas predeterminadas (SC1 - SC4) de dicho sistema, que comprenden, la sección de salida de la unidad de tratamiento de residuos de la planta de tratamiento del gas de combustión (SC1), la sección de salida de la unidad de depuración (SC2), la sección de alimentación a la unidad de cristalización / evaporación (SC3), la sección de depuración (SC4) desde dicho depósito de almacenamiento (SA) hasta dicha planta de tratamiento de gas de combustión; para determinar los parámetros químico - físicos referidos a las concentraciones del sulfato de calcio y del carbonato de calcio en dichas secciones;
  - cálculo de los ratios de saturación referidos al sulfato de calcio y al carbonato de calcio para cada una de dichas secciones críticas (SC1 - SC4);
  - identificación de las secciones críticas que están sometidas a la precipitación del sulfato de calcio o del carbonato de calcio, de los cuales las corrientes líquidas que pasan a través de las mismas tienen unos ratios de saturación calculados para el sulfato de calcio y/o el carbonato de calcio, mayores que un umbral de atención predeterminado;
  - realización de las acciones que comprenden las variaciones de la dosificación de los reactivos / aditivos, en dicha planta (EC) de cristalización / evaporación y/o en dicha unidad de tratamiento de residuos (TSD), ó variación del ratio entre las velocidades de los flujos de dichas fracciones del líquido efluente que sale de dicha unidad, siendo dichas variaciones de tal forma que la ratios de saturación para el sulfato de calcio y el carbonato de calcio se mantienen inferiores o iguales a 1 con el paso del tiempo.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde para prevenir la precipitación del sulfato de calcio que viene desde la unidad de tratamiento de residuos (TSD), la dosificación del hidróxido de calcio a dicha unidad se ajusta al valor mínimo para asegurar la precipitación de los metales alcalino térreos, sin sobrepasar el valor 1,3 para el ratio de saturación del sulfato de calcio.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la precipitación del carbonato de calcio que sale de dicha unidad de depuración (S) ó que entra en dicha unidad de cristalización - evaporación (EC), se controla mediante un tratamiento con ácidos.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la precipitación del sulfato de calcio de la corriente líquida alimentada a la unidad de tratamiento del gas de combustión se controla mediante la reducción de la velocidad de flujo de dicha fracción del líquido efluente que viene de la unidad de tratamiento de residuos (TSD) a dicho depósito de almacenamiento (SA).
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en donde dichos umbrales de atención para los ratios de saturación están comprendidos entre 1 y 1,3 para el sulfato de calcio y entre 1 y 3,2 para el carbonato de calcio.
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en donde dichos parámetros químico - físicos comprenden la temperatura, el pH a 25 °C, la alcalinidad M, la concentración de iones calcio, de iones magnesio, de iones sulfato y de iones cloruro, estando el balance iónico cerrado por la concentración del ión sodio.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dichas acciones comprenden: ajuste del hidróxido de calcio sin sobrepasar el valor de 1,3 para el ratio de saturación del sulfato de calcio y / o acidificación de las corrientes líquidas que vienen de dicha unidad de depuración o que entran en dicha unidad de cristalización - evaporación, y/o reducción de la velocidad de flujo de dicha fracción del efluente líquido que viene de la unidad de tratamiento de residuos (TSD) a dicho depósito (SA)

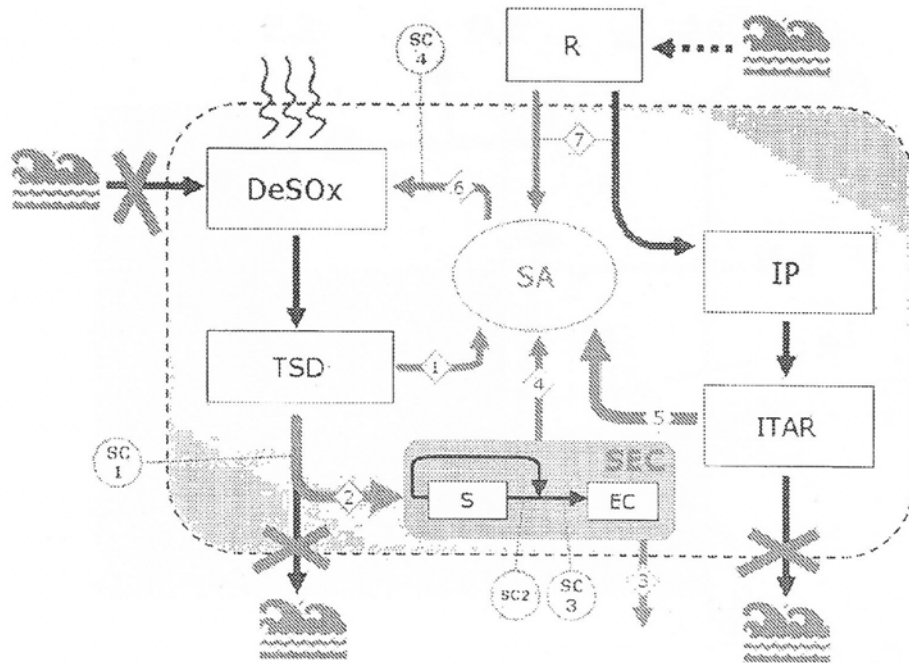


Fig. 1

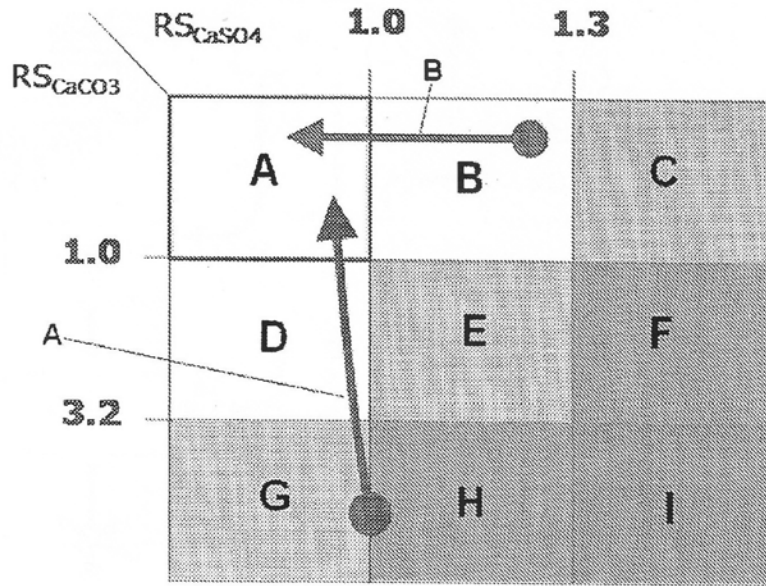


Fig. 2