



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña

a la

solicitud de una patente de invención por veinte años en España
a favor de

Monsieur Sylvain COULLIER domiciliado en 31 Rue Ernest Laude en
Schaerbeek Bruxelles (Belgica)

por

UN PROCEDIMIENTO DE DEPURACION DE GASES

=== oOo ===

La invención se refiere a un procedimiento de depuración de gases a fin de eliminar los compuestos sulfurados y cianurados tales como el hidrogeno sulfurado y el ácido cianhídrico u otros constituyentes perjudiciales de la misma especie, y en el cual estos son absorbidos por una solución alcalina que puede ser regenerada y vuelta a utilizar en el proceso de purificación.

Se conoce ya el emplear a este fin, los alcalis y sus carbonatos o mezclas de estos y conducir la solución depuradora manchada en presencia de un compuesto de hierro susceptible de fijar el azufre absorbido, en el estado de sulfuro de hierro el cual se separa, o bien utilizar como agente de depuración, una solución alcalina, conteniendo en suspensión el compuesto de hierros, siendo separada el sulfuro de hierro que se forma, de la solución alcalina, antes de la regeneración de esta, la cual se efectúa por ejemplo por medio de una corriente de aire.

En estos procedimientos conocidos el cianogeno que queda en la solución, sea en estado de cianuro alcalino, o bien en el estado de ferrocianuro alcalino, no era recuperado, o no podía ser mas que parcialmente expulsado de la solución depurante en la regeneración por aire.



El objeto de la presente invencion es realizar un procedimiento de depuracion de los gases en el cual, no solamente el azufre sino igualmente el cianogeno es recuperado directamente bajo la forma de un producto de valor, notablemente bajo la forma de azul de Prusia o ferrocianuro ferrico, de un grado de pureza muy elevado.

El procedimiento de la invencion es aplicable con cualquier solucion alcalina, bien que contenga un compuesto de hierro en suspension, o que este compuesto este dispuesto para obrar despues de la absorcion de los compuestos sulfurados y cianurados del gas tratado.

* La invencion consiste en que el proceso de purificacion comprende una fase en la cual, despues de la separacion del sulfuro de hierro, la solucion que contiene el ferrocianuro alcalino es tratada por un compuesto de hierro en presencia de gas acido carbonico o por un compuesto carbonatado de hierro para precipitar el ferrocianuro ferroso o ferrico, que se separa antes de regenerar la lejia depurante alcalina que vuelve a utilizarse.

La invencion prevee ademas la recuperacion del acido carbonico en el proceso de la regeneracion de la solucion bicarbonatada resultante despues de la separacion del ferrocianuro de hierro y la reutilizacion de este acido carbonico en la fase de precipitacion del ferrocianuro de hierro.

La invencion se describira mas completamente con referencia a las figs. 1 y 2 de los dibujos adjuntos que representan esquematicamente ejemplos de ejecucion.

Como representa la fig. 1 el gas (por ejemplo gas de hornos de cok o gas de alumbrado) previamente limpio por los procedimientos en uso de las breas y del amoniaco que contiene es, de la manera conocida admitido por bajo de la columna 1 de donde sale depurado por arriba despues de haber encontrado alli la lejia depuradora (por ejemplo una solucion de Na_2CO_3) que esta distribuida en la parte superior de la columna 1. La lejia depurante que sale por bajo de la columna 1 despues de haber absorbido el acido sulfhidrico, el acido cianhidri-



co y una parte del ácido carbonico que contiene el gas tratado, esta como se sabe, compuesta de sulfhidrato de sodio NaHS , de cianuro de sodio NaCy y de bicarbonato de sodio NaHCO_3 , en un exceso de moncarbonato o carbonato neutro.

A fin de transformar el azufre y el cianogeno absorbidos por la lejía depuradora, la solución polutada se conduce por un conducto 2 a un mezclador 3 efectuando un contacto intimo con un compuesto de hierro, por ejemplo, hidrato ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que se hace llegar al mezclador en cantidad suficiente para fijar todo el azufre y el cianogeno de la solución. El hidroxido ferroso puede ser introducido por 29, ventajosamente y de preferencia, bajo la forma de una pasta acuosa preparada en un recipiente o decantador 28.

La solución resultante que tiene en suspensión sulfuro de hierro precipitado y un ligero exceso de óxido de hierro, sale del mezclador 3 para ser conducida por el conducto 4 a un decantador 5. El líquido decantado al salir del decantador 5, contiene ferrocianuro de sodio (Na_4FeCy_6), moncarbonato de sodio (Na_2CO_3), y bicarbonato de sodio (NaHCO_3), mientras que el sulfuro de hierro precipitado (FeS) es evacuado con el exceso de reactivo del decantador bajo forma de lodo.

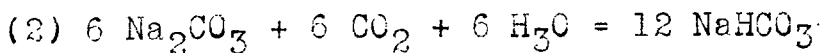
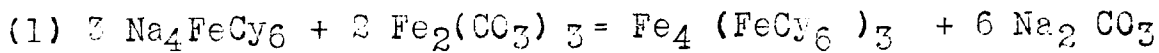
Por un conducto 6, la solución de ferrocianuro de sodio es dirigida a un mezclador 7 que, por otra parte, recibe por ejemplo un compuesto carbonatado de hierro conducido por 8. El líquido cargado del compuesto de hierro carbonatado es conducido por 9 a un lavador rotativo 10 (por ejemplo del tipo "Standard"). Una corriente de gas carbonico (CO_2) entra en el lavador 10, le atraviesa y se pone en contacto intimo en el líquido. El exceso eventual de gas carbonico y los gases inertes que, eventualmente le acompañan salen del lavador por p. El ácido carbonico puede provenir de cualquier origen.

El objeto de este tratamiento por el ácido carbonico es solubilizar el compuesto de hierro utilizado como reactivo y conducirlo así en las condiciones mas favorables en las cuales puede reaccionar con el ferrocianuro de sodio en la solución, para formar ferrocianuro de



Hierro. El ácido carbonico tiene además por objeto transformar el monocarbonato de sodio que pueda preexistir en la solución o que pueda formarse por la reacción del carbonato de hierro sobre el ferrocianuro de sodio, de manera que se evite la acción, por otra parte poco energética, del monocarbonato de sodio sobre el ferrocianuro ferrico. Además, a causa de esta carbonatización de la solución, la sosa caustica que podría formarse si una parte del compuesto de hierro obrara como hidróxido, es inmediatamente transformada en carbonato, de tal suerte que no hay que temer que la sosa caustica pueda descomponer el ferrocianuro de hierro formado.

Las reacciones de la formación del ferrocianuro ferrico pueden representarse por las siguientes ecuaciones:



En la ecuación (1) se admite, y es probable, que el carbonato de hierro obra bajo la forma de carbonato ferrico ($\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$) puesto que el carbonato de hierro precipitado retiene el ácido carbonico y se ha reconocido que además cuanto más ácido carbonico retiene este carbonato más rápida es su acción sobre el ferrocianuro alcalino en solución.

El líquido bicarbonatado que tiene en suspensión el ferrocianuro de hierro es evacuado del lavador 10, por un conducto 11, hacia un decantador 12. El precipitado del ferrocianuro de hierro es evacuado del fondo del decantador 12 bajo la forma de barro azul y es conducido por 13 a un filtro rotativo del cual sale más o menos seco por t. Lo filtrado evacuado por 15 es agregado al líquido claro decantado que sale del decantador por 16 y conducido con este a una bomba 17 que, por el conducto 18, eleva la solución separada a lo alto de una torre 19. En esta torre la solución de bicarbonato alcalino es fuertemente agitada por el aire lanzado por un ventilador 20 e introducido por bajo de la torre por el conducto 21, para ser así regenerada en



el estado de carbonato alcalino. Esta regeneración puede ser activada por el calentamiento previo de la solución a regenerar o utilizando aire caliente o por ambos medios. Una bomba 22 empuja la solución de carbonato alcalino regenerada por un conducto 23 hacia la columna de absorción 1 donde la solución sirve de nuevo.

Se desprende que en otra aplicación de la invención, el compuesto de hierro destinado a transformar el azufre y el cianógeno respectivamente en sulfuro de hierro y ferrocianuro alcalino, puede de cualquier manera conocida, ser adicionado a la solución alcalina antes de la entrada de esta en la columna de absorción, estando entonces el agente de absorción constituido por ejemplo por una suspensión de hidróxido de hierro en la solución de carbonato alcalino.

En este caso, el mezclador 2 está suprimido o desplazado en el conducto 23.

En una forma particularmente ventajosa de la invención, el ácido carbónico o mezcla de aire y de ácido carbónico procedentes de la regeneración por aire en 19, de la solución bicarbonatada resultante después de la separación del ferrocianuro ferrico, es, (como muestra la fig. 1 en trazos mixtos) dirigida hacia el lavador 10 para ser allí utilizada en la carbonatación de la fase de precipitación del ferrocianuro ferrico.

En este caso, la acción oxidante del aire puede intervenir igualmente en la formación del ferrocianuro ferrico por oxidación del ferrocianuro ferroso eventualmente formado.

En la forma de ejecución de la fig.2, en la cual vuelven a encontrarse los mismos elementos indicados por las mismas cifras de referencia, la regeneración de la solución bicarbonatada que resulta después de la separación del ferrocianuro de hierro se efectúa en todo o en parte, por neutralización con el hidróxido ferroso o ferrico. La solución bicarbonatada que viene por los conductos 15 y 16 es dirigida a un mezclador 24 al cual se hace llegar por ejemplo hidrato ferroso, de preferencia bajo forma de pasta. Se forma una



suspension de carbonato de hierro en la solución y la mezcla se dirige por 25 a un decantador 26. Se puede efectuar así la neutralización completa de la solución bicarbonatada y consecuentemente, su regeneración en el estado de solución de moncarbonato que sale del decantador por 18 para ser dirigida hacia la bomba 22, que la lanza por 23 hacia la torre de absorción 1. El carbonato de hierro separado por 27 del fondo del decantador es dirigido hacia el mezclador 7 para ser utilizado en la fase de precipitación del ferrocianuro de hierro.

Esta neutralización de la solución bicarbonatada en el mezclador 24 puede no ser efectuada nada más que parcialmente, a fin de no producir más que la cantidad de carbonato de hierro exactamente necesaria para la formación de ferrocianuro de hierro en el mezclador 7 y lavador 10.

En este caso, la solución alcalina bicarbonatada que sale del decantador 26 puede ser regenerada en parte, por ejemplo por el aire, como en el ejemplo precedente, siendo entonces el ácido carbónico o mezcla de aire y ácido carbónico dirigido igualmente hacia el lavador 10 como en el ejemplo anterior. En el caso en que la neutralización o regeneración efectuada en el mezclador 24 sea más completa, se puede retirar previamente en el decantador 26 la cantidad de carbonato de hierro necesaria para la fase de precipitación del ferrocianuro de hierro y utilizar el resto del carbonato de hierro en el mezclador 3 para la fase de precipitación del sulfuro de hierro. Cuando la neutralización efectuada en el mezclador 24 es completa, el carbonato de hierro puede dejarse en suspensión en la solución alcalina regenerada y la mezcla utilizarse como agente de absorción en la columna 1. En estos dos últimos casos sin embargo el carbonato de hierro utilizado en el mezclador 3^o se utiliza en suspensión en la fase de absorción de la columna 1 no puede retener ácido carbónico que, en el momento de la formación del sulfuro de hierro tendería igualmente a formar bien ferrocianuro ferroso o



ferrico. A fin de evitar este inconveniente, el carbonato de hierro utilizado para precipitar el sulfuro de hierro en el mezclador 3, puede hacerse neutro, por ejemplo, por la adición de una proporción relativamente débil de alcali caustico. Con este mismo fin, la suspensión alcalina de carbonato de hierro utilizada en la columna de absorción 1, puede previamente ser adicionada con una proporción de alcali caustico suficiente para neutralizar el ácido carbonico libre que queda retenido por el carbonato de hierro en suspensión en la solución de monocarbonato.

Esta adición de alcali caustico, presenta aun la ventaja de compensar las pérdidas inevitables de agente alcalino en el proceso, pudiendo estar asegurada la transformación del alcali caustico en carbonato, por la absorción del ácido carbonico del gas tratado en la columna de absorción 1 o por el uso de una fuente extraña de ácido carbonico en la fase de absorción del ferrocianuro ferrico.

Otras formas de ejecución y de aplicación de la invención son posibles y una particularidad de la invención reside aun en el hecho, de que puede ser aplicada a las instalaciones existentes de los procedimientos conocidos de depuración de gases recobrados, en las cuales el aire de regeneración que arrastra los compuestos sulfurados y cianurados era hasta ahora lanzado a la atmosfera. En tales casos, este aire o mezcla gaseosa conteniendo compuestos sulfurados o cianurados o estos ultimos unicamente, es tratado por el procedimiento de depuración de la invención para recuperar el cianogeno en el estado de ferrocianuro de hierro.

En cada caso, el proceso puede ser conducido de tal manera, que, la cantidad de compuesto de hierro, adicionada para la precipitación del sulfuro de hierro sea un poco superior a la necesaria para fijar todo el azufre, mientras que la cantidad de compuesto de hierro adicionada para la precipitación del ferrocianuro de hierro es inferior a la necesaria para fijar todo el cianogeno.



De esta manera se asegura en la fase de precipitación del ferrocianuro de hierro, la ausencia total de azufre y se evita un exceso del compuesto de hierro en la ferrocianuro de hierro precipitado, que constituye así un producto comercial puro.

N C T A.

La presente invención comprende las siguientes reivindicaciones:

1ª. Procedimiento para eliminar de los gases el hidrogeno sulfurado y el ácido cianhídrico u otros constituyentes de la misma especie en el cual estos son absorbidos por una solución alcalina que puede contener un compuesto de hierro y en el cual la lejía depuradora es regenerada y reutilizada, caracterizado por que el proceso de purificación comprende una fase en la cual, después de la separación del sulfuro de hierro, la solución que contiene ferrocianuro alcalino es tratada por un compuesto de hierro en presencia de gas ácido carbonico o por un compuesto carbonatado de hierro para precipitar el ferrocianuro de hierro, que se separa antes de regenerar la lejía alcalina depuradora que es reutilizada.

2ª. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado por que el ácido carbonico o mezcla de aire y ácido carbonico procedente de la regeneración por aire de la solución bicarbonatada resultante después de la separación del ferrocianuro ferrico, es reutilizada en la fase de precipitación de este último.

3ª. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la regeneración de la solución bicarbonatada resultante después de la separación del ferrocianuro de hierro se efectúa en todo o en parte por neutralización con el hidroxido ferroso o ferrico para producir carbonato ferroso o ferrico que se utiliza en la fase de precipitación del ferrocianuro de hierro.

4ª. El procedimiento según una u otra de las precedentes reivindicaciones, aplicado al aire de regeneración de los procedimientos de depuración de gases concidos y recuperados, bien que este aire



contenga compuestos sulfurados o cianurados o solamente
ultimos.

52. En resumen reivindico como de mi exclusiva invencion y como
objeto sobre el que ha de recaer la patente que se solicita por
veinte años en España UN PROCEDIMIENTO DE DEPURACION DE GASES.

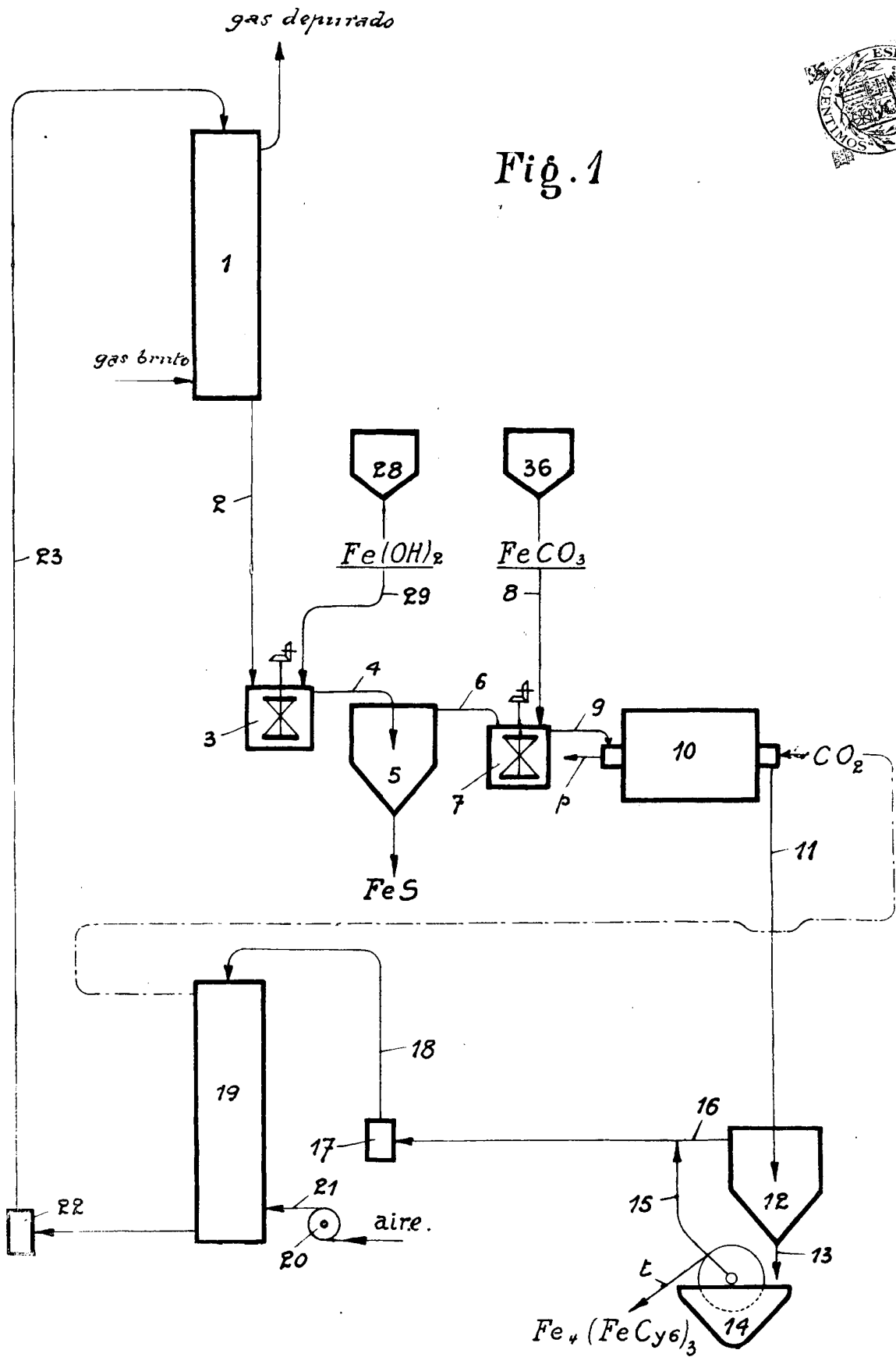
Todo conforme queda descrito en la presente memoria que consta
de nueve hojas escritas a maquina por un solo lado y dibujos que
se acompañan a la misma.

MADRID el 13 de octubre de 1925.

Agustín Ungo
p. p. Miguel Ungo



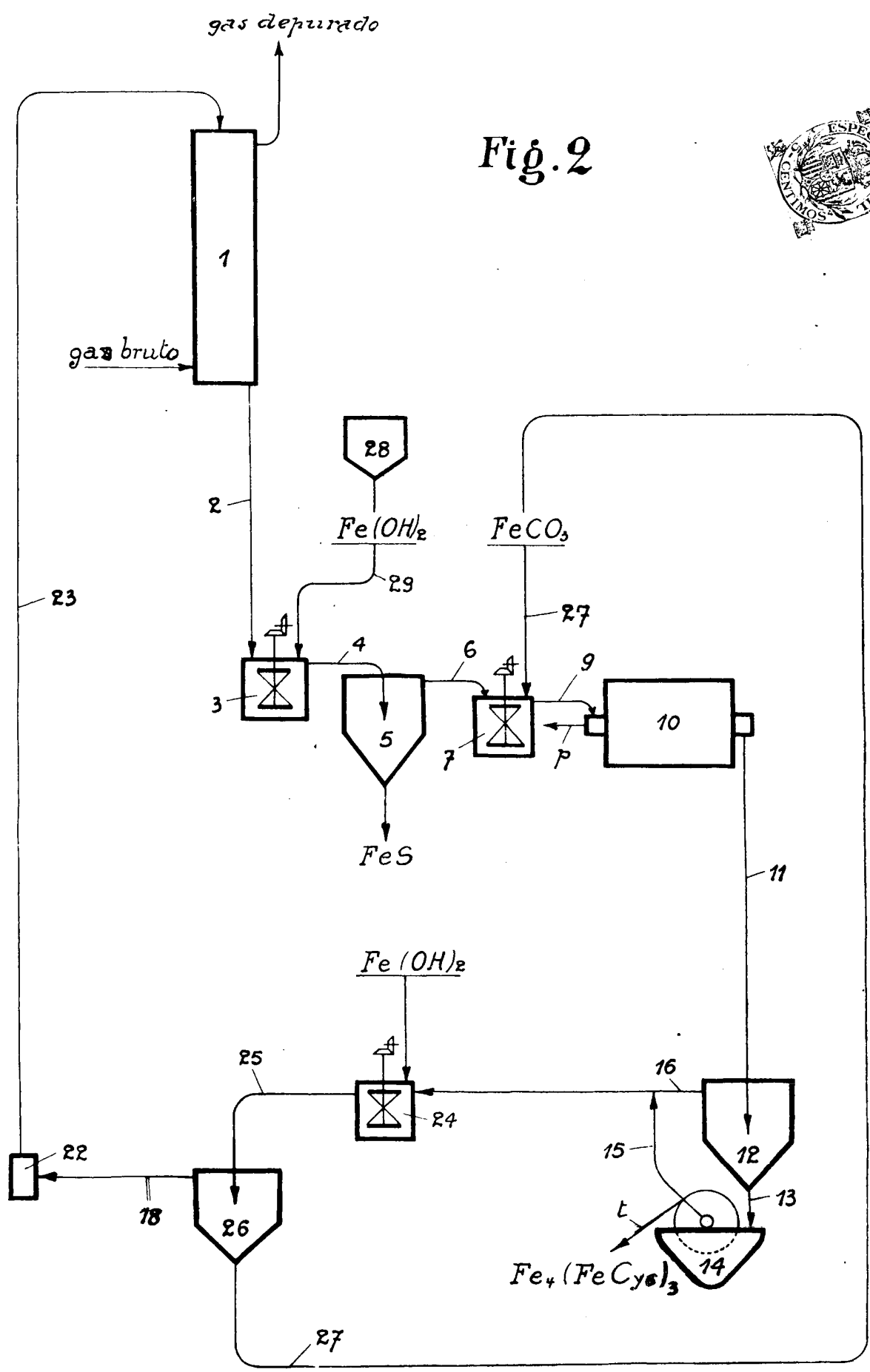
Fig. 1



Signature



Fig. 2



DATA VARIABLE

Ing. Juan...