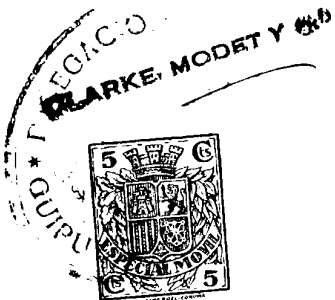


147383

MEMORIA DESCRIPTIVA

para

solicitar una PATENTE de INVENCION, por VEINTE años, en ESPAÑA, sobre "PERFECCIONAMIENTOS EN LA ELIMINACION DE TIONATOS A PARTIR DE SOLUCIONES, O RELACIONADOS CON DICHA ELIMINACION", a favor de la Sociedad IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, domiciliada en Londres (Inglaterra) y de la Sociedad BOLIDENS GRUVAKTIEBOLAG, domiciliada en Estocolmo (Suecia.



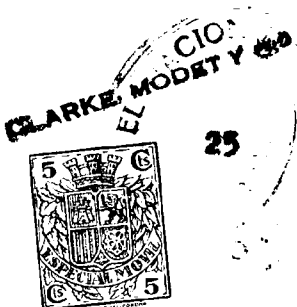
-----000000-----

Esta invención se refiere a la separación de tionatos desde una solución, en especial a partir de absorbentes acuosos utilizados para la recuperación de anhídrido sulfuroso desde mezclas gaseosas que lo contienen, por ejemplo partiendo de un absorbente acuoso constitutivo de una solución de sulfato de aluminio básico, cuyo uso se describe y reivindica en la especificación N° 139664.

Quando se aplican absorbentes acuosos para recuperar anhídrido sulfuroso de mezclas gaseosas como se obtienen, por ejemplo, durante la calcinación de piritas, los gases se tratan con el licor absorbente del cual se recobra el anhídrido sulfuroso gaseoso, mediante calentamiento en una fase subsiguiente, devolviéndose el licor despojado al proceso de absorción.

En tales procedimientos de absorción-regeneración para la recuperación de anhídridos sulfurosos, una pequeña porción del dióxido de sulfuro absorbido queda inevitablemente oxidado en anhídrido sulfúrico, acompañado por la liberación de sulfuro elemental, de acuerdo con la ecuación $3SO_2 \rightarrow 2SO_3 + S$, de modo que esta reacción es perjudicial para la eficacia de la operación con respecto a la recuperación de anhídrido sulfuroso. Es evidente, pues, que se debe evitar la presencia de toda substancia que tienda a acelerar esta reacción.

Acabamos de descubrir que la reacción $3SO_2 \rightarrow 2SO_3 + S$ es catalizada por la presencia de poli-tionatos. Desde muchos manantiales los gases que contienen anhídrido sulfuroso



comportan también sulfuro de hidrógeno y/o sulfuro elemental, de suerte que todos los constituyentes necesarios para la formación de tionatos pueden entrar en el licor; por consiguiente la catalisis de la reacción arriba mencionada no tarda en iniciarse. Al proseguir la reacción $3SO_2 \rightarrow 2SO_3 + S$, aumenta la presencia de sulfuro elemental y éste reacciona con más anhídrido sulfuroso para formar nuevas cantidades de tionatos.

Es más evidente que al aumentar la concentración de tionatos en los licores absorbentes utilizados para la recuperación de anhídrido sulfuroso, el proceso de absorción y regeneración se pondrá cada vez más ineficaz con respecto al rendimiento de anhídrido sulfuroso, por oxidarse éste al anhídrido sulfúrico, conforme a la ecuación $3SO_2 \rightarrow 2SO_3$, y debido también al consumo de anhídrido sulfuroso en la formación de tionatos; por lo tanto en la conducción de los procesos de absorción-regeneración para la recuperación de anhídrido sulfuroso, en los cuales se emplean absorbentes acuosos, es muy recomendable eliminar los tionatos.

Es sabido que los tionatos contenidos en solución pueden destruirse mediante la adición de una sal cúprica, por ejemplo sulfato de cobre, seguida de ebullición, sedimentándose un precipitado de sulfuro de cobre y formándose ácido sulfúrico. Sin embargo, añadiendo sulfato de cobre a una solución conteniendo politionatos e hirviendo después, la reacción no llega a completarse, destruyéndose únicamente el tri- tionato.

MARKE. MODET Y C^o

FOACIO 50



Si en la solución existe suficiente anhídrido sulfuroso, los poli-tionatos forman últimamente el tri-tionato, de modo que, en presencia de iones cúpricos, los tionatos originalmente presentes en la solución pueden destruirse rápida y completamente. Ahora bien, cuando este método de descomponer tionatos se aplica a su eliminación de absorbentes nuevos con miras al anhídrido sulfuroso, se ha comprobado que la presencia de un exceso, aunque pequeño, de iones cúpricos necesariamente presente en el licor para obtener la eliminación completa de los tionatos, conduce posteriormente a la deposición de sulfuros de cobre en las paredes y guarniciones de los aparatos. Cuando se emplea una caldera para la regeneración del absorbente, el sulfuro de cobre se deposita en ella y provoca una rápida caída en el coeficiente de transferencia térmica, dando lugar que el elemento de caldeo tenga que lavarse con más frecuencia, mientras que, en todo caso, la eliminación completa de la incrustación de sulfuro de cobre resulta extremadamente difícil. La deposición de sulfuro de cobre en la empaquetadura de la torre de regeneración origina una fuerte caída de presión a través de la torre, pudiendo acarrear incluso su paralización completa. Además, la presencia de este sulfuro de cobre en la empaquetadura de la torre de regeneración da lugar a la formación de pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno suficientes para causar la formación de nuevas cantidades de los tionatos indeseables. Salta pues a la vista que la eliminación de tionatos por el método de su descomposición mediante

CLARKE, MODET Y C^o



80 sales cúpricas desde absorbentes acuosos con miras a la ob-
tención de anhídrido sulfuroso, implica dificultades tan
grandes como las debidas a los tionatos que se pretenden sa-
car. Nuestras investigaciones, empero, han demostrado que la
reacción $3SO_2 \rightarrow 2SO_3 + S$ es auto-catalítica; es decir que la
proporción reaccional aumenta a medida que se incrementa la
85 concentración de los tionatos. No obstante, nuestros experimen-
tos sucesivos han demostrado que a una concentración de tiona-
tos inferior a la equivalente a 0.15 gms. de azufre oxidable
por 100 mls., el grado de conversión del anhídrido sulfuroso
en ácido sulfúrico y azufre elemental es lento, pero por en-
90 cima de dicha concentración se acrecienta mucho y si se excede
de una concentración equivalente a más de 0.15 gms. de azufre
oxidable por 100 mls., la instalación al poco tiempo tiene
que pararse por completo durante un periodo extensivo, antieco-
nómico, al objeto de liberar el sistema detenidamente del azu-
95 fre elemental. En el caso de absorbente de sulfato de alumi-
nio básico, resulta también difícil mantener la basicidad del
licor al valor apeteído, debido a la rápida acumulación del
radical sulfático, cuando la concentración de los tionatos ex-
cede a la equivalencia de 0.15 gms. de azufre oxidable por
100 mls.

En prosecución de nuestros descubrimientos de que la
reacción $3SO_2 \rightarrow 2SO_3 + S$ es auto-catalítica en la presencia de
tionatos, y que la marcha de la reacción es lenta cuando la
concentración de los tionatos en el licor absorbente es infe-

CLARKE, MODET Y C^o



105 rior al equivalente de 0.15 gms. de azufre oxidable por 100
mls., hemos desarrollado un método mediante el cual la concen-
tración de los ticonatos en el absorbente acuoso usado para la
recuperación de anhídrido sulfuroso puede ser controlada, evi-
tando así dificultades en el funcionamiento del proceso de
110 absorción-regeneración así como pérdidas extensivas del valio-
so anhídrido sulfuroso, al mismo tiempo que se obtiene un con-
siderable descenso en la eliminación de iones de sulfato, que
normalmente tiene que emprenderse con semejantes absorbentes
acuosos.

115 A tenor de la presente invención, antes de que la
concentración de ticonato del absorbente acuoso haya excedido
la equivalente a 0.15 gms. de azufre oxidable por 100 mls.,
dicho absorbente se trata con anhídrido sulfuroso y un com-
puesto de cobre, hirviéndolo luego, siendo el anión del com-
120 puesto tal que no ejerce efecto pernicioso sobre la solución
absorbente y siendo la cantidad de compuesto cúprico usado su-
ficiente como mínimo para rebajar la concentración de los tio-
natos a un valor inferior al equivalente de 0.15 gm. de azufre
oxidable por 100 mls., pero insuficiente para causar la descom-
125 sición completa de los ticonatos, de modo que no se dejan com-
puestos cúpricos, solubles en la solución absorbente, a su re-
torno al proceso de absorción-regeneración del azufre.

Es preferible mantener la concentración de ticonato
por debajo de la equivalente a 0.15 gms. de azufre oxidable
130 por 100 mls., puesto que de esta manera es posible usar el

INFORME MODELO Y N.º

ELEC



130

absorbente continuamente por un periodo indefinido y destruir el tionato a medida que se forma, removiendo, es decir eliminando de vez en cuando una proporción de licor absorbente desde el sistema circulatorio principal, tratándola según a continuación se explicará y devolviéndola luego a la cantidad principal de licor en circulación. Si la concentración del tionato llegase a exceder la equivalente a 0.15 gms. de azufre oxidable por 100 mls., entonces es necesario tratar la totalidad del licor circulante para la eliminación del tionato, en forma tal que la lejía madre tratada no se ponga en contacto con el licor sin tratar. Es también preferible sacar de la instalación todos los vestigios de azufre antes de retornar el licor tratado para ser usado de nuevo.

Es innecesario que el licor esté completamente saturado con anhídrido sulfuroso pero es esencial cuidar que existan cantidades suficientes del tal anhídrido para convertir los tionatos en tri- tionatos, cuya sal cúprica se descompone entonces en la presencia de agua para dar sulfuro de cobre y ácido sulfúrico. Así, parte del anhídrido sulfuroso liberado al hervir el licor es usada para la conversión de tionatos en tri- tionatos, en tanto que el resto se envía al sistema de refrigeración por gas concentrado o se devuelve a la torre de absorción.

Gracias al método de la presente invención, el promedio de oxidación del anhídrido sulfuroso pasando por la instalación de absorción-regeneración se mantiene pequeño, lo

CLARKE, MODET Y C^o



que a su vez permite el empleo de menores cantidades de compuesto o compuesto de calcio, por ejemplo carbonato de calcio para eliminación a partir del licor de los iones de sulfato indeseables, v. gr. de acuerdo con el proceso descrito en la
160 Patente Nº 139664. Además, puesto que hay menos sulfato de calcio precipitado a eliminar, v. gr. por filtración, desde el licor de absorción, hay menor pérdida del mismo en la torta filtrante.

165 Los compuestos cúpricos podrán por ejemplo ser sulfato de cobre o carbonato de ídem, y es posible añadirles como tales o en la forma de una solución acuosa o suspensión respectivamente. Según puede verse por las ecuaciones :



la cantidad de compuesto cúprico a añadir tiene que ser equivalente a 1 gr. átomo de cobre por 3 gr. átomos de azufre oxidable como tionatos, para la eliminación completa de los últimos.

175 En vista del descubrimiento de que la presencia de cobre es deletérea para la debida marcha del proceso de recuperación del anhídrido sulfuroso, es preferible tratar el licor absorbente por cantidades o coaduras. Así, por ejemplo, en el caso en que la concentración de tionato en el licor es mantenida por debajo de la equivalente a 0.15 grs. de azufre oxidable por 100 mls., una porción del licor, inmediatamente después de haber sido usada para la absorción de anhídrido

CLARKE MODET Y S.^o
180



185 sulfuroso, es retirada del sistema de absorción, tratada con un compuesto adecuado de cobre y luego hervida. Una muestra del licor así tratada es filtrada para quitar el sulfuro de cobre precipitado, y subsiguientemente se hace el ensayo referente a la presencia de cobre. Si este último es ausente, el licor tratado podrá ser enfriado, filtrado y devuelto al proceso de absorción-regeneración, o al recipiente de almacenamiento de licor absorbente. Si existe cobre en la muestra filtrada del licor, bastará añadir a la cantidad principal de la porción de licor tratada una cantidad suficiente de licor no tratado, conteniendo tionato, para conseguir que se precipite la totalidad del cobre presente como sulfuro, por ebullición adicional. Después de enfriada y filtrada, la solución puede devolverse al sistema de absorción-regeneración o al depósito de licor absorbente. Por tratamiento de cantidades o co-churas a intervalos convenientes, según arriba descrito, la concentración de tionato en el licor absorbente puede mantenerse por debajo de la equivalente a 0.15 gms. de azufre oxidable por 100 mls., sin afectar la marcha satisfactoria del proceso de absorción-regeneración de anhídrido sulfuroso.

190

195

200

EJEMPLO 1.

205 Un sistema de absorción-regeneración marchaba con 50 M³ de solución de sulfato de aluminio básico en circulación. Cuando los tionatos en este licor habían alcanzado una concentración equivalente a 0.10 gms. de azufre oxidable por 100 mls., se retiró de la circulación una cantidad de 10 M³

CLARKE, MODET Y S^o



INDUS

de licor, después de haber sido usada para la absorción de
210 anhídrido sulfuroso, y se la trató como sigue :

Se añadieron 20 kilos de cristales de sulfato de co-
bre, disueltos en agua, y se calentó a ebullición la mixtu-
ra durante una hora. Un ensayo practicado con una muestra fil-
trada de licor indicó que se hallaba ausente el ión cúprico.
215 La cantidad de licor fué enfriada y completada a 10 M³ con
agua, para compensar la pérdida por evaporación. La concentra-
ción de tionato en la cantidad tratada de licor fué entonces
equivalente a 0.023 gm. de azufre oxidable por 100 mls. La
cantidad enfriada de licor fué filtrada, devolviéndose el
220 filtrado a la circulación. Después otra cantidad de 10 M³ de
licor circulante fué tratada exactamente como arriba descrito
y devuelta a la cantidad principal de dicho licor circulante,
después de lo cual la concentración de los tionatos presentes
en la totalidad del agua-madre circulante resultó ser equiva-
225 lente a 0.069 gms. de azufre oxidable por 100 mls.. De esta
manera el absorbente acuoso es mantenido en marcha continua y
satisfactoria.

Puede permitirse que la concentración de tionato
llegue a ser de una magnitud equivalente entre 0.15 y 0.18
230 gms. de azufre oxidable por 100 mls. antes de efectuarse la
eliminación de tionato o tal concentración puede alcanzarse
inadvertidamente en procesos que normalmente marchan por de-
bajo de una cifra de 0.15, debido por ejemplo a una súbita ocu-
rrencia de altas concentraciones de sulfuro de hidrógeno y/o
235 azufre elemental en los casos tratados. En ambas eventualidades

CLARKE, MODET Y CA



hay dos métodos alternativos de operación :

1) Todo el licor en circulación en el sistema de absorción-regeneración es saturado con anhídrido sulfuroso y transferido a un recipiente de almacenamiento separado, después de lo cual se lava detenidamente la instalación de absorción-regeneración. El licor conteniendo anhídrido sulfuroso se trata luego por cantidades o lotes según antes descrito, colectándose finamente el licor filtrado en un depósito limpio, teniendo cuidado de que nada del licor tratado entre en contacto con el no tratado. Cuando la totalidad del agua-madre ha sido tratada de esta manera, se la devuelve al sistema de absorción-regeneración para ser usada de nuevo.

2) Se retiran de la circulación lotes de licor y se les trata para la eliminación del tionato, conforme arriba indicado, después de lo cual se les colecta en un recipiente limpio y se impide que se mezclen con el líquido no tratado. Cuando la cantidad de licor en circulación no tratado alcanza en la instalación de absorción-regeneración el mínimo recorrido para el servicio correcto, el líquido no tratado podrá substituirse con el licor tratado, teniendo cuidado de evitar mezclas. Después los tionatos podrán eliminarse del licor no tratado remanente, devolviéndose al sistema circulatorio los lotes tratados y filtrados. Este método es conveniente cuando no fuese recomendable, o imposible, parar la instalación de absorción-regeneración.

CLARKE, MODET Y C^o



EJEMPLO 2.

Un sistema de absorción-regeneración estaba en servicio con 50 M³ de solución de sulfato de aluminio básico en circulación. Al cabo de algún tiempo, se comprobó que la concentración de tionatos había subido a un valor equivalente a 0.18 gms. de azufre oxidable por 100 mls., Se experimentó considerable dificultad para conseguir una marcha satisfactoria de la instalación y fué necesario tratar la totalidad del licor absorbente.

270 Dos partidas de 10 M³ de agua-madre fueron retiradas de la circulación sucesivamente después de usarlas para la absorción de anhídrido sulfuroso, siendo tratadas según explicado en el ejemplo 1, excepto de que se añadieron 40 kilos de cristales de sulfato de cobre, disueltos en agua, a cada partida y que el licor refrigerado y filtrado procedente de cada tratamiento fué colocado en un recipiente limpio de abastecimiento que se disyuntó del sistema circulatorio. La concentración de tionato en el licor tratado era entonces equivalente a 0.026 gms. de azufre oxidable por 100 mls. Entretanto se habían añadido 5 M³ de agua a los restantes 30 M³ de licor circulante, cuya concentración en tionato era todavía equivalente a 0.18 gms. de azufre oxidable, debido a la acumulación mientras se estaban tratando los otros lotes. La adición de esta agua era necesaria al objeto de que después de la eliminación de una nueva cantidad de 10 M³ de licor conteniendo anhídrido sulfuroso, el resto fuese suficiente para la marcha

CLARKE, MODET Y C.^o



285

satisfactoria del sistema de absorción-regeneración. Dicha nueva partida de 10 M³ fué tratada como arriba indicado con 40 kilos de sulfato de cobre disuelto en agua, colocándose el licor refrigerado y filtrado dentro del recipiente de almacenamiento que contenía ya los dos lotes previamente tratados, sin que esta vez se ajustase el volumen para compensar pérdidas. El recipiente de almacenamiento conteniendo el licor tratado fué entonces puesto en conexión con el sistema circulatorio, mientras que los 25 M³ restantes de licor no tratado fueron retirados y tratados según anteriormente descrito, sin ajustar su volumen para compensar pérdidas, devolviéndose finalmente el licor a la circulación. Mientras se estaba tratando este último licor, se aprovechó la oportunidad para lavar todos los recipientes restantes de almacenamiento, de modo que el agua-madre tratada no podía entrar en contacto con licor que estuviese excesivamente contaminado con tionatos. El líquido final en circulación contenía entonces tionatos equivalentes a 0.031 gms. de azufre oxidable por 100 mls.

305

REIVINDICACIONES

Las reivindicaciones de este invento se refieren a los procedimientos para la eliminación de tionatos de absorbentes acuosos usados para la recuperación de anhídrido sulfuroso desde mezclas gaseosas y caracterizado por que antes de que la concentración de tionatos haya excedido la equivalente a 0.18 gms. de azufre oxidable por 100 mls. de absorbente, el expresado absorbente es tratado con anhídrido sulfuroso y cobre, o un compuesto de cobre, hervido y filtrado para quitar

CLARKE, MODET Y C^o

310



315 el precipitado resultante, siendo el anión del compuesto cúprico sin efecto perjudicial sobre el absorbente y la cantidad de compuesto de cobre cuanto menos suficiente para deprimir la concentración de tionatos a un valor inferior al equivalente a 0,15 gms. de azufre oxidable por 100 mls., pero suficiente para provocar la descomposición completa de los tionatos.

320 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la concentración de tionato se mantiene por debajo de la equivalente a 0.15 gms. de azufre oxidable por 100 mls.

325 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque una porción del absorbente en circulación es retirada, tratada para la eliminación del tionato y luego devuelta al absorbente en circulación.

330 4ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque cuando la concentración de tionato ha excedido la equivalente a 0.15 gms. de azufre oxidable por 100 mls. de absorbente, pero es todavía inferior a la equivalente a 0.18 gms. de azufre oxidable por 100 mls., se tratan lotes sucesivos de absorbente para la eliminación de tionato, después de lo cual se les deposita en un recipiente limpio hasta haberse colectado absorbente suficiente para hacer funcionar la instalación, retirándose entonces el resto del absorbente en circulación y substituyéndolo con el absorbente tratado, tratándose luego el absorbente remanente para eliminar el tionato

CLARKE, MODET Y C^{ia}



y retornándolo a la circulación.

340

5a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el absorbente es una solución de sulfato de aluminio básico.

345

6a.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LA ELIMINACION DE TIO-NATOS A PARTIR DE SOLUCIONES, O RELACIONADOS CON DICHA ELIMINACION", conforme a la presente Memoria descriptiva y a las reivindicaciones anteriores.

CLARKE, MODET Y C^{as}

[Handwritten signature]
25-5-29

*****000000*****

