

40 1335

P.- 50.516

54-E-739

Int. Cl.: B 01 D 25



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de VULCAN MATERIALS COMPANY

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en One Office Park, Birmingham, Alabama,
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREVENCION DE LA CONTAMINA-
CION DEL AIRE" (Clase Internacional C10k)



Campo de la invención.

5 Esta invención se refiere a la prevención o lucha contra la contaminación del aire. Más particularmente, esta invención se refiere a procedimientos para la extracción de materiales en partículas de menos de 0,5 micras de los gases de combustión de las operaciones de tratamiento de metales, para proteger o mejorar la calidad del medio ambiente del género humano.

10 Estado de la técnica

15 Un problema ambiental corriente en el mantenimiento de un aire limpio y la reducción de la contaminación del aire es, hoy día, el efluente gaseoso, o gases de combustión, de las instalaciones de tratamiento de metales.

20 Una fuente de contaminantes en partículas es el efluente gaseoso descargado a la atmósfera procedente de las operaciones de tratamiento de aluminio. Tanto en las operaciones primarias como en las secundarias de tratamiento de aluminio se emplea cloro gaseoso para purificar el aluminio. El cloro se combina con las impurezas existentes en el aluminio, formando una escoria que es extraída desde la parte superior. Durante la cloración, se desprenden gases y materiales
25 en partículas del metal fundido, y pueden pasar a la chimenea de escape, y desde aquí a la atmósfera. La adición periódica de fundente al metal fundido contribuye también al desprendimiento de gases y materiales en partículas. Estos materiales en partículas son con
30 taminantes potenciales del aire, y comprenden halogenu-

401335

25 A



5 ros metálicos inorgánicos, tales como cloruro de aluminio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio, y fluoruro de aluminio. Estas sales de cloro y flúor se encuentran típicamente en forma de partículas sólidas finamente divididas, que producen un humo blanco, o penacho, de densidad variable en la chimenea, y que puede generar cloruro de hidrógeno o fluoruro de hidrógeno corrosivos cuando se ponen en contacto con el aire húmedo.

10 La mayor parte de los materiales en partículas del penacho son de tamaño variable, que llega hasta niveles submicrónicos, siendo muchos de un tamaño de partículas de aerosol o coloide, es decir de menos de 0,5 micras de diámetro. Estas partículas del tamaño de aerosol son muy propensas a producir niebla o "humo blanco" por nucleación de gotitas de agua cuando estas partículas se introducen en una atmósfera húmeda. La prevención de estas nieblas o humos requiere un equipo de depuración de muy alta eficiencia para extraer las partículas de tamaño de aerosol.

15 Hasta ahora se han adoptado varios métodos para intentar extraer los materiales en partículas de los efluentes gaseosos. Se han usado filtros de manga convencionales, de algodón u otros materiales textiles, pero están limitados por su incapacidad para retener partículas de tamaño de aerosol. También se ha usado la depuración con lejía cáustica, con algún éxito. Véase, por ej. Tomany, Light Metal Age, Octubre 1968, pags. 19-20 y 36. No obstante, esta depuración con lejía cáustica requiere una aportación muy ele

401335



5 vada de energía para obtener una eficiencia de recogida adecuada para algunas de las partículas, y no ha sido efectiva para extraer una cantidad importante de los materiales de halogenuros metálicos en partículas de tamaño de aerosol. Otros métodos que han sido sugeridos para la extracción de sólidos arrastrados en los efluentes gaseosos incluyen la "lluvia" de grandes cantidades de un material inerte de contacto, tal como coque, hacia abajo a través del efluente gaseoso. Véase, por ejemplo, la Patente de los EE.UU. Nº 3.220.165. De modo similar, se ha sugerido un método de separar mezclas gaseosas de cloruros metálicos usando carbón activo. Véase, por ejemplo, la Patente de los EE.UU. Nº. 3.388.993. Sin embargo, ni el coque ni el carbón activo han sido efectivos para extraer las partículas de halogenuros de metal de menos de 0,5 micras de tamaño de los efluentes gaseosos de las instalaciones de tratamiento de aluminio. El óxido de calcio (cal) es igualmente ineficaz.

10
15
20 Por consiguiente, un objeto primario de la presente invención es evitar o reducir los problemas antes discutidos, relacionados con la técnica anterior.

Otro objeto es proporcionar un nuevo procedimiento o método para la extracción efectiva de materiales en partículas de menos de 0,5 micras de efluentes gaseosos.

25
30 Otro objeto de la presente invención es evitar o reducir la intensidad del humo blanco que se desprende de las operaciones de tratamiento de aluminio en las que se trata aluminio fundido con cloro ga-

16.4.72

40 1335

25



seoso.

5 Según uno de los aspectos de la presente invención, los materiales en partículas de un tamaño de menos de 0,5 micras son extraídos de los efluentes gaseosos poniendo en contacto el efluente con un material fuertemente adsorbente inorgánico sólido.

10 Estos materiales fuertemente adsorbentes pueden incluir el cemento hidráulico endurecido, el sulfato de calcio, tamices moleculares de zeolitas, ortofosfato dicálcico, arcillas y pizarras.

 La alúmina activada puede ser también adecuada, pero no se ha comprobado que sea tan eficiente como los materiales que se acaban de citar.

15 Según un aspecto particularmente ventajoso de la presente invención, los sólidos arrastrados de halogenuros metálicos de un tamaño de menos de 0,1 micras son extraídos de modo efectivo del gas de combustión de una operación de tratamiento de aluminio en la que se utiliza o emplea un tratamiento con cloro gaseoso de aluminio fundido, haciendo pasar el gas de combustión a través de un lecho de cemento Portland endurecido en forma de nódulos.

20 Según otro aspecto particularmente ventajoso de la presente invención, los sólidos de halogenuro metálico arrastrados de menos de 0,1 micra de tamaño son extraídos con efectividad de los gases de combustión de una operación de tratamiento de aluminio, en la que se emplea o utiliza un tratamiento de aluminio fundido por medio de cloro gaseoso, haciendo pasar el gas de combustión a través de un lecho de sulfato



de calcio en su forma de hemihidrato o anhidra.

Una característica primaria de la presente invención es el descubrimiento sorprendente de que los materiales sólidos tales como el cemento Portland y el sulfato de calcio son efectivos para extraer materiales en partículas del tamaño de aerosol, tales como los sólidos de halogenuros metálicos arrastrados en los gases de combustión de los hornos de aluminio. Hasta ahora, estaba ampliamente extendida la creencia de que los adsorbentes sólidos serían en general ineficaces para extraer materiales en partículas submicrónicas (salvo posiblemente a pérdidas de presión prohibitivamente altas, con los consiguientes requerimientos de energía), y que se necesitarían adsorbentes líquidos, tales como las disoluciones cáusticas o alcalinas (que también pueden coagular el humo blanco y requieren también altos gastos de energía).

Otros objetos, aspectos y ventajas de la presente invención se pondrán de manifiesto para un experto en la técnica considerando la siguiente Memoria descriptiva de las realizaciones preferidas, estudiada en conjunción con los dibujos anejos.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La FIGURA 1 es una vista en alzado, parcialmente esquemática y parcialmente en sección o corte, que ilustra una instalación depuradora de bandejas de adsorbente sólido en conjunción con una operación secundaria de tratamiento de aluminio; y

La FIGURA 2 es una vista en alzado, parcialmente esquemática y parcialmente en sección, que

401335



ilustra una instalación depuradora de bolsa de adsorbente sólido para un efluente gaseoso.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

5 Haciendo referencia a la FIGURA 1, del aluminio fundido 1, en un horno secundario 2 de fusión de aluminio, salen humos que constan de gases calientes y materiales en partículas. El horno 2 de fusión de aluminio comprende una cámara 3 de combustión y un hogar abierto 4, por donde puede colocarse en el horno recorte de aluminio o similar. Se usa un quemador 5 en la cámara 3 de combustión para mantener el metal por encima de su punto de fusión, y para mantener una atmósfera reductora (no oxidante) sobre el metal fundido. Puede disponerse una capa 6 de material fundente, tal como una composición eutéctica de ClNa.ClK, para evitar la formación de óxidos y para absorber o recoger las impurezas desprendidas del metal durante el tratamiento. Puede sumergirse una tubería distribuidora 7 de cloro gaseoso en la masa fundida 1, en la sección del hogar abierto 4. El cloro gaseoso es suministrado a la tubería 7 desde un recipiente a presión (que no se muestra), a través de una conducción flexible 8. Una válvula adecuada (que no se muestra) situada en la conducción 8 puede permitir la dosificación de la cantidad de cloro gaseoso introducida en la masa fundida 1. Está dispuesta una campana 9 para dirigir los humos desde el hogar abierto hasta un conducto 10 de salida. De modo similar, los humos de la cámara 3 de combustión son dirigidos, a través de un conducto 11, a una conducto 10 de escape o salida. Los

401335



5 humos pueden hacerse pasar a través de los conductos
10 y 11 a través de una instalación 14 de filtración
preliminar, que puede estar compuesta de bandejas fo-
raminosas 15 en paralelo, de, por ejemplo, arena silí-
fica de malla de 149 micras de abertura, con una pro-
fundidad de 1 a 50 cm., con lo que pueden extraerse el
hollín, la materia orgánica, y otros materiales en par-
tículas gruesas que tienen un tamaño de partículas ma-
yor de aproximadamente una micra. Después, el gas de
combustión filtrado puede hacerse pasar a través de
una instalación 16 de adsorbente sólido, que puede es-
tar compuesta de bandejas foraminosas 17 en paralelo,
que contienen un material en partículas altamente ad-
sorbente, tal como cemento Portland endurecido, sulfa-
to de calcio, o zeolita A, con una profundidad de le-
cho de, por ejemplo, 5 a 50 cm. Después de ésto, el
gas de combustión puede introducirse en una chimenea
20 de tiro natural. Puede disponerse una soplante 19
para mantener un caudal de gas de combustión de, por
ejemplo, aproximadamente 1.000 a 1.000.000 de litros
por minuto.

25 En general, las temperaturas de los humos
que salen del horno 2 de aluminio estarán comprendidas
entre aproximadamente 80°C en la sección del hogar abier-
to 4 y aproximadamente 800°C en la cámara 3 de combus-
tión. Por lo tanto, si la temperatura del gas de com-
bustión inmediatamente aguas arriba de la instalación
preliminar de filtración 14 es aún relativamente alta,
por ej. 500°C, puede disponerse un regulador de tiro
30 18 en la conducción 10 de escape para mezclar o inyec-

16.4.72

401335



tar un gas, tal como aire, a una temperatura más baja, que convenientemente es la temperatura ambiente, por ej. 25°C.

5 Haciendo referencia a la FIGURA 2, como alternativa o en conjunción con la instalación de bandejas 16 de adsorbente sólido mostrada en la FIGURA 1, puede usarse una instalación 30 de bolsa de adsorbente sólido, compuesta de varias bolsas invertidas 31 sujetas sobre un armazón reticulado (que no se muestra).

10 Las propias bolsas pueden ser de cualquier material textil tejido o no, tal como algodón, que sea capaz de resistir las temperaturas del gas de combustión que pueda entrar por la abertura de entrada 32, ascender a través de las bolsas 31, y a través de la abertura de salida 33 hasta la chimenea. El material adsorbente sólido puede aplicarse a las bolsas 31 de varias maneras.

15 Las bolsas pueden hacerse, por ejemplo de material acolchado, es decir dos capas de tela cosida, manteniéndose el material adsorbente sólido como relleno entre las capas por medio de las puntadas. Alternativamente, el material adsorbente sólido puede estar disperso en un medio acuoso hasta tener una consistencia pastosa, y después aplicado en forma de capa sobre el interior de las bolsas 31.

20

25 Los materiales adsorbentes sólidos que se han encontrado útiles en la presente invención muestran afinidades elevadas para materiales en partículas o sólidos de un tamaño de menos de 0,5 micras, por ej. de 0,001 a 0,05 micras, y tienen afinidades particularmente altas para materiales en partículas de menos de

30

16.4.72

401335



0,1 micra de tamaño.

Típicamente, estos materiales adsorbentes sólidos son porosos, y tienen una monoestructura de silicato, o similar a un silicato.

5 Estos materiales adsorbentes sólidos incluyen el cemento hidráulico endurecido, es decir el cemento hidráulico que ha fraguado y curado hasta un estado de alta resistencia a la compresión, tal como el cemento Portland endurecido.

10 Puede definirse el cemento hidráulico como el cemento que es capaz de fraguar y endurecer en virtud de una interacción del agua con los constituyentes del cemento, denominada algunas veces "hidratación". La expresión "cemento Portland" se refiere a una clase de cementos hidráulicos, siendo los constituyentes característicos del cemento Portland dos silicatos de calcio diferentes.

15 En los Estados Unidos se han reconocido al menos cinco tipos de cemento Portland, y se describen, por ejemplo, en las especificaciones de la American Society for Testing Materials (ASTM). Los constituyentes químicos principales de estos cinco tipos de cemento Portland se enumeran, por ejemplo, en ASTM C 150-47.

25 Estos cementos hidráulicos pueden mezclarse con piedra, arena y/u otros áridos, juntamente con agua, para producir hormigón, que también puede ser adecuado como adsorbente sólido según la presente invención, particularmente si la proporción predominante del hormigón es cemento. El hormigón puede definirse

16.4.72

401335



como un conglomerado de partículas o fragmentos de un arido grueso (grava, rocas trituradas, escoria u otro material similar) empotradas en una matriz de arena, agua y cemento.

5

Se ha comprobado que los nódulos de cemento Portland endurecido son particularmente útiles en la presente invención. Estos nódulos son efectivos para extraer sólidos de halogenuros metálicos de menos de 0,1 micra de los gases de combustión que salen de las operaciones de tratamiento de aluminio, y son también resistentes a la rotura. Estos nódulos de cemento Portland endurecidos son también típicamente alcalinos, lo que se cree que es una ayuda en la neutralización de los materiales ácidos de los gases de combustión.

10

15

Pueden fabricarse nódulos de cemento Portland endurecido usando cualquier equipo convencional de nodulización, tal como un aparato de disco giratorio, o similar, que produzca gránulos o nódulos sustancialmente esféricos, o "bolas". Estos nódulos sustancialmente esféricos, a causa de su configuración geométrica, hacen mínima la caída de presión a través de la instalación depuradora.

20

25

Los cementos hidráulicos, incluyendo el cemento Portland, sus composiciones químicas y los métodos de fraguado o endurecimiento; el hormigón, y la nodulización, son muy conocidos en la técnica per se. Véase, por ejemplo, la Encyclopedia of Chemical Technology, de Kirk y otros, Vol. 3, págs. 411-499 (Interscience, Nueva York, 1949), y el Chemical Engineers'

30

16.4.72



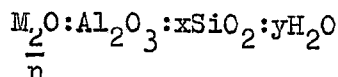
Handbook de Perry, págs. 8-59 a 8-64, 9ª edic. (McGraw-Hill, Nueva York, 1963), que se incorporan en la presente Memoria como referencia.

También es de utilidad particular el sulfato de calcio, que puede representarse por las fórmulas SO_4Ca ; $SO_4Ca.2H_2O$, y $SO_4Ca.1/2H_2O$. El sulfato de calcio se da en la naturaleza en forma de anhidrita y en forma hidratada como yeso. También se obtiene como subproducto en muchas operaciones químicas, y puede obtenerse comercialmente en calidades técnica, pura y F.C.C. El sulfato de calcio, en su forma anhidra pura, es típicamente un polvo, o cristales, blancos e inodoros, y tiene un punto de fusión de aproximadamente $1450^{\circ}C$. El dihidrato pierde una molécula y media de agua a aproximadamente $128^{\circ}C$, y se hace anhidro a aproximadamente $163^{\circ}C$.

El hemihidrato, $SO_4Ca.1/2H_2O$, y el sulfato de calcio anhidro, se han encontrado particularmente efectivos para extraer sólidos de halogenuro metálico de menos de 0,1 micras de los gases de combustión salientes de las operaciones de tratamiento de aluminio.

Otros materiales encontrados efectivos en la presente invención son los tamices moleculares zeolíticos.

Las zeolitas son alúmino-silicatos de metales que existen en forma cristalina. Sólo se denominan tamices moleculares zeolíticos las zeolitas cristalinas que tienen la fórmula básica



401335



donde M representa un catión que puede intercambiarse y n es su valencia. En general, una zeolita cristalina particular tiene valores de x e y comprendidos en un intervalo determinado.

5

El "bloque estructural" fundamental de cualquier cristal de zeolita es un tetraedro de cuatro iones de oxígeno que rodean a un ión más pequeño de silicio o aluminio. Cada uno de los iones de oxígeno tiene dos cargas negativas; cada ión de silicio tiene cuatro cargas positivas; cada ión de aluminio, tres. Así pues, un átomo de silicio toma una "mitad de participación" en las ocho cargas de los cuatro oxígenos que le rodean. Cada oxígeno conserva una carga negativa que le permite combinarse con otro ión de silicio o aluminio, y extender el retículo del cristal en todas direcciones. El ión de aluminio, con una carga positiva menos que el silicio, sólo puede satisfacer tres cargas negativas de los cuatro oxígenos que le rodean. Para producir una estructura cristalina estable, tiene que disponer de la ayuda de otro ión cargado positivamente. Esta es la función del catión intercambiable M.

10

15

20

25

30

La estructura de la mayoría de los cristales se extiende uniformemente en todas direcciones sin dejar espacios vacíos. No obstante, en los tamices moleculares zeolíticos, el armazón de tetraedros de silicio-oxígeno y aluminio-oxígeno forma una estructura que está salpicada o "acribillada" de cavidades relativamente grandes, que normalmente están llenas con moléculas de agua. El tamaño y la forma de estas



cavidades depende de la variedad de la zeolita.

5 Los tamices moleculares zeolíticos como los descritos anteriormente pueden ser activados por calentamiento, para causar la pérdida del agua de hidratación. La deshidratación da como resultado cristales entrelazados con canales de dimensiones moleculares que ofrecen áreas superficiales muy elevadas.

10 Las zeolitas se encuentran en forma de aglomerados de cristales finos o son sintetizadas en forma de polvos finos, y preferiblemente son transformadas en tabletas o nódulos para su empleo en la presente invención.

15 Los materiales de tamices moleculares cristalinos naturales conocidos que pueden ser útiles como material adsorbente sólido en la presente invención incluyen la analcita, erionita, chabacita, faujasita y mordenita, que son ampliamente conocidos y están descritos en la técnica.

20 Los materiales zeolíticos sintéticos conocidos efectivos en el procedimiento de la presente invención incluyen los aluminosilicatos de sodio y de calcio hidratados de la fórmula general anterior, donde M representa generalmente sodio o calcio. Sin embargo, el sodio o el calcio pueden sustituirse por completo o en parte por otros iones metálicos alcalinos o alcalinotérreos, tales como litio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, estroncio o bario.

25 Los materiales de tamices moleculares sintéticos adecuados pueden incluir las zeolitas A, D, L, R, S, T, X e Y.

401335

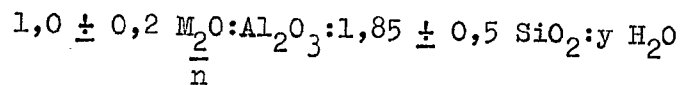
25



5 El tamaño de poros de los tamices moleculares zeolíticos puede variarse empleando diferentes cationes metálicos. Por ejemplo, la zeolita de sodio A tiene un tamaño de poros de aproximadamente 4 unidades angstrom, mientras que cuando se han cambiado catio-

nes de calcio en al menos el 40% de los cationes de sodio, la zeolita de calcio A tiene un tamaño de poros de aproximadamente 5 unidades angstrom.

10 La zeolita A es un tamiz molecular zeolítico cristalino que puede ser representado por la fórmula:



15 donde M representa un metal, n es la valencia de M, e y puede tener cualquier valor hasta aproximadamente 6. La zeolita A, tal como se obtiene sintetizada, contiene fundamentalmente iones de sodio, y se denomina zeolita de sodio A.

20

La zeolita A se describe con mayor detalle en la Patente de los EE.UU. Nº 2.882.243, mientras que la zeolita X se describe en la Patente de los EE.UU. Nº 2.882.244. La zeolita Y se describe en la Patente de los EE.UU. Nº 3.130.007, y la zeolita R en la Patente de los EE.UU. Nº 3.030.181. Las zeolitas D y T se describen en las Patentes de los EE. UU. Nos. 3.069.362 y 2.950.952, respectivamente. Las Memorias de las patentes antedichas se incorporan aquí como referencia.

25

30



5 La zeolita de sodio A, con un tamaño de poros de aproximadamente 4 unidades angstrom, tal como el tamiz molecular "Linde 4A", obtenible de la Union Carbide Corp., puede preferirse para la extracción de materiales en partículas de halogenuro metálico de menos de 0,1 micra de tamaño de los gases de combustión de las operaciones de tratamiento de aluminio.

10 Otro material que se ha encontrado efectivo en la presente invención es el ortofosfato dicálcico, algunas veces denominado fosfato cálcico dibásico, fosfato de calcio secundario, o fosfato bicálcico. El ortofosfato dicálcico se presenta en la naturaleza en forma de hidrato doble, $PO_4HCa \cdot 2H_2O$, y en forma anhidra, PO_4HCa , que se prefiere. El ortofosfato dicálcico puede prepararse o derivarse por interacción de 15 ácido fosfórico exento de flúor con lechada de cal, y está disponible en calidades U.S.P. XVII, F.C.C., dentífrico y alimenticio. El ortofosfato dicálcico en su forma pura es un polvo cristalino blanco insípido, que 20 típicamente pierde agua a aproximadamente 109°C.

Se ha encontrado que también la arcilla es efectiva en la presente invención.

25 La expresión "arcilla" se usa como expresión general para una gran variedad de rocas que llevan silicato de aluminio de varias composiciones y grados de pureza. Los minerales típicos que comprenden la mayor proporción de cualquier arcilla incluyen la caolinita, la haloisita, montmorillonita e illita. Además, las arcillas contienen usualmente otros minerales, tales como el cuarzo, calcita, limonita, yeso 30

401335

25



y moscovita. Típicamente, la arcilla se forma por la acción del ambiente exterior sobre rocas o minerales que contienen aluminio, tales como el granito u otras rocas ígneas que contienen feldespato.

5

Entre las variedades más importantes de arcillas, pueden preferirse el caolín y la bentonita. Se ha comprobado que el caolín es particularmente efectivo.

10

Se ha comprobado que otros materiales efectivos en la presente invención incluyen las pizarras, que son típicamente materiales rocosos metamórficos de grano fino, compuestos de micas, cloritos, cuarzo, hematites, arcillas, y otros minerales. La pizarra se encuentra de modo natural en Pensilvania, Vermont, Maine, Virginia, Colorado, California, y en Europa. Se ha comprobado que la pizarra deshidratada, es decir pizarra esencialmente exenta de agua, es particularmente efectiva.

15

20

Según un aspecto amplio de la presente invención, puede usarse también alúmina activada, aunque no se ha comprobado que sea tan efectiva como los materiales discutidos anteriormente, tales como los nódulos de cemento Portland o el sulfato de calcio. La alúmina activada es una forma altamente porosa, y granular, del óxido de aluminio, y es muy conocida per se.

25

30

En general, cualquiera de los procedimientos o métodos de contacto de gas-sólido ampliamente conocidos, que ponga en contacto íntimo o mezcle el gas de combustión o efluente gaseoso con el material



25 FEB 1972

adsorbente sólido, puede ser suficiente para extraer los materiales en partículas de tamaño de aerosol.

5 El contacto íntimo del efluente gaseoso y el material adsorbente sólido puede conseguirse usando instalaciones semicontinuas que comprenden lechos fijos del adsorbente, a través de los cuales pasa el gas de combustión; unidades continuas que permiten el flujo o movimiento concurrente o en contracorriente del material adsorbente sólido y el gas de combustión, 10 o, si se desea, unidades o instalaciones discontinuas.

Preferiblemente se usan instalaciones semicontinuas que comprenden lechos fijos o sustancialmente estacionarios, con el material adsorbente sólido en forma granular colocado sobre una o más bandejas o columnas. Puede efectuarse un ligero movimiento del material del lecho, bien continuamente o intermitentemente, para evitar o reducir cualquier obstrucción y/o 15 formación de "canales de flujo", y/o permitir una sustitución gradual de material adsorbente sólido agotado o parcialmente agotado por material adsorbente sólido de nueva aportación. 20

Si se emplea más de un lecho de material adsorbente sólido, los lechos pueden colocarse en disposición en serie o en paralelo, o en una combinación de ambas. 25

Cuando el material adsorbente sólido se usa en forma granular, el tamaño de los gránulos o partículas puede ser desde aproximadamente 100 a 10.000 micras (1 cm.) y más típicamente de aproximadamente 300 a 5.000 micras. 30

401335

25



5 La expresión "gránulo" se emplea en la invención en el sentido de incluir material que puede estar en forma granulada, nodulizada, pulverizada, disgregada, triturada, o cualquier otra forma de pequeños fragmentos, de modo que los gases de combustión puedan pasar a su través según trayectorias tortuosas, permitiendo así un contacto íntimo de los gases con los materiales sólidos, minimizando al mismo tiempo la caída de presión a través de la instalación de depuración.

10 Cuando el material adsorbente sólido se usa en forma granular, la profundidad del lecho puede ser desde aproximadamente 1 cm hasta aproximadamente 100 cm, y más típicamente de aproximadamente 5 cm a aproximadamente 50 cm, medida en la dirección general del flujo de gas de combustión a través del lecho.

15 Naturalmente, la caída de presión a través del lecho de material adsorbente sólido es tan pequeña como sea posible, preferiblemente de menos de aproximadamente 1 cm de mercurio, pero puede ser más alta, por ej. desde más de 1 cm de mercurio hasta aproximadamente 10 cm de mercurio, si se desea.

20 El gas de combustión puede hacerse pasar a través de un lecho estático o fijo del material adsorbente sólido, y en condiciones fluidizantes o no fluidizantes.

25 Para evitar, o disminuir sustancialmente, la posibilidad de que el gas de combustión absorba o arrastre consigo partículas del material adsorbente sólido, se prefieren condiciones no fluidizantes.

30 Se consideran también los lechos mixtos



del material adsorbente sólido. Por ejemplo, el gas de combustión puede hacerse pasar primero a través de un lecho de sulfato de calcio, y después hacerse pasar a través de un lecho de material de tamiz molecular zeolítico. O bien, el gas de combustión puede hacerse pasar a través de uno o más lechos, conteniendo cada uno una mezcla, por ej. de 50% de sulfato de calcio y 50% de zeolita de sodio A, de un material adsorbente sólido.

Los lechos del material adsorbente sólido pueden contener también un material extractor o aceptor de ácidos, tal como el hidróxido de calcio, óxido de calcio, carbonato de calcio o carbonato de sodio, siendo mezclado el material aceptor de ácidos con el sulfato de calcio u otro material adsorbente sólido de la presente invención, con el fin de extraer al menos una parte de cualquier gas ácido, tal como el cloruro de hidrógeno o fluoruro de hidrógeno, que pueda haber presente en el gas de combustión.

El gas de combustión puede ser puesto en contacto con el material adsorbente sólido a cualquier temperatura a la que el material adsorbente sólido sea suficientemente reactivo para eliminar las sustancias en partículas de tamaño de aerosol. Típicamente, el material adsorbente sólido es puesto en contacto a las temperaturas del gas de combustión, que pueden estar comprendidas entre varios cientos de grados, por ej. 800°C, cerca del horno o de la masa fundida, hasta temperaturas más próximas a la ambiente, por ej. 100°C, cerca de la parte superior de la chimenea o el final

401335



del conducto de humos.

Preferiblemente, la temperatura del gas de combustión en aproximadamente el punto de contacto inicial con el material adsorbente sólido es desde por encima de aproximadamente 100°C hasta menos de aproximadamente 500°C.

En el intervalo de 110°C a 500°C, se ha comprobado que el sulfato de calcio en su forma de hemihidrato y en su forma anhidra, y los nódulos de cemento Portland endurecido, son particularmente útiles para extraer sólidos de halogenuros metálicos de menos de 0,1 micra de los efluentes gaseosos, es decir, los gases de combustión, que salen o que resultan de las operaciones de tratamiento de aluminio en que se emplea un tratamiento con cloro gaseoso del aluminio fundido.

La cantidad de partículas de halogenuro metálico del tamaño de aerosol en el efluente gaseoso de los hornos de tratamiento de aluminio puede variar ampliamente, dependiendo, por ejemplo, de si está teniendo lugar o no realmente la cloración del aluminio impuro, de las condiciones de cloración, y de factores similares. La cantidad en cualquier momento dado puede variar, por ejemplo, entre 2 y 20.000 ppm.

La depuración del efluente gaseoso con los materiales adsorbentes sólidos de la presente invención puede extraer al menos aproximadamente el 50%, y más típicamente al menos aproximadamente el 90%, de las sustancias en partículas de halogenuro metálico del tamaño de aerosol.



5 El efluente gaseoso que está siendo tratado puede contener también contaminantes gruesos, tales como sales y óxidos inorgánicos, hollín, y materia orgánica que comprende partículas de un tamaño mayor de 0,5 micras. Estos contaminantes gruesos, que típicamente son de un tamaño mayor de una micra, pueden extraerse por medio de uno o más adsorbentes gruesos, tamices, o filtros, por ej. lechos fijos de arena o piedras, tamices de tela, depuradores líquidos de baja energía, o separadores de ciclón. Estos contaminantes gruesos son extraídos preferiblemente antes de poner en contacto el gas de combustión con el material adsorbente sólido.

10
15 Como se ha indicado anteriormente, también puede haber presente cloruro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno y cloro gaseoso en el efluente gaseoso de los hornos de tratamiento de aluminio. Estos contaminantes potenciales pueden ser eliminados también por depuración en "húmedo" del efluente gaseoso con disoluciones alcalinas o similares, bien antes o después de poner en contacto el efluente gaseoso con el material adsorbente sólido, pero antes de expulsar el gas de combustión a la atmósfera o de ponerle en contacto con la misma.

20
25 Estos depuradores húmedos se describen por ejemplo, en "Gas Collection, Cleaning and Control at Iako Iundsvall Works", E. M. Brenner, artículo número A 70-14; y en "Systems for Gas Collection and Cleaning in Electrolytic Cells of Montecatini Edison Aluminium Plants", G. Callaioli y otros, artículo nº A 70-23,

401335



que fueron presentados en la convención del 16-19 de febrero de 1.970 de Sociedad Metalúrgica de la A.I.M.E., en Denver, Colorado, y pueden obtenerse de la Sociedad Metalúrgica de la A.I.M.E., 345 East 47th Street, Nueva York, New York 10017. Ambos artículos se incorporan en esta Memoria como referencia.

Para una descripción adicional de detalles de equipo de contacto de sólidos-flúidos, y consideraciones generales de diseño de ingeniería, incluyendo una discusión de los sistemas de gas-sólidos fluidizados y no fluidizados, varios tipos conocidos de filtros de bolsa, filtros de lecho de gránulos gruesos, y otras técnicas de separación por tamizado, véase el Chemical Engineers Handbook, de Perry, McGraw-Hill, 4ª edic. (1963), que se incorpora en la presente Memoria como referencia.

La malla o tamaños de partículas citados en la Memoria se basan en la Serie de tamices de los EE.UU. (ASTM E-11-61), dándose también cuando es posible los equivalentes de la Serie de tamices de ensayo internacionales (en micras). Siempre que se de una designación de malla más-malla menos, el material así identificado es el material que atraviesa una superficie de tamizado (malla menos) y/o que es retenido sobre otra superficie de tamizado (malla más).

La presente invención es ilustrada además por medio de los ejemplos siguientes; todas las partes, tantos por ciento y relaciones de los ejemplos, así como en otras partes de la Memoria descriptiva y de las reivindicaciones son en peso, a no ser que se indique



otra cosa.

EJEMPLO I

Un efluente gaseoso del hogar abierto y de las porciones de cámara de combustión de un horno secundario de aluminio fué descargado de la chimenea de escape, y se hizo pasar a una temperatura de aproximadamente 110°C y un caudal de aproximadamente 3.250 litros por minuto (l/min) a través de una instalación depuradora de bandejas, que constaba de una bandeja fija que contenía un lecho de 5 cm de profundidad de arena de sílice de malla de 149 micras, y tres bandejas fijas, cada una de las cuales contenía un lecho de 5 cm de profundidad de hemihidrato de sulfato de calcio de malla de más 420 micras/malla de menos 841 micras, colocadas en serie todas las bandejas.

Se tomaron simultáneamente muestras del efluente gaseoso en aberturas situadas aguas arriba y aguas abajo de la instalación depuradora de bandejas, usando una almohadilla filtrante Gilman Tipo A para recoger cualquier partícula del tamaño de aerosol de la muestra.

Las almohadillas filtrantes Gilman Tipo A están fabricadas de microfilamentos de vidrio, y son tratadas en un horno de mufla para extraer cualquier traza de contaminante orgánico de la fibra. Estos filtros son sometidos a ensayo para comprobar una eficiencia de recogida mínima de 99,7% para partículas mayores de 0,3 micras, medidas por medio del ensayo de penetración de Ftalato de dioctilo (DOP). La eficiencia de estas almohadillas filtrantes es mayor del

401335

25



98% para partículas incluso de 0,05 micras, y es correspondientemente inferior para partículas más minúsculas.

5 Los resultados de un análisis de cloruro obtenidos de las muestras tomadas fueron los siguientes:

<u>Antes de la instalación depuradora</u>	<u>Después de la instal. depuradora</u>
1,37 microgramos/l (microgramos de cloruro por litro)	0,0 microg/l

10
15
20 El análisis de cloruros fué realizado usando un sistema de electrodo de cloruros en combinación Orion modelo 96-17. Este electrodo se describe en el formulario DS 96-17/863, obtenible de la Orion Research Incorporated, Cambridge, Massachusetts. El análisis de cloruros comprendía colocar la almohadilla filtrante que contenía la muestra en 10 ml de agua desionizada a aproximadamente 25°C, e insertar el electrodo de cloruro en la disolución, y obtener una lectura de la concentración de cloruros a partir de un medidor específico de iones previamente calibrado.

25 EJEMPLO II

30 Se repitió el Ejemplo I, salvo en que el caudal de efluente gaseoso a través de la instalación depuradora de bandejas era de aproximadamente 2.800 l/min, siendo la caída de presión a través de la instalación de aproximadamente 0,6 a 1,3 cm de mercurio.



5 rio. La eficiencia de la extracción de partículas de tamaño de aerosol fué determinada visualmente extrayendo corrientes laterales del gas a través de cámaras de nieblas situadas antes y después de la instalación depuradora. Durante 76 horas de trabajo, no se observó en la cámara nada de niebla ni humo blanco después de la instalación depuradora, mientras que se observó frecuentemente humo blanco en la cámara anterior a la instalación depuradora. A intervalos periódicos, se tomaron simultáneamente muestras de efluente gaseoso aguas arriba y aguas abajo de la instalación depuradora. El análisis de cloruros reveló que el contenido de cloruros del efluente gaseoso que entraba en la instalación depuradora variaba entre 1 y 20 microg/l, mientras que no pudieron detectarse partículas de cloruros en el gas tratado que salía de instalación depuradora.

10

15

20

25

30

EJEMPLO III

Se efectuó un experimento en el que la instalación depuradora constaba de una única bandeja fija que contenía un lecho de 33 cm de profundidad de hemihidrato de sulfato de calcio de un tamaño de malla de 2.000 micras (2 mm) de abertura. La fuente del efluente gaseoso era un horno secundario simulado de tratamiento de aluminio, que comprendía un recipiente calentado con gas natural, que contenía un material fundente de cloruro de sodio-cloruro de potasio. La temperatura del efluente gaseoso que atravesaba el lecho era de aproximadamente 170°C, mientras que el caudal era tal que la caída de presión a través del lecho variaba entre 1,3 y 5 cm de mercurio. Al cabo de cuatro

25 ABR 1972

401335



horas de funcionamiento, el análisis de cloruros de muestras tomadas como en el Ejemplo I dió los siguientes resultados:

5	Antes de la instalación depuradora.	Después de la instalación depuradora
	296 microg/l	8 microg/l

EJEMPLO IV

10 Se repitió el Ejemplo III, pero se usó un lecho que tenía una profundidad de aproximadamente 25 cm de nódulos de cemento Portland endurecido de tamaño de malla +2000 micras/-2380 micras. Estos nódulos se prepararon usando un cemento Portland de tipo I, y agua suficiente para permitir que el material fuera

15 nodulizado en un aparato de nodulización convencional de disco giratorio. La temperatura del efluente gaseoso que atravesaba el lecho era de aproximadamente 150°C, y la caída de presión a través de la instalación depuradora fué de aproximadamente 0,056 cm de mercurio.

20 Al cabo de una hora de trabajo, el análisis de cloruros de muestras tomadas como en el Ejemplo I dió los resultados siguientes:

25	Antes de la instalación depuradora.	Después de la instalación depuradora.
	192 microg/l	12 microg/l

EJEMPLO V

30 Fué repetido el Ejemplo III, excepto en que se usó un lecho de una profundidad de 50 cm de dihidrato de sulfato de calcio (yeso) de tamaño de malla de



2.000 micras. La temperatura del efluente gaseoso que atravesaba el lecho era de aproximadamente 110°C y la caída de presión a través de la instalación era de entre 3,8 y 6,4 cm de mercurio. Al cabo de cuatro horas de trabajo, el análisis de cloruros de muestras tomadas como en el Ejemplo I dió los siguientes resultados:

Antes de la instalación depuradora	Después de la instalación depuradora
50 microg/l	0,25 microg/l

EJEMPLO VI

Fué repetido el Ejemplo III, excepto en que se usó zeolita de sodio A Linde 4A, que tenía un diámetro nominal de poros de 4 angstroms. La zeolita A estaba en forma de nódulos de 0,32 cm y se empleó en una profundidad de lecho de 30 cm. Al cabo de una hora de trabajo, un análisis de cloruros de muestras tomadas como en el Ejemplo I dió los resultados siguientes:

Antes de la instalación depuradora	Después de la instalación depuradora.
210 microg/l	64 microg/l

EJEMPLO VII

Se repitió el Ejemplo III, excepto en que se usó ortofosfato dicálcico de tamaño de malla -2380/+420 micras. La temperatura del efluente gaseoso que atravesaba el lecho era de aproximadamente 120°C, y la caída de presión a través de instalación depuradora

401335

25



5 era de aproximadamente 0,9 cm de mercurio. La eficiencia de la extracción de partículas de tamaño de aerosol se determinó visualmente como en el Ejemplo II, sacando corrientes laterales del gas a través de cámaras de niebla situadas antes y después de la instalación depuradora. Durante el trabajo o funcionamiento, no se observó niebla ni humo blanco alguno en la cámara posterior a la instalación depuradora, mientras que se observó frecuentemente humo blanco en la cámara anterior a la instalación depuradora.

EJEMPLO VIII

15 Se repitió el Ejemplo VI excepto en que se usó un lecho de una profundidad de 23 cm de caolín, de tamaño de malla -2380/+420 micras. La temperatura del efluente gaseoso que pasaba a través del lecho era de aproximadamente 140°C y la caída de presión a través de la unidad depuradora era de aproximadamente 8 cm de mercurio. Durante la operación no se observó ni niebla ni humos blancos en la cámara que sigue a la unidad depuradora mientras que se observaron frecuentemente humos blancos en la cámara precedente a la unidad depuradora.

EJEMPLO IX

25 Se repitió el Ejemplo VII, excepto en que se usó un lecho de aproximadamente 23 cm de profundidad de pizarra deshidratada de un tamaño de aproximadamente malla de -2000 micras/+595 micras. La temperatura del efluente gaseoso que atravesaba el lecho era de aproximadamente 150°C, y la caída de presión a través de esta instalación depuradora era de aproxima-



5

damente 1,5 cm de mercurio. Durante la operación, no se observó ni niebla ni humo blanco alguno en la cámara posterior a la instalación depuradora, mientras que se observó frecuentemente humo blanco en la cámara anterior a la instalación depuradora.

EJEMPLO X

10

Se repitió el Ejemplo III, excepto en que se usó un lecho de aproximadamente 53 cm de profundidad de gránulos de alúmina activada de tamaño de malla de -4.760 micras/+2.380 micras. La temperatura del efluente gaseoso que atravesaba el lecho era de aproximadamente 170°C, y la caída de presión a través de la instalación depuradora era de aproximadamente 0,037 cm de mercurio. Al cabo de una hora de trabajo, el análisis de cloruros de muestras tomadas como en el Ejemplo I dió los resultados siguientes:

15

Antes de la instalación depuradora	Después de la instalación depuradora
1740 microg/l	580 microg/l

20

Los siguientes experimentos de comparación ilustran la superioridad de los adsorbentes sólidos de la presente invención comparados con materiales tales como coque, carbón activo y cal.

25

Experimento de comparación A

30

Se repitió el Ejemplo III, salvo en que se usó coque de tamaño de malla de -841/+420 micras. Se observó frecuentemente humo blanco, tanto en la cámara de niebla montada antes como en la montada después

401335



de la instalación depuradora.

Experimento de comparación B

5 Se repitió el experimento de comparación
A, salvo en que se usó carbón activo de un tamaño de
malla de -44 micras, y calidad U.S.P. (Farmacopea de
los EE.UU.). Se observó frecuentemente humo blanco, tan
to en la cámara de niebla montada antes como en la de
después de la instalación depuradora.

10

Experimento de comparación C

15 Fué repetido el Experimento de compara-
ción A, excepto en que se usó óxido de calcio (cal) de
tamaño de malla de -74 micras. Se observó frecuente-
mente humo blanco en ambas cámaras de niebla montadas
antes y después, respectivamente, de la instalación
depuradora.

15

Experimento de Comparación D

20 Se repitió el experimento de compara-
ción A, excepto en que el efluente gaseoso se hizo pasar
hacia arriba a través de una disolución acuosa al 5%
de carbonato de sodio, en vez de a través de la depu-
radora de bandejas. Se observó frecuentemente humo
25 blanco en ambas cámaras de niebla, montadas antes y
después, respectivamente, de la instalación depurado-
ra.

25

30 En la anterior Memoria descriptiva se han
descrito los principios, las realizaciones preferidas y
los modos de poner en práctica la presente invención. No

30



5 obstante, la invención que se pretende reivindicar no ha de considerarse limitada a las formas particulares descritas, ya que éstas deben tomarse como ilustrativas, y no como restrictivas. Los expertos en la técnica pueden hacer variaciones y cambios sin apartarse del espíritu de la presente invención.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 1 de Abril de 1971, bajo el número 130.398 y 22 de Febrero de 1972, número 228.087, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15 REIVINDICACIONES

20 Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1.- Un procedimiento para la prevención de la contaminación de aire por medio de la extracción de partículas de menos de 0,5 micras de tamaño de los efluentes gaseosos, procedimiento que comprende poner en contacto el efluente con un material adsorbente sólido seleccionado del grupo que consta de cemento hidráulico endurecido, sulfato de calcio, tamices molecu-

30

16.4.72

401335

25 APR 72



lares zeolíticos, ortofosfato dicálcico, arcillas, pizarras, alúmina activada, y mezclas de los mismos.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material adsorbente sólido es sulfato de calcio hemihidratado o sulfato de calcio anhidro.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material adsorbente sólido es zeolita A.

10 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material adsorbente sólido es ortofosfato dicálcico anhidro.

15 5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material adsorbente sólido es una arcilla seleccionada del grupo que consta de caolín y bentonita.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material adsorbente sólido es pizarra deshidratada.

20 7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material adsorbente sólido es nódulos de cemento Portland endurecido.

25 8.- Un procedimiento según la reivindicación 1, para la prevención de la contaminación del aire, por medio de la extracción de halogenuros de metal que tienen un tamaño de partícula de entre aproximadamente 0,001 y 0,5 micras a partir de un gas de combustión de una operación de tratamiento de aluminio, procedimiento que comprende poner en contacto íntimamente el gas de combustión a una temperatura de desde
30

16.4.72



más de aproximadamente 100°C hasta menos de aproximadamente 800°C, con un material adsorbente sólido seleccionado del grupo que consta de cemento Portland endurecido, sulfato de calcio, zeolita A, ortofosfato dicálcico, caolín, pizarra deshidratada, y sus mezclas.

5
10
15
20
25
30

9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que la temperatura es desde por encima de aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 500°C, y en el que el material adsorbente sólido está en forma granular, estando comprendido el tamaño de los granulos entre aproximadamente 100 y 10.000 micras.

10.- Un procedimiento según la reivindicación 8, que comprende además extraer los sólidos arrastrados que tienen un tamaño de partícula mayor de una micra antes de poner en contacto el gas de combustión con el material adsorbente sólido, y en un punto anterior a la expulsión del gas de combustión a la atmósfera extraer cloruro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno y cloro gaseoso del gas de combustión.

11.- Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que el gas de combustión contiene desde aproximadamente 2 a 20.000 ppm de los halogenuros de metal, y en el que el gas de combustión es puesto en contacto íntimamente con el material adsorbente sólido para extraer al menos aproximadamente el 50% de los halogenuros de metal.

12.- Un procedimiento de combatir la contaminación del aire según la reivindicación 1 para la prevención de humo blanco en la atmósfera, causado por sólidos de halogenuro metálico finamente divididos

16.4.72

401335

25



que tienen un tamaño de partícula de menos de 0,1 micra, procedentes de un efluente gaseoso de una operación de tratamiento de aluminio en el que se utiliza un tratamiento de aluminio fundido con cloro gaseoso, procedimiento que comprende: tratar el efluente gaseoso para extraer los sólidos arrastrados que tienen un tamaño de partícula mayor de una micra, y hacer pasar el efluente tratado a través de un lecho de sulfato de calcio granular, en íntimo contacto con el mismo, a una temperatura de entre aproximadamente 110°C y aproximadamente 500°C, para extraer una cantidad de los sólidos de halogenuro metálico que tienen un tamaño de partícula de menos de 0,1 ^μ suficiente al menos para impedir la formación de humo blanco.

13.- Un procedimiento de combatir la contaminación del aire para la prevención de humo blanco en la atmósfera, causado por sólidos de halogenuro de metal finamente divididos que tienen un tamaño de partícula de menos de 0,1 micra, procedentes de un efluente gaseoso de una operación de tratamiento de aluminio en la que se utiliza un tratamiento de aluminio fundido con cloro gaseoso, procedimiento que comprende tratar el efluente gaseoso para extraer los sólidos arrastrados que tienen un tamaño de partícula mayor de una micra, y hacer pasar el efluente tratado a través de un lecho de nódulos de cemento Portland endurecido, y en íntimo contacto con el mismo, a una temperatura de entre aproximadamente 110°C y aproximadamente 500°C, para extraer una cantidad de halogenuro sólido de metal que tiene un tamaño de partícula de menos de 0,1

16.4.72



micra suficiente al menos para impedir la formación del humo blanco.

5

14.- Un procedimiento según la reivindicación 13, en el que los nódulos de cemento Portland tienen un tamaño de desde aproximadamente 300 a 5.000 micras, y en el que la profundidad del lecho es de aproximadamente 5 a 50 centímetros.

10

15.- Un procedimiento según la reivindicación 13, que comprende además tratar el efluente gaseoso para extraer cloruro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno y cloro gaseoso.

15

16.- Un procedimiento para la prevención de la contaminación del aire,

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

20

La presente Memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

25 ABR. 1972

P.A.

Alberto de Elzoburu
For Poder.

16.4.72

JGM.

401335

25 APR 1972

401335

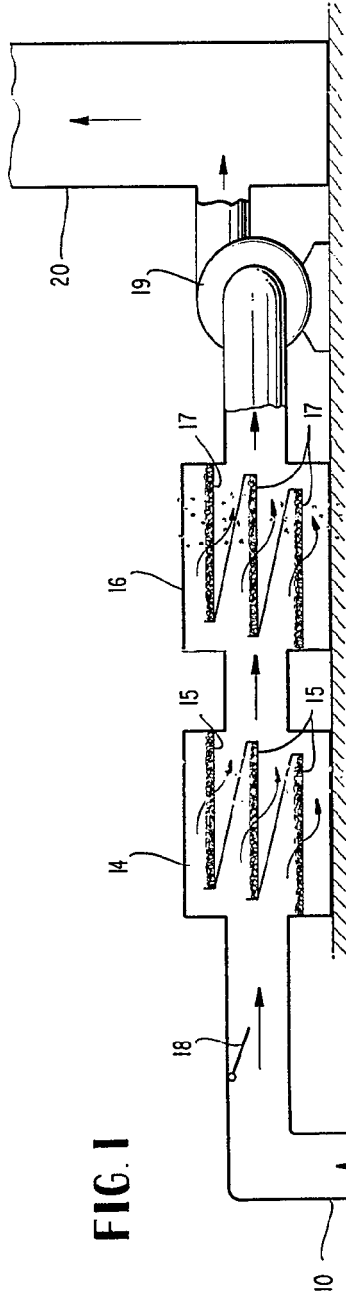


FIG. 1

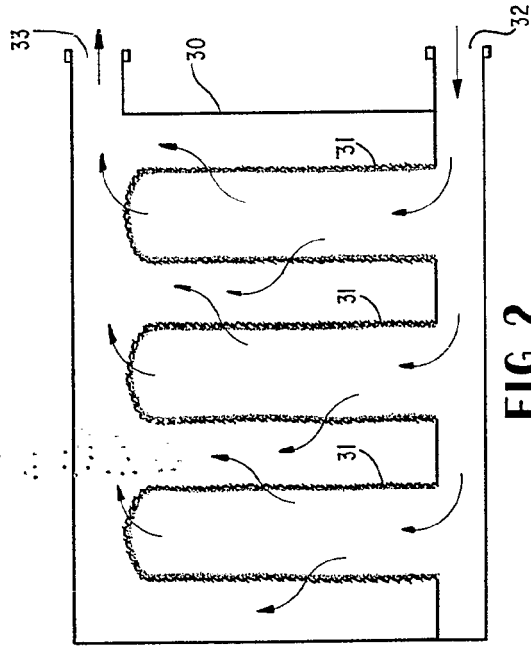
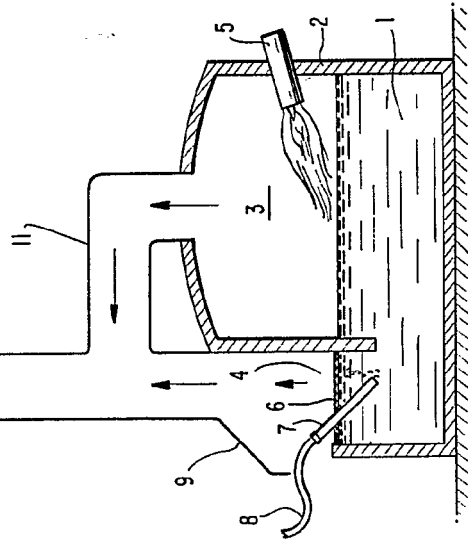


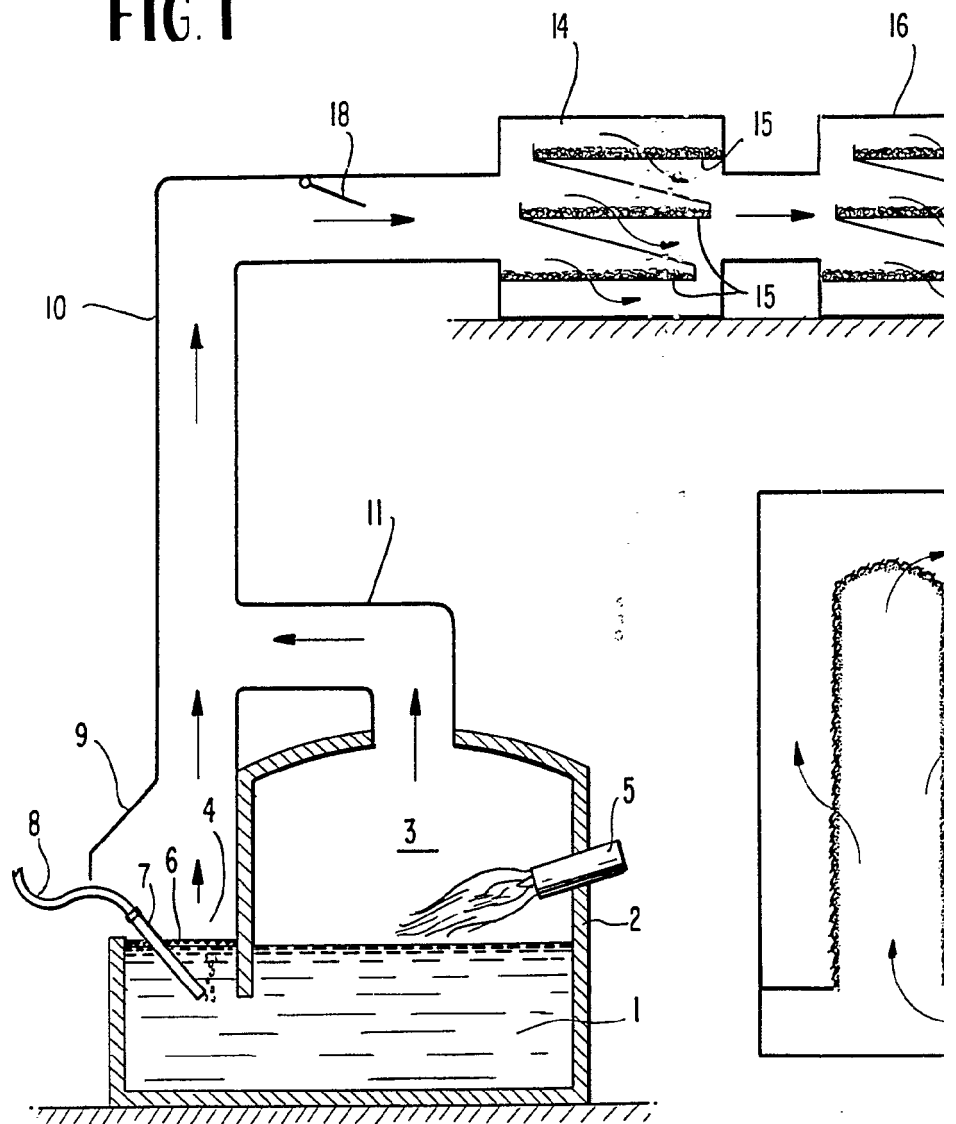
FIG. 2



Alberto del Escobar
Por. Peñal

401335

FIG. 1



40 1335

25 ABR 1972

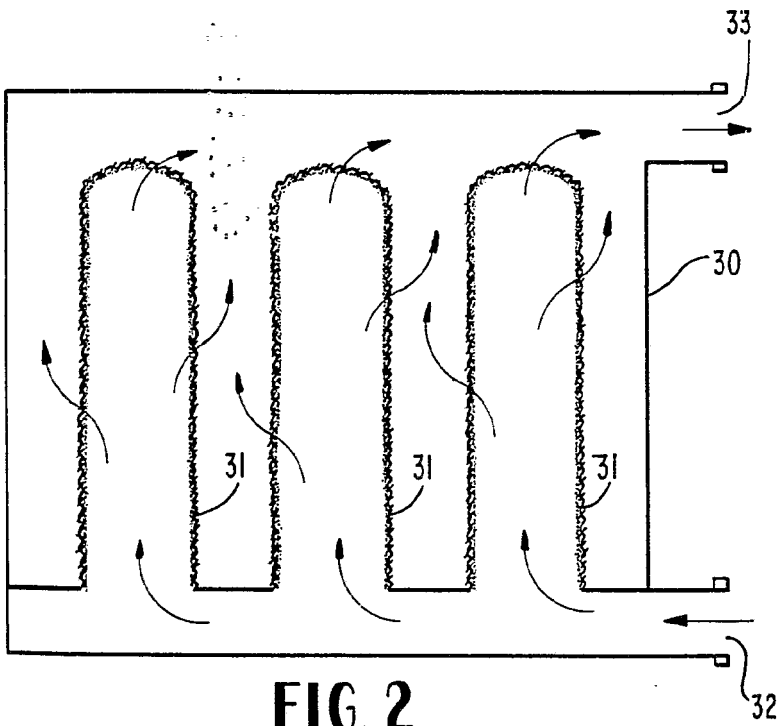
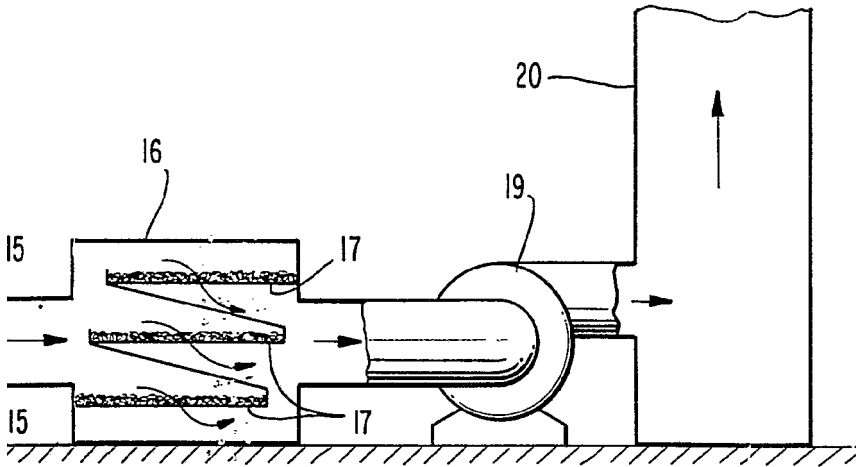


FIG. 2

Alberto de Elzour
Por Poder