

409 143

28



P.- 52.774

F 398/6/HL/AJS/JS

Int. Cl.²: BOLD, CO1B

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de BASIC INCORPORATED

entidad norteamericana

establecida en 845 Hanna Building, Cleveland, Ohio,

44115, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR DIOXIDO DE AZUFRE
DE GASES DE COMBUSTION QUE CONTIENEN DIOXIDO DE
AZUFRE"

(Clase Internacional CO1b)

25.4.75

- 1 -

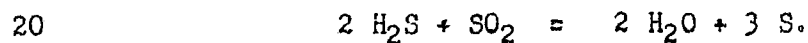
409143



La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para separar dióxido de azufre de gases que tienen una concentración de SO_2 relativamente baja, y en particular a un procedimiento de absor-
5 ción de dióxido de azufre que utiliza una suspensión acuosa de un sulfuro metálico, en el que se recupera del proceso azufre elemental.

Para los propósitos de la presente solicitud, la invención será descrita con referencia a la
10 separación de dióxido de azufre de gases de combustión, aun cuando será evidente que la invención es aplicable asimismo a la separación de dióxido de azufre de otros gases.

Es bien sabido que el sulfuro de hidró-
15 geno y el dióxido de azufre reaccionan formando azufre elemental, y en efecto, este procedimiento se usa en la eliminación y recuperación de azufre a partir de gases ricos en productos azufrados en la zona de las Montañas Rocosas de los Estados Unidos y Canadá. La reacción es:



Los gases ricos en productos azufrados después de un tratamiento intermedio tienen una concentración relativamente elevada de sulfuro de hidrógeno haciendo uso
25 de la reacción practicable. Sin embargo, aún después del

409143

20



uso de esta reacción (la reacción de Claus), los gases de combustión "limpiados" poseen todavía una cantidad de azufre, dióxido de azufre y sulfuro equivalente a 15000 partes por millón de dióxido de azufre. Así pues, los gases "limpiados" tienen concentraciones de SO_2 muy superiores a los de las emitidos típicamente en los gases de combustión de una central térmica, aproximadamente de 1.500 a 2.500 partes por millón. Evidentemente, ya que las concentraciones de SO_2 en la corriente residual que procede del proceso de Claus son de órdenes de magnitud superiores a las de las corrientes a tratar utilizando el proceso, no tiene aplicación para gases de combustión de bajo contenido de azufre.

Son conocidos dispositivos lavadores en húmedo para la separación de dióxido de azufre, Estos pueden emplear una torre con relleno de rejilla y una solución en circulación continua hecha alcalina mediante adición de un agente tal como creta o cal. Estos dispositivos tienen la ventaja de que el SO_2 puede ser extraído de concentraciones diluidas de gases de combustión con una instalación de tamaño razonable. En primer lugar se forma sulfito cálcico ($CaSO_3$) pero el procedimiento tiene la desventaja de que parte del sulfito se oxida a sulfato cálcico ($CaSO_4$). La solución existente en el dispositivo lavador llega a sobresaturarse respecto a sulfato cálcico que se deposita y obtura el

12-1-73

409143



dispositivo lavador. Como resultado, los costos de mantenimiento y de operación son elevados y el lodo de sulfato, húmedo, ocasiona un problema de evacuación difícil. La Patente Británica N° 406.972, de el Dr. Rostin, describe también que cuando se ha utilizado cal para desulfurar gases, los métodos son demasiado costosos para la mayor parte, debido a que los compuestos de azufre y calcio no pueden regenerarse fácilmente a una forma en que sean capaces de tomar azufre de nuevo.

Con objeto de producir un compuesto de azufre comerciable se ha propuesto utilizar el dióxido de azufre de gases que contienen azufre para la producción de ácido sulfúrico. Han sido desarrollados varios procedimientos para la producción de ácido sulfúrico, pero el mercado para el ácido sulfúrico producido a partir de gases de hornos está limitado geográficamente y sólo una proporción muy pequeña del dióxido de azufre disponible total puede utilizarse de este modo debido a los costos del transporte (véase la Patente de EE.UU. N° 1.967.265, Rosenstein y colaboradores).

Por consiguiente, es un objeto principal de la presente invención proporcionar un procedimiento para la separación eficaz de dióxido de azufre de gases de combustión y otros gases que tienen una concentración baja del mismo, y para la recuperación de azu

409143

fre elemental de los gases.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento para desulfurar gases, en el que se producen compuestos de azufre que pueden regenerarse económicamente a una forma capaz de tomar
5 azufre de nuevo.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado con dispositivo lavador en húmedo, para la separación de dióxido de azufre de gases y la producción de un azufre comerciable,
10 en el que puede emplearse el equipo de lavado en húmedo empleado o disponible en la actualidad, con pequeña modificación o sin modificación.

Todavía otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento cíclico para la separación de dióxido de azufre de gases de combustión y reducción del mismo a azufre elemental, adecuado para
15 usar con una central térmica que genera vapor.

Para el cumplimiento de lo anterior y los extremos relacionados, la invención comprende, por tanto, las características descritas totalmente más adelante y particularmente apuntadas en las reivindicaciones, exponiendo con detalle la descripción siguiente y los dibujos que se acompañan, ciertas realizaciones ilustrativas de la invención, siendo éstas, sin embargo, in-
20
25

409143



dicativas de varios de los diversos modos en que pueden emplearse los principios de la invención.

La Figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra un procedimiento para la recuperación de azufre de gases de combustión conforme a los conceptos de la presente invención; y

la Figura 2 es una vista en alzado, esquemática de un sistema de reactores para usar en el procedimiento de la Figura 1.

En la práctica de la presente invención, haciendo referencia a la Figura 1, los gases de combustión que han de ser tratados se introducen en un dispositivo lavador convencional 12, tal como un dispositivo lavador de tipo Venturi, mediante el cual se ponen en íntimo contacto con una suspensión de lavado. La corriente gaseosa puede ser el efluente de centrales térmicas que funcionan con combustibles líquidos, gases o carbón, de instalaciones de producción de ácido sulfúrico, de instalaciones metalúrgicas o de cualquier instalación que descargue un gas que contenga óxidos de azufre. Sin embargo, la presente invención es útil principalmente para la separación de dióxido de azufre de gases de combustión en los que el contenido de dióxido de azufre es relativamente bajo, del orden de menos del 2 a 3 por ciento. Un gas que contiene más de cuatro por ciento

409143

20



aproximadamente de dióxido de azufre, puede emplearse directamente en la fabricación de ácido sulfúrico. La corriente gaseosa debe estar sustancialmente desprovista de cenizas.

5 En la mayor parte de los casos de aplicación de la presente invención la composición del gas sería, aproximadamente:

	SO ₂	0,10 - 0,50%
	CO ₂	aproximadamente 12%
10	O ₂	0-5%
	N ₂ , H ₂ O, etc.	el resto.

15 La suspensión de lavado es una suspensión de un sulfuro metálico soluble en ácidos, que puede estar saturada o casi saturada con un tiosulfato metálico. Los sulfuros pueden ser sulfuros alcalinos tales como sulfuros de sodio, potasio y litio, sulfuros alcalino-térreos tales como sulfuros de calcio, estroncio, magnesio y bario, y otros sulfuros metálicos tales como sulfuro de hierro, sulfuro de zinc y sulfuro de aluminio. Se prefiere
20 el sulfuro de calcio debido a sus ventajas de reactividad, disponibilidad y economía.

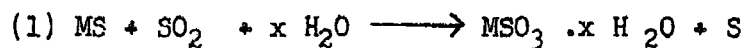
25 Si bien, para los propósitos de la presente solicitud, el medio lavador recibe el nombre en esta descripción de suspensión, ha de entenderse que el medio puede ser una solución totalmente saturada, menos que

409143



totalmente saturada, o una solución que contenga algo de precipitado. Ha de entenderse también que los términos "filtro" y "filtración" empleados más adelante en esta solicitud, significan cualquier medio de separación sólido-líquido.

La suspensión de lavado se hace recircular continuamente hasta el dispositivo lavador en húmedo a través de la tubería 14 y se pone en íntimo contacto con la corriente de gases de combustión. El dióxido de azufre (SO₂) se absorbe en la suspensión de lavado y reacciona con el sulfuro metálico formando sulfito, tiosulfato adicional, algo de sulfato (según la cantidad de oxígeno existente en el gas de combustión) y azufre elemental. La reacción global generalizada para el proceso de lavado puede ser la siguiente:



donde MS es un sulfuro metálico del grupo anteriormente citado. No se ha pretendido ajustar la ecuación 1 (o subsiguientes ecuaciones generalizadas), ya que las valencias de los metales de los sulfuros enumerados son diferentes, y asimismo los diferentes sulfitos metálicos (MSO₃) tienen diferente número de moléculas de agua de hidratación.

A medida que tiene lugar la reacción, se

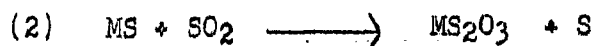


409143

forma producto sólido adicional en la suspensión, principalmente sulfito metálico ($MSO_3 \cdot x H_2O$) y azufre elemental. Una parte de la suspensión se extrae luego por la tubería 16 y se lleva al filtro 18 en el que se separan
5 del filtrado azufre (S), sulfito metálico (y otros compuestos insolubles existentes en ella). El filtrado se devuelve al dispositivo lavador por la tubería 20 junto con la corriente de retorno de la tubería 14. Puede añadirse al dispositivo lavador por la tubería 22 una corriente de reposición en forma de agua y sulfuro adicional para mantener constante la corriente de la suspensión en el dispositivo lavador, así como para mantener la concentración de sulfuro en la suspensión.
10

Para los propósitos de la presente solicitud, el término "precipitado", cuando se emplea, es con referencia a los sólidos producidos separados del filtrado en el filtro 18.
15

Con respecto a la etapa de lavado, se indicó anteriormente que la suspensión de lavado puede estar saturada con tiosulfato metálico. La experiencia ha indicado que puede tener lugar la siguiente reacción generalizada.
20

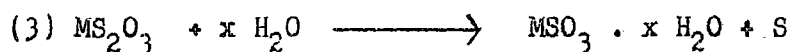


25 formando el tiosulfato metálico (MS_2O_3) si la suspensión

409143

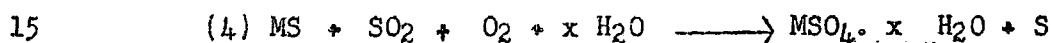


no está saturada o casi saturada con el tiosulfato. En otras palabras, si la suspensión no está saturada o casi saturada inicialmente, lo llegará a estar en breve tiempo. En este punto, el tiosulfato metálico que puede formarse, o bien precipita o reacciona según la ecuación.



formando sulfito y azufre adicionales.

Otra reacción que puede tener lugar en el dispositivo lavador en húmedo es la reacción de sulfuro metálico con dióxido de azufre, en presencia de oxígeno, para formar el sulfato metálico ($\text{MSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$), según la ecuación siguiente:



Normalmente, la cantidad de sulfato metálico formado será relativamente pequeña.

Es posible que se forme algo de bisulfito metálico $[\text{M}(\text{HSO}_3)_2]$. El bisulfito es más soluble que el sulfito y su presencia en la suspensión de lavado en sí misma no es perjudicial. Sin embargo, el bisulfito se forma sólo cuando el pH de la solución es relativamente bajo y a tal pH hay una absorción insuficiente de dióxido de azufre en la suspensión, y puede pasar una excesiva cantidad de dióxido de azufre a través de la sus-

409143



pensión a la atmósfera. Una meta principal de la operación de lavado es obtener la separación máxima de dióxido de azufre consistente con condiciones de lavado razonables. La separación de dióxido de azufre puede aumentarse aumentando el contenido de sólidos de la suspensión de lavado, aumentando la relación de suspensión a gas en el dispositivo lavador, aumentando la caída de presión a través del dispositivo lavador y elevando el pH. Por consiguiente, no hay un límite inferior específico del pH, aunque como regla general, el pH debe ser superior a aproximadamente 3,5, para obtener una absorción óptima del dióxido de azufre. A un pH de aproximadamente 3,5 o superior, se forma una cantidad mínima de bisulfito metálico, de modo que la reacción del sulfuro metálico con el dióxido de azufre para obtener este compuesto no necesita ser considerada.

Por consiguiente, el precipitado o sólidos producidos separados de la suspensión, además de sulfito metálico y azufre elemental, procedentes de la reacción (1) pueden contener algo de tiosulfato metálico procedente de la reacción (2), azufre adicional procedente de las reacciones (2) y (3) y algo de sulfato metálico procedente de la reacción (4).

Si el pH de la suspensión de lavado es demasiado elevado, por encima de seis, el sulfuro metá-

409143



lico no puede reaccionar completamente y puede aparecer algo en los sólidos producidos o el precipitado separado en la etapa de filtración. Esto por sí mismo no es un perjuicio particular, pero en etapas subsiguientes del
5 tratamiento, que incluyen secado y calcinación, el costo de tales etapas se incrementará algo, sin ninguna ventaja. Por tanto, el pH de la suspensión de lavado debe mantenerse por debajo de aproximadamente 6,0, de preferencia por debajo de aproximadamente 5,0.

10 En resumen, para obtener una eficacia óptima en la separación de dióxido de azufre de gases de combustión y una eficacia óptima en el secado y calcinación (que se han de describir seguidamente), el intervalo de pH preferido está comprendido entre aproximada-
15 mente 3,0 y aproximadamente 5,0, estando comprendido el intervalo óptimo entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 4,5. Con el intervalo preferido, puede alcanzarse fácilmente una eficacia de lavado del 90%, y mediante un control estricto del pH, pueden esperarse eficacias del
20 95% y superiores.

Normalmente, la suspensión de lavado alcanzará una temperatura de equilibrio comprendida entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 93°C dependiendo de las condiciones existentes en el generador. Sin embar-
25 go, prácticamente la temperatura estará comprendida en-

409143



tre aproximadamente 60°C y aproximadamente 82°C. Un
cierto número de factores influyen en la temperatura de
operación. Uno de los factores es la saturación o conte-
nido de humedad de los gases de combustión que entran
5 en el dispositivo lavador. Los gases llegan a quedar to-
talmente saturados en el dispositivo lavador, enfriando
por evaporación la suspensión de lavado. Otro de los
factores es la temperatura de los gases de combustión
que entran en el dispositivo lavador, que es normalmen-
10 te de aproximadamente 149°C. Si se desea, puede em-
plearse un cambiador de calor para enfriar los gases
que entran mientras se calientan a la vez los gases de
salida del dispositivo lavador. Esto tiene la ventaja
de que se evaporará menos agua del dispositivo lavador
15 reduciendo la condensación y el penacho procedente de
la chimenea del generador. Al mismo tiempo los gases de
chimenea se hacen lo suficientemente calientes para pro-
porcionar la fuerza de conducción necesaria para trans-
portar los gases fuera de la chimenea. También los ga-
20 ses que dejan el dispositivo lavador pueden calentarse
mediante gases residuales calientes (procedentes de las
etapas de calcinación y secado que han de ser descritas)
proporcionando una temperatura del gas lo suficientemen-
te alta para hacer que el gas se descargue de la chime-
25 nea. Circunstancias diferentes en la instalación pueden

409143



1973

alterar claramente la temperatura de lavado, pero una temperatura comprendida entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 82°C debe cubrir la mayoría de las circunstancias.

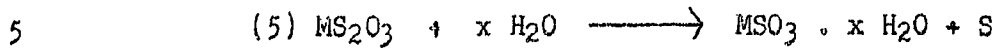
5 Después de la filtración de sólidos o precipitado separado, en la tubería 24 (principalmente sulfito metálico y azufre), se deshidratan en el secador 26, que se mantiene a una temperatura lo suficientemente elevada para eliminar agua libre y agua de hidratación. Esto se lleva a cabo hasta el máximo grado posible, por ejemplo, hasta medio mol o menos de agua de hidratación ($\text{MSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$).

10
15 Preferiblemente, la etapa de deshidratación se lleva a cabo a una temperatura lo suficientemente elevada para destilar el azufre elemental del precipitado, que luego se recoge en un condensador de azufre 32. El azufre podría separarse del sulfito por otros medios, tales como extracción con disolvente o flotación, pero la separación por destilación tiene la
20 ventaja de que el secado y la deshidratación del sulfito, así como la separación y recuperación del azufre, se llevan a cabo todas en una etapa. Asimismo la deshidratación no es preciso necesariamente que se lleve a cabo en
25 este punto.

409143

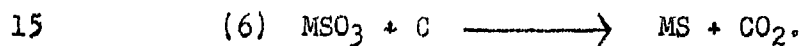


La etapa de deshidratación tiene también el efecto de reducir el tiosulfato metálico al sulfito metálico deseado y azufre elemental adicional, según la reacción siguiente:



Por consiguiente, después de la deshidratación, el producto sólido es principalmente sulfito, azufre y algo de sulfato, procedente de la reacción (4).

10 Los sólidos deshidratados se envían a la instalación de recuperación 28 a través de la tubería 30 para la reducción a temperatura elevada de los sólidos al sulfuro metálico. Esto se efectúa según la ecuación siguiente:



El sulfuro obtenido por calcinación (reducción a temperatura elevada) del sulfito se recircula después por la tubería 34 al dispositivo lavador en húmedo, para completar el ciclo.

20 La calcinación o etapa de reducción a temperatura elevada tiene también el efecto de reducir el sulfato metálico al sulfuro correspondiente como sigue:



409143



En general pueden utilizarse en calidad de material de reposición carbonatos, óxidos o hidróxidos de los sulfuros metálicos correspondientes, dependiendo del costo y la disponibilidad, en la tubería 22 para reemplazar los iones metálicos perdidos del sistema. Los óxidos e hidróxidos se añaden directamente al dispositivo lavador. Los carbonatos podrían añadirse también al dispositivo lavador, en la tubería 22, pero no reaccionarían completamente durante el primer ciclo, a menos que se emplee un grado activo. De preferencia, se añade carbonato de reposición por la tubería 30 antes de calcinar el sulfito o sulfato de nuevo a sulfuro, en cuyo caso el óxido metálico del carbonato se hace circular al dispositivo lavador con el sulfuro recirculado.

En los ejemplos siguientes serán evidentes aspectos adicionales de la presente invención.

EJEMPLO I

Se añadieron doce gramos de sulfuro cálcico (se empleó sulfuro cálcico puro de 91,8% de modo que la cantidad real de CaS puro fue de 11,02 gramos) a 150 ml de agua, a la que se añadió también dióxido de azufre en la dosis necesaria para mantener el pH en 5,0 aproximadamente. El experimento se comenzó a tem-

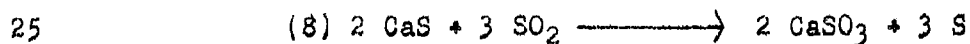
409143



peratura ambiente, pero alcanzó una temperatura de 41°C como consecuencia del calor de reacción. Al término de la saturación, se añadió una pequeña cantidad de óxido de calcio para precipitar el bisulfito cálcico $[Ca(HSO_3)_2]$ que pudiera haberse formado. Esto hizo subir el pH a 6,0.

Dado que no había sulfito ni tiosulfato en el agua al comienzo del experimento, se utilizó una parte del sulfuro cálcico añadido al agua, para formar los productos solubles de estos compuestos y azufre. Por tanto este experimento no estaba destinado a simular las condiciones reales de lavado. Si se hubiera empleado una solución completamente saturada, entonces la totalidad del sulfuro cálcico hubiera participado en la producción de compuesto insoluble.

Los sólidos obtenidos procedentes del experimento fueron filtrados del líquido y secados (deshidratados) a 102°C. Los sólidos o precipitado secados pesaban 15,25 gramos. Además, el filtrado se evaporó y se c6 (deshidrat6) a 102°C, pesando los sólidos recuperados 10,50 gramos. En las etapas de secado (deshidratación), tanto si el tiosulfato estaba en el filtrado o en el precipitado, se convirtió en sulfito y azufre adicionales. Por consiguiente, la reacción global que tuvo lugar en el experimento se cree que es:



12-1-73

409143



similar a la reacción (1) menos el agua de hidratación, ya que se deshidrató el producto.

Se extrajo azufre elemental del filtrado y se precipitaron muestras con disulfuro de carbono. La cantidad de azufre elemental recuperado se indica en la siguiente Tabla I:

TABLA I

	Peso de Azufre elemental
	Gramos
Producto sólido	5,32
Filtrado	<u>1,94</u>
Total	7,26

El rendimiento teórico a partir de 11,02 gramos de sulfuro cálcico puro basado en la reacción (8), en la que 2 moles de sulfuro proporcionan 3 moles de azufre, es 7,32 gramos. Por consiguiente, la cantidad de 7,26 gramos de la Tabla I representa una recuperación del 99%.

EJEMPLO II

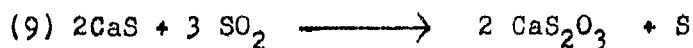
Se llevó a cabo un segundo experimento de lavado haciendo burbujear una mezcla de 0,5% de SO_2 , 10% de CO_2 y 89,5% de aire, a través de un líquido de lavado en un vaso de precipitados. El líquido se hizo circular continuamente mediante una bomba pequeña, y se utiliza-

409143



1973

ron 250 ml de agua. Se añadió una mezcla de 50 gramos de sulfuro cálcico y 3,65 g de carbonato cálcico (para simular el uso de CaCO_3 como material de reposición), a la velocidad suficiente para mantener el pH entre 2,9 y 3,6, determinado con un medidor de pH. La temperatura se mantuvo entre 71°C y 77°C . Se tomaron muestras periódicamente, se filtró, y los sólidos (precipitado y azufre) se secaron a 130°C . Se ensayaron los filtrados cualitativamente para comprobar el bisulfito $[\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2]$ mediante la adición de solución de cal y para comprobar el tiosulfato, mediante la adición de HCl. A un pH de 3,0 se encontraba presente una pequeña cantidad de bisulfito $[\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2]$ pero a un pH de 3,55 no se detectó nada. Todas las muestras de filtrado dieron fuerte reacción de tiosulfato, prueba de que probablemente tiene lugar la siguiente reacción intermedia, que corresponde a la reacción (2):



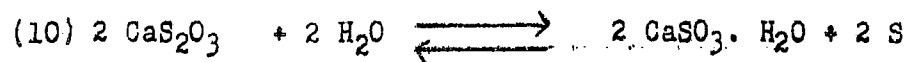
Las muestras de sólidos secos (precipitado y azufre), después de la separación del azufre mediante extracción con disulfuro de carbono, fueron examinadas por difracción de rayos X y se encontró que eran mezclas de $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ y CaSO_4 con indicios de CaS, prueba evidente de que el tiosulfato metálico o bien reaccio-

12-1-73

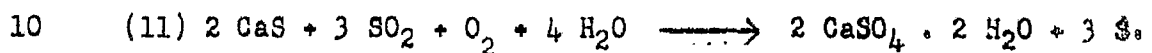
409143



na o se disgrega mediante el calor de el secado según la ecuación siguiente, que corresponde a las ecuaciones (3) y (5):



5 El que el agua de hidratación sea un (1) mol o menos depende del grado de secado llevado a cabo. La reacción a sulfato cálcico correspondiente a la ecuación (4), probablemente es como sigue:



15 En el experimento anterior, no se apreció la presencia de sulfuro de hidrógeno (H_2S) en el gas lavado. Además, se experimentó una absorción sustancialmente completa del dióxido de azufre.

20 Otra experiencia que implicó un procedimiento de dos etapas de secar una muestra y después separar el azufre mediante destilación o extracción con disolvente (por ejemplo con disulfuro de carbono), ilustró aspectos de la etapa de secado. El sulfito cálcico hidratado ($\text{CaSO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) pierde su agua de hidratación a unos 100°C , pérdida que es muy rápida a unos 177°C . Sin embargo, a esta temperatura, se encontró que el azufre sublimaba completamente en una estufa de secado en un período de
25 tiempo de dos días, aun cuando el azufre no destila rápi-

409143



damente hasta cerca de su punto de ebullición de 445°C. Para mantener bajo el tiempo de retención en el secador y reducir la pérdida de azufre, debe emplearse una temperatura de operación preferida de aproximadamente
5 177°C-205°C. Sin embargo, aún con un tiempo de retención corto en el secador y una temperatura de operación relativamente baja, puede volatilizarse algo de azufre. En la etapa de secado se desea una atmósfera neutra. Una pieza adecuada del equipo es un secador de lecho fluidi-
10 zado.

EJEMPLO III

Este ejemplo está relacionado con la reducción de sulfito a sulfuro para la recirculación de
15 este último. Las reacciones deseadas que corresponden a las reacciones (6) y (7) anteriores son:



20 Se mezclaron íntimamente 0,15 gramos de carbón con 1,00 gramo de sulfito cálcico de calidad técnica ($\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que contenía el equivalente estequiométrico de 0,784 g de CaSO_3 . La muestra se colocó en una navecilla que se puso en el extremo frío de un
25 horno tubular. El horno se purgó completamente haciendo

409143



pasar nitrógeno gaseoso procedente de una botella a través del horno. Se paró la corriente de gas y la navecilla se movió hacia la zona caliente del horno, que se calentó a las temperaturas indicadas en las tablas 2 y 3 que figuran a continuación. Después de 25 minutos se volvió a pasar nitrógeno gaseoso a un caudal de 0,5 litros por minutos, durante 5 minutos. Después se retiró la muestra, se enfrió en un desecador y se pesó. Se trataron cuatro muestras a las cuatro temperaturas diferentes para este procedimiento y se analizaron. Se obtuvieron los resultados siguientes:

TABLA 2

Temp. del horno °C	Peso de calcinado, gramos.	Análisis químico- Tanto por ciento en peso			
		carbón	CaSO ₄	CaS	CaSO ₃
827	0,8605	10,7	54,2	24,5	10,6 (1)
871	0,7631	6,72	44,8	38,7	9,78 (1)
920	0,7462	5,48	44,4	42,0	8,12 (1)
998	0,6835	2,20	38,9	48,5	10,4 (1)

409143

21



TABLA 3

	Temperatura, °C	827	871	920	998
	Calcinado, gramos	0,8605	0,7631	0,7462	0,6835
5	Carbón restante, gramos	0,0920	0,0512	0,0408	0,0150
	CaSO ₄ , gramos	0,4670	0,3420	0,3310	0,2660
	CaS, gramos	0,2110	0,2950	0,3140	0,3320
10	% calculado de CaSO ₃ reaccionado convertido en CaS	46	62	64	70
	% calculado de CaSO ₃ reaccionado convertido en CaSO ₄	54	38	36	30

(1) Por diferencia

15 La Tabla 2 establece que incluso a la temperatura de 827°C, relativamente baja, tiene lugar una reducción sustancial del sulfito cálcico (CaSO₃) a sulfuro. Sin embargo, las tablas muestran que a medida que aumenta la temperatura de calcinación, disminuye la

20 relación de sulfato cálcico a sulfuro cálcico y aumenta la recuperación de sulfuro cálcico. Basado en lo anterior, para una recuperación óptima de sulfuro cálcico, podrían parecer preferidas temperaturas superiores a

25 998°C, aun cuando existen pruebas de que, según el equipo empleado, puede obtenerse una conversión satis-

409143



factoria a sulfuro con temperaturas inferiores a 871°C.

A este respecto, cuando se calienta CaSO_3 a 450°C reacciona mediante desproporción dando $\text{CaS} + \text{CaSO}_4$ en la proporción de un mol de CaS por 3 moles de CaSO_4 (Enciclopedia de Tecnología Química de Kirk-Othmer, 1ª Edición, Volumen 2, página 780). Sin embargo, se ha descrito hasta un 98% de conversión del sulfato (CaSO_4) en sulfuro (CaS) a 850°C en una reacción en lecho fluidizado (Dorr-Oliver Technical Reprint N° 2323, páginas 3 y 4, 21 y 22 de Mayo, 1968) de modo que la reacción global o neta debe ser la (12) anterior.

EJEMPLO IV

El Ejemplo siguiente, con referencia a la Figura 1, ilustra un modo de operación preferido de la invención, que emplea una solución de lavado de sulfuro cálcico (CaS). En este ejemplo, los gases de horno lavados proceden de una central térmica que quema un combustible líquido y se introducen en el dispositivo lavador 12 a través de la tubería 36 a un caudal de 100 toneladas por día de dióxido de azufre (SO_2) a través del dispositivo lavador. Por medio de un dispositivo lavador de agua, sencillo, situado aguas arriba del lavador de chimenea 12, los gases de chimenea son sustancialmente desprovistos de cenizas volantes. El

409143



análisis de los gases es el siguiente: aproximadamente 10% de dióxido de carbono (CO_2), aproximadamente 0,5% de dióxido de azufre (SO_2), aproximadamente 0,2% de vapor de agua (H_2O) y el resto nitrógeno y oxígeno residual. La corriente de suspensión en el dispositivo lavador tiene un caudal de 24.869 toneladas por día, y la suspensión y los gases de chimenea se ponen en íntimo contacto en el interior del dispositivo lavador. El dispositivo lavador tiene una eficacia de más del 90%, de modo que se pierden en la atmósfera menos de 10 toneladas por día de dióxido de azufre.

El pH de la suspensión de lavado se mantiene entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 4,5, mediante adiciones controladas de sulfuro cálcico y/c óxido cálcico, según sea necesario. La temperatura de la suspensión, de los gases calientes, está comprendida entre 60°C y 79°C . En el dispositivo lavador, el dióxido de azufre reacciona con el sulfuro cálcico formando sulfito cálcico, azufre y algo de tiosulfato cálcico según las ecuaciones (8) y (9). Puede formarse también algo de sulfato cálcico según la ecuación (11).

La suspensión en el dispositivo lavador se hace recircular continuamente en la tubería 14 para que se ponga en contacto con gas de chimenea adi-

409143



20 ENE. 1973

5 cional. La velocidad de recirculación es del orden de 1,34 litros por metro cúbico de gas. La concentración de sólidos en la suspensión pastosa varía entre 95,9 y 143,8 gramos por litro. Una parte de la suspensión se retira de la corriente recirculada, por la tubería 16, aproximadamente el 10% de la cantidad recirculada. Sobre la base de un balance de agua, se retiran aproximadamente 1500 toneladas por día de agua libre, para 15.550 toneladas de agua recirculadas por día.

10 La parte de la solución de lavado que se retira por la tubería 16 se somete después a filtración o centrifugación (en 18) para separar el azufre elemental y el sulfito cálcico precipitado. El filtrado se recircula al dispositivo lavador en
15 húmedo por la tubería 20. La relación de sólidos (precipitado incluyendo azufre) a filtrado es aproximadamente 278 toneladas por día a 1486 toneladas por día, proporcionando los sólidos el análisis siguiente:

20

TABLA 4

CaSO ₃ . 2 H ₂ O	219,5 toneladas ⁽⁴⁾
Azufre	45,0 toneladas
Agua libre	13,9 toneladas

25 (4) Este valor incluye el sulfato y el tiosulfato for-

409143



mado, y 50,6 toneladas de agua de hidratación, además del sulfito.

5 Se emplea preferiblemente en la etapa de filtración una centrífuga del tipo de transportadora mecánica, ya que proporciona una torta muy seca y el beneficio de no tener que proporcionar una solución transparente. Una solución transparente no es necesaria, ya que se hacen recircular al dispositivo lavador grandes cantidades de lodos, de cualquier modo, por la tubería 14. Sin embargo, es deseable obtener un producto sólido tan seco como sea posible para mantener en el mínimo los requisitos de secado subsiguientes.

10 Pueden emplearse cierto número de otras unidades comerciales, por ejemplo centrífugas de tipo continuo o discontinuo, cilindros giratorios continuos o filtros de vacío de disco giratorios continuos, y filtros prensa de cilindro giratorio, continuos, o filtros prensa de tipo Vallez.

20 Si bien, la centrífuga recibe la suspensión pastosa directamente como viene del dispositivo lavador, sería preferible en primer lugar emplear un depósito de sedimentación para concentrar los sólidos mediante sedimentación por gravedad, si se emplea un filtro.

25

12-1-73

409143



Después de filtrar o centrifugar, el precipitado que contiene azufre y otros sólidos, se alimenta a un sistema de reactores ilustrado con detalle en la Figura 2. El sistema de reactores lleva a cabo las funciones del secador y alambique de azufre (26, Fig. 1), condensador de azufre (32, Fig. 1) y horno (28, Fig. 1), y consiste principalmente en dos reactores 40 y 42 (Fig. 2). Los sólidos procedentes del filtro (azufre, sulfito y el tiosulfato y sulfato formados) se introducen en primer lugar en el reactor 40 por la abertura 44. Este reactor se mantiene a una temperatura de aproximadamente 600°C, suficiente para secar el precipitado, deshidratar el sulfito cálcico ($\text{CaSO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) y el sulfato y convertir la mayor parte del sulfito cálcico en sulfato y sulfuro (mediante desproporcionamiento), y también para volatilizar el azufre. El tiosulfato cálcico existente en el precipitado se convierte también en sulfito cálcico y azufre en el reactor. Se emplea una atmósfera sustancialmente neutra en el reactor, introduciendo nitrógeno en el mismo por la abertura 46. El nitrógeno puede obtenerse de la producción de oxígeno y, además de diluir los gases, controla la temperatura en el reactor. Las reacciones que pueden seguir incluyen la (10) (anterior), y también las reacciones de deshidratación siguientes:

12-1-73

409143



Como se ilustra en la Figura 2, se mantiene un lecho de los sólidos en el reactor 40. Se permite que este lecho rebose al conducto 48 mediante el cual, después del calentamiento inicial y reacción, los sólidos son trasladados al segundo reactor 42. El segundo reactor se mantiene a una temperatura más elevada, aproximadamente 850°C. El propósito de este reactor es principalmente convertir el resto de sulfito cálcico y sulfato cálcico (CaSO_4) existentes en los sólidos en sulfuro según las reacciones (12) y (13) anteriores. No se desea una temperatura por encima de 1.175°C ya que el sulfuro cálcico podría reaccionar después con el sulfato cálcico dando dióxido de azufre según la ecuación:



La cantidad empleada de oxígeno en el segundo reactor se controla para que de el estado de reducción necesario. El oxígeno se utiliza en lugar de aire ya que el volumen reducido de gas hace disminuir el costo del equipo y de operación. El nitrógeno para el primer reactor puede obtenerse partiendo de

409143

20 ENE 1973

la instalación de oxígeno utilizada para producir el oxígeno para el segundo reactor.

El calor para ambos reactores se obtiene quemando combustible introducido por la abertura 50 en el segundo reactor. Como con el primer reactor, se mantiene un lecho de sólidos en el segundo reactor, que se deja que rebose al conducto 52 para la recuperación de CaS. El efluente gaseoso a alta temperatura procedente del segundo reactor, que se transmite al primer reactor mediante el conducto de conexión 54, comprende principalmente dióxido de carbono con una pequeña cantidad de monóxido de carbono y algo de hidrocarburos sin quemar. Puede añadirse una pequeña cantidad de oxígeno al primer reactor para la combustión de los hidrocarburos (sin quemar procedentes del segundo reactor) y para proporcionar una atmósfera neutra.

El efluente de ambos reactores, principalmente vapores y gases, se transmite por el conducto 56 a un separador de ciclón convencional 57 donde se separa el producto en forma de partículas (principalmente sulfato cálcico) y se devuelve al segundo reactor. Los vapores y gases restantes se trasladan después a un condensador de azufre 58 donde se separa el azufre de los gases. Estos últimos, estando esencialmente desprovistos de azufre, se envían a la atmósfera, produciendo

409143



do también el condensador de azufre vapor a baja presión.

En el condensador de azufre, la corriente gaseosa que procede del reactor 40 debe enfriarse para licuar tanta cantidad de azufre como sea posible a una temperatura de salida de 184°C para los gases de chimenea. La presión de vapor del azufre es sólo de 1 mm de Hg de modo que las pérdidas debidas a azufre sin condensar ascienden a sólo aproximadamente 0,13% del peso de los gases no condensables en la chimenea. La temperatura de 184°C es lo suficientemente alta para desarrollar vapor a una presión considerable. La temperatura podría reducirse todavía más, reduciendo adicionalmente con ello las pérdidas de azufre y produciendo todavía vapor a baja presión. Un límite adecuado de temperatura más baja para el condensador de azufre es de unos 149°C . Las pérdidas pueden reducirse también en el condensador, disminuyendo la cantidad de gases diferentes de azufre que pasan a través de los reactores 40 y 42. Este es otro beneficio del empleo de oxígeno en lugar de aire, porque se emplea un volumen de gas más bajo.

En este ejemplo, la eficacia del reactor y del condensador son tales que se obtienen 40,5 toneladas de azufre por día, lo que representa una recu-

12-1-73

409143



peración del 90% del azufre existente en el precipitado que contiene los sólidos filtrados de la parte de suspensión retirada del dispositivo lavador. El azufre perdido en el condensador de azufre asciende a 2,25 toneladas por día, menos del 5%. Se obtienen alrededor de 96,2 toneladas por día de sulfuro cálcico del segundo reactor, que pueden recircularse al dispositivo lavador, lo que constituye más de aproximadamente el 95% de recuperación del aditivo de lavado, y que requiere sólo 3,94 toneladas por día de óxido cálcico de reposición.

La temperatura de la suspensión del dispositivo lavador de 77°C- 79°C, con un pH de 3,5 - 4,5 da como resultado una pérdida de sólo aproximadamente 5175 toneladas de agua por día (80% de gas saturado a 79°C), aproximadamente 30% de la cantidad de agua recirculada al dispositivo lavador. Esto requiere una cantidad de agua de reposición de sólo 4834 toneladas de agua por día, tomando en cuenta el agua contenida en los gases de chimenea que entran en el dispositivo lavador.

Se mencionó en este ejemplo que la concentración preferida de sólidos en la suspensión que sale del dispositivo lavador es de aproximadamente 95,9-143,8 gramos por litro. Puede utilizarse satisfactoriamente un intervalo mucho más amplio. Sin embargo, durante el funcionamiento, la concentración de sólidos en

409143



la suspensión se mantiene relativamente constante. Esto se efectúa mediante la separación de sólidos en el filtro o centrífuga 18.

5 Aun cuando se empleó un dispositivo lavador de tipo Venturi en relación con el ejemplo anterior, podrían usarse otros tipos de dispositivos lavadores, tales como un Turbulent Contact Absorber (marca registrada, de Universal Oil Products, División de corrección de Aire) utilizando perlas de vidrio o esferas
10 huecas de plástico. Este es un cilindro que contiene un lecho de tales esferas que llenan aproximadamente el 20% del espacio existente entre dos placas de contención. Dos de estos lechos en serie se emplean habitualmente y el gas fluye en sentido ascendente, haciéndose
15 fluir el líquido o la suspensión en sentido descendente a través del lecho. Las esferas son hechas flotar por la corriente gaseosa cuya velocidad debe mantenerse en un valor tal que de como resultado el que las esferas se encuentren en movimiento constante. La velocidad
20 es lo bastante grande para levantar las esferas de la placa inferior pero no tan grande para mantenerlas contra la placa superior.

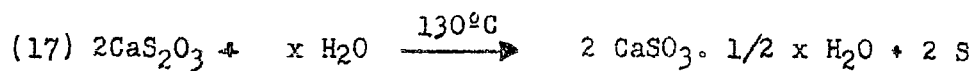
EJEMPLO V

25 Las etapas de lavado y filtración se lle-

409143

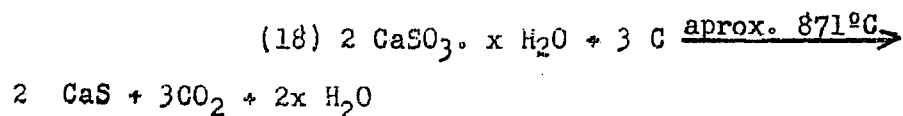


van a cabo como en el Ejemplo IV, sin embargo, en lugar
de tratar los sólidos de precipitado y azufre en una
sola etapa, los mismos se someten a calor primeramente
a unos 130°C para convertir el tiosulfato cálcico con-
tenido en sulfito cálcico y azufre elemental según la
ecuación siguiente:



El calentamiento a la temperatura anterior
produce un sulfito cálcico con sólo 1/2 mol de agua de
hidratación o menos. Podría emplearse una temperatura
más baja para convertir el tiosulfato en sulfito con una
reducción menor de agua libre y de agua de hidratación.

La recuperación de azufre elemental se
efectúa después mediante extracción con disulfuro de
carbono (CS₂) y el residuo que contiene sulfito cálcico
se reduce en un horno giratorio mediante la adición de
carbón a temperatura suficiente para calcinar el sulfi-
to cálcico produciendo sulfuro cálcico y dióxido de car-
bono según la ecuación siguiente:



El sulfuro se recircula después al dispositivo lavador
en húmedo, como muestra la Fig. 1, y los balances de
materia son aproximadamente los mismos que en el Ejem-

403145



plo IV. Sin embargo, el sistema de reactores combinados del Ejemplo IV tiene la ventaja sobre el procedimiento de este Ejemplo de una mayor eficacia de utilización de calor, y algo mayor recuperación de azufre, entre otras ventajas. Aún a la temperatura empleada en la reacción (17) algo del azufre destila. En el sistema de reactores combinados de la Figura 2, todos los gases van al condensador de azufre.

En lugar de extraer el azufre elemental con disulfuro de carbono, es posible emplear un alambique de azufre para volatilizar el azufre. En este caso la temperatura requerida sería algo superior al punto de ebullición del azufre (445°C), y se desea una atmósfera neutra. Deben evitarse condiciones oxidantes para evitar la formación de dióxido de azufre (SO₂). Preferiblemente el alambique se emplearía además del secado del sulfito y después de ésta. Asimismo se emplearía un condensador de azufre con el alambique de azufre, como en el Ejemplo IV.

20 EJEMPLO VI

La reposición de sulfuro cálcico puede obtenerse introduciendo carbonato cálcico en la suspensión de sulfuro. Algo del carbonato cálcico reaccionará con dióxido de azufre dando sulfito cálcico y CO₂ en la reacción siguiente:

12-1-73

409143

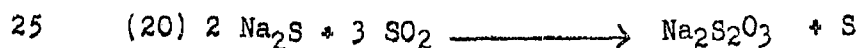


La piedra caliza molida no reacciona completamente, pero la piedra caliza sin reaccionar
5 junto con los sólidos retirados será calcinada seguidamente produciendo óxido cálcico, que reacciona después con el dióxido de azufre en el dispositivo lavador y reacciona totalmente cuando se recircula a la suspensión. Preferiblemente, el carbonato cálcico se añade al
10 dispositivo lavador en forma de polvo.

También pueden emplearse para la reposición, óxido cálcico e hidróxido cálcico, pero también deben añadirse en forma de polvo o suspensión. Si se
15 usa óxido de calcio, podría ser satisfactoria cal en terrones si se apagara, utilizando agua de reposición, antes de añadirla al dispositivo lavador.

EJEMPLO VII

El ejemplo siguiente ilustra el procedimiento de la presente invención empleando una solución o suspensión de sulfuro sódico (Na_2S) en lugar de
20 sulfuro cálcico. En este caso, el lavado tiene lugar según la ecuación:



409143



La solución de lavado era una solución casi saturada de tiosulfato sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), de aproximadamente 240 gramos de tiosulfato sódico en 200 ml de agua a 71°C . Se hizo burbujear dióxido de azufre en la solución (200 mililitros) a un caudal de 31,8 gramos de dióxido de azufre por hora. Se mantuvo el pH en aproximadamente 3,9-4,1 mediante la adición de 50 gramos de sulfuro sódico hidratado ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) en 100 mililitros de agua durante un período de tiempo de veintisiete minutos. La temperatura varió entre 66°C y 71°C . La tanda se filtró y secó a 100°C , y los sólidos secos pesaron 3,218 gramos. Mediante extracción con disulfuro de carbono (CS_2), se obtuvieron de los sólidos 2,73 gramos de azufre. El rendimiento esperado según la ecuación (20) es de 3,32 gramos, lo que representa una recuperación de aproximadamente 82%.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 1 de Diciembre de 1971, bajo el N° 203.772 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud

12-1-73

409143

28 ABR 1950



de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un procedimiento para separar dióxido de azufre de gases de combustión que contienen dióxido de azufre, caracterizado por las operaciones siguientes:

10 a) lavar los gases de combustión con una solución ácida acuosa de uno o más sulfuros de metal solubles en ácido para formar de este modo un precipitado sólido que contiene, entre otras cosas, sulfito de metal y azufre elemental;

15 b) retirar del lavador una corriente líquida que contiene dicho precipitado en suspensión; c) separar el precipitado del líquido portador; d) recircular el líquido separado al lavador; e) calentar el precipitado para reducir el contenido de agua del mismo y convertir cualquier tiosulfato de metal contenido en él en sulfito de metal adicional y azufre elemental adicional; f) extraer el azufre elemental del precipitado secado; g) hacer reaccionar el precipitado, después de extraer el azufre de él, con un agente reductor eficaz para reducir el sulfito de metal y cualquier sulfato de metal contenidos en él a sulfuro de metal; y h) recircular el sulfuro de metal al lavador.

20

25 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la solución de lavado utilizada en la operación a) es una solución ácida acuosa de sulfu-

409143

28 AL...



ro de calcio o de sodio.

5

3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque la solución de lavado utilizada en la operación a) tiene un pH en el margen de 3-6.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque dicho pH está en el margen de 3,5-4,5.

10

5ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la suspensión retirada del lavador en la operación b) tiene una concentración de sólidos en el margen de 95,9-143,8 gramos por litro.

15

6ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la operación de lavado a) se lleva a cabo a una temperatura comprendida en el margen de 60-82°C.

20

7ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el precipitado separado en la operación c) se calienta en la operación e) hasta una temperatura comprendida en el margen de 177-204°C para efectuar una reducción en el contenido de agua del mismo y para convertir cualquier tiosulfato de metal contenido en él en sulfito de metal y azufre elemental.

25

25.4.75

- 39 -

409143

28



5 8ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el azufre elemental producido en la operación e) es extraído del precipitado secado en la operación f) por destilación.

10 9ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el sulfito de metal y cualquier sulfato contenidos en el precipitado después de la extracción del azufre elemental en la operación f) son reducidos a sulfuro de metal en la operación g) por calentamiento del precipitado con carbono.

15 10ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque cualquier metal cedido al sistema se repone introduciendo en el sistema de hidróxido, carbonato u óxido de metal correspondiente al sulfuro de metal utilizado en la operación de lavado.

20 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado porque las pérdidas de metal se repone introduciendo el carbonato de metal apropiado en el sistema inmediatamente antes de la reducción del sulfito de metal para formar el sulfuro de metal de recirculación en la operación g) .

25 12ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-11ª, caracterizado porque los ga-



409143

28



ses de combustión tratados en la operación a) contienen dióxido de azufre en cantidades inferiores al 3% en volumen.

5

13ª.- Un procedimiento para separar dióxido de azufre de gases de combustión que contienen dióxido de azufre.

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

10

Esta Memoria consta de cuarenta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 ABR. 1975

P.A. Alberto de Elizaburu

Por Poder.

15

20

25

25.4.75

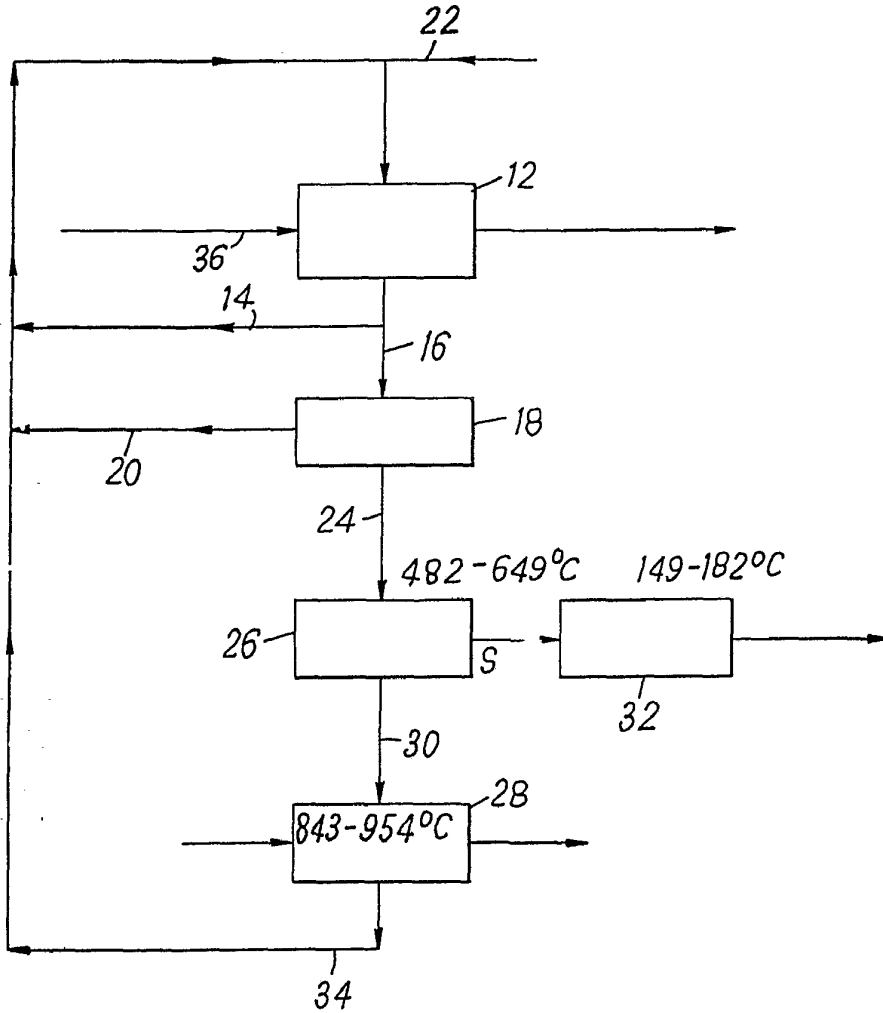
252719

409-43

-6 MAR



FIG. 1



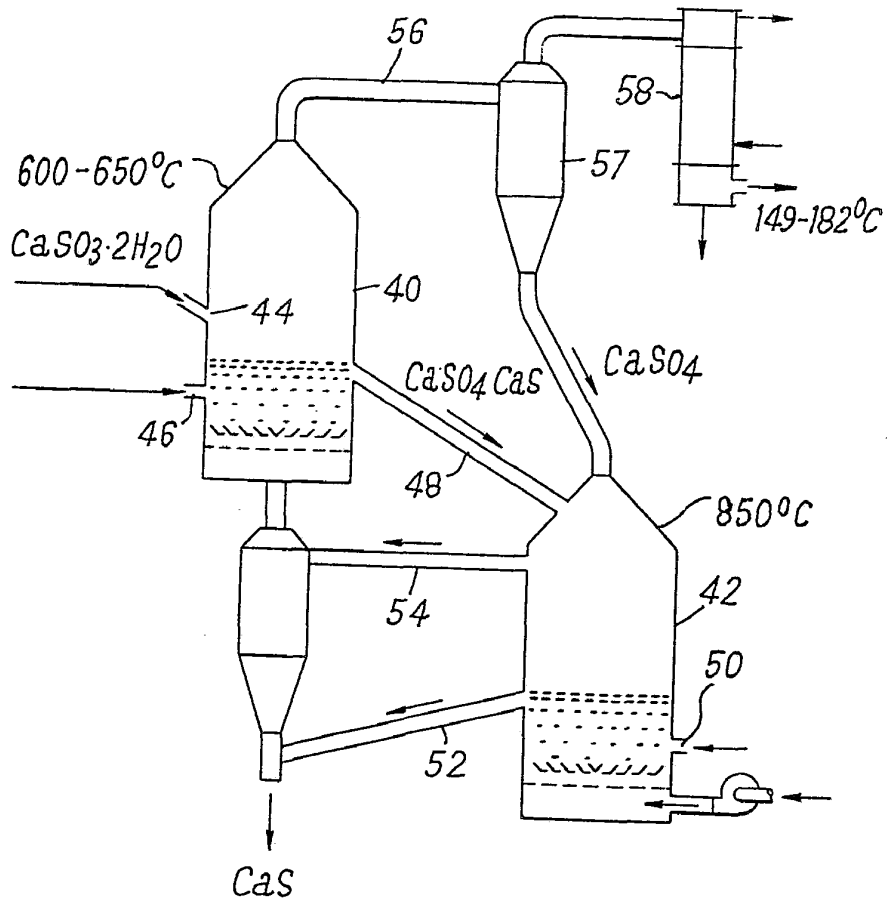
Alberto de Elizaburu
Per Federa

P-52774

409143

-6
MAY 1973

FIG. 2



Alberio de Elizaburu
Per Ferrar.