

REF: Case 545-SP

19



No 425.557

Int. Cl.<sup>2</sup>: BOLD

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: ENVIROTECH CORPORATION.

RESIDENCIA: 3000 Sand Hill Road, Menlo Park,

California 94025, Estados Unidos.-

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO Y SU CORRESPONDIENTE

DISPOSITIVO PARA ELIMINAR DE FORMA CON-  
TINUA EL DIOXIDO DE AZUFRE DE UN GAS PORTA-  
DOR DE DIOXIDO DE AZUFRE.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 353.260 del 23.4.73



1 Resumen de la Invención.

5 Se purifica el dióxido de azufre procedente de los gases de chimeneas en un dispositivo de absorción con una solución lavadora acuosa a base de sodio, una parte de la cual se regenera subsiguientemente y en forma continúa fuera del equipo de absorción con una reacción de regeneración caústica con cal apagada. La solución regenerada en cuanto a su causticidad se lleva a través de un dispositivo de sedimentación desde el que una porción del sedimento acuoso se hace volver a la zona de tratamiento caústico para proporcionar núcleos cristalinos que contribuyan a la formación de partículas sólidas de gran tamaño; además, una parte del sedimento acuoso del dispositivo de depósito se somete a eliminación del agua de modo continuo y se separa del sistema. La solución líquida que fluye desde el dispositivo de sedimentación se hace pasar a un dispositivo de reacción y contacto con sólidos para mezclarla con carbonato con objeto de reducir la concentración de iones calcio y el contenido de sólidos de la solución. La corriente inferior del dispositivo de contacto con sólidos se vuelve a la zona de regeneración caústica y la lejía lavadora regenerada es transportada al dispositivo de absorción.

10

15

20

25

MEMORIA DESCRIPTIVA

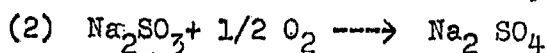
De un modo general, esta invención se refiere a un dispositivo de eliminación de dióxido de azufre de los gases de calderas por lavado con un líquido alcalino que se regenera en forma continúa fuera del aparato lavador por tratamiento con un compuesto cálcico tal como cal o un hidrato de la misma.

30 En el dispositivo ilustrado esquemáticamente en la



1      Figura 1, los gases portadores de dióxido de azufre se in-  
troducen en la conducción 12 hasta el lavador 13 para su  
limpieza. Este lavador puede ser de cualquiera de los tipos  
bien conocidos de aparatos de absorción; el lavador preferi-  
do es el de tipo de lecho de relleno que separa la materia  
5      finamente dividida, principalmente cenizas volantes, de la  
corriente de gas que entra al mismo tiempo que absorbe el  
dióxido de azufre. La corriente de gas que entra se intro-  
duce cerca de la base del lavador ilustrado y fluye hacia  
10      arriba en contracorriente con el líquido de lavado hasta sa-  
lir a través del conducto 14. El líquido de lavado se emite  
por las toberas de pulverización 15 y sirve para absorber o  
sacar el dióxido de azufre de la corriente de gas que entra.  
Las gotitas residuales líquidas en el gas lavado se separan  
15      preferiblemente, en un dispositivo eliminador de nieblas  
tal como el colector de ciclón por inercia, ilustrado, 16,  
que vá conectado al lavador por el conducto 14. Los gases,  
secos y limpios, se sueltan a la atmósfera desde el dispo-  
sitivo 16 a través del ventilador 18 y del conducto 19. El  
20      eliminador de nieblas tiene una salida, 25, a través de la  
cual vuelve el líquido a la corriente de la lejía lavadora.

La reacción en el lavador está de acuerdo, prin-  
cipalmente, con la primera ecuación dada a continuación,  
por la cual la lejía de lavado (hidróxido sódico hidratado)  
25      reacciona con el dióxido de azufre gaseoso para formar sul-  
fito sódico, una sal muy soluble, más agua. Además, se oxi-  
da algo de sulfito sódico en el lavador para formar sulfato  
sódico según la segunda ecuación siguiente





1

El líquido que sale del lavador 13 (líquido de lavado parcialmente gastado) se extrae por la conducción 29 y se distribuye después en dos corrientes a partir de la caja distribuidora 31. La corriente mayor de la caja distribuidora retorna en forma continua, a través de una bomba colectora, 33, interpuesta en la línea 35, a las toberas, 15, de rociado del lavador. La corriente menor fluye por la conducción 37 a la vasija de reacción, 41, donde la lejía lavadora gastada se somete a tratamiento caústico y con ello se regenera. La corriente menor puede comprender, por ejemplo, 10% del flujo total.

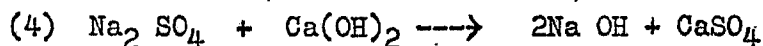
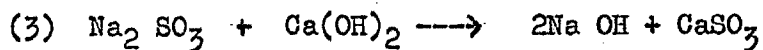
5

10

15

En el dispositivo de reacción 41, se introduce un compuesto cálcico, preferiblemente hidróxido cálcico en la línea 42 y se mezcla mecánicamente, utilizando el mezclador 43, con el líquido de lavado parcialmente gastado para que reaccionen químicamente según las dos reacciones dadas a continuación. La cantidad de cal añadida es aproximadamente igual a la cantidad estequiométrica de dióxido de azufre eliminado en el lavador

20



25

El efecto teórico de las reacciones arriba señaladas es el de precipitar los iones sulfito y sulfato como sulfito cálcico y sulfato cálcico, respectivamente, con su agua de hidratación. En la práctica gran parte del precipitado de sulfito y sulfato cálcicos permanece en suspensión física en la fase líquida. En el dispositivo de la ilustración, la corriente recuperada caústicamente se transporta a través de la bomba 46 y la conducción 47 desde la vasija de reac-

30



1 ción 41 a un dispositivo de depósito 49 donde se mantiene  
el líquido en un estado generalmente de reposo para que se  
depositen los sólidos suspendidos. Después el sedimento se  
empuja a una conexión 51 de descarga de flujo inferior y de  
5 ahí una porción del mismo se bombea a través de la bomba 53  
y la línea 55 a un dispositivo de filtración, tal como un  
filtro de vacío de tambor rotatorio, 59, para eliminación  
del agua. La cantidad de sólidos transportados al dispositi  
vo de filtración equivale a la cantidad de material finamen  
10 te dividido y corresponde al  $\text{SO}_2$  separado en el lavador.  
Los sólidos a los que se ha eliminado el agua comprenden  
principalmente yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y cenizas volantes.

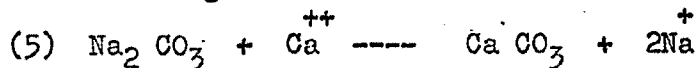
Una fracción del flujo inferior del dispositivo  
de sedimentación se recicla en forma continua para mezclar-  
15 se con la corriente que se ha recuperado por nuevo trata-  
miento caústico a través de la línea 61 que se bifurca des-  
de la línea 55. La corriente de reciclado se controla según  
un nivel de concentración de sólidos predeterminado. La pre  
20 sencia de sólidos que vuelven, particularmente la presencia  
de los cristales de sulfato cálcico, dá lugar a una nuclea-  
ción o fenómeno de crecimiento de cristales en la vasija de  
reacción que favorece la separación de sulfito y sulfato de  
calcio desde el líquido que ha reaccionado. Es decir, que  
25 los sólidos que vuelven actúan como núcleos cristalinos en  
el líquido que está en la vasija de reacción y posteriormen  
te tiene lugar la formación de cristales de sulfito y sul-  
fato cálcicos sobre dichos núcleos; el resultado es una se-  
paración relativamente completa de los sólidos de sulfito y  
30 sulfato cálcicos suspendidos y la formación de mayores par-  
tículas sólidas. Además de esto, los núcleos cristalinos re



1 fuerzan la separación por precipitación o desobresaturación del sulfato cálcico o relativamente soluble.

5 En el presente dispositivo se refuerza la formación de sulfato cálcico debido a que las partículas de sulfato cálcico son más adecuadas para subsiguiente eliminación de agua. Además el precipitado de sulfato tiende a "recubrir" las partículas de sulfato y así se separa fácilmente. Estas partículas de gran tamaño formadas a partir del reciclado de los núcleos cristalinos, permiten que pueda realizarse en forma económica el lavado y la eliminación de agua de la corriente inferior que sale del dispositivo de sedimentación.

15 El líquido que sobrenada desde el dispositivo de sedimentación 49 se satura con iones calcio. En el sistema ilustrado, esta corriente de rebose es transportada a través de la conducción 63 a una unidad de contacto con sólidos, 65, la cual es un dispositivo de compartimentos concéntricos donde tienen lugar la mezcla y las reacciones químicas en el compartimento central mientras que el depósito tiene lugar en un compartimento exterior y va provisto de medios para efectuar la circulación del material, que ha reaccionado, entre los dos compartimentos. Se añade selectivamente carbonato sódico (ceniza de sosa) a la unidad de contacto con sólidos para que reaccione con el calcio de acuerdo con la siguiente ecuación:



30 La ceniza de sosa es generalmente igual a la necesaria para reponer el sodio que se ha perdido con los sólidos filtrados. La cantidad de carbonato sódico se controla para asegurar que exista siempre una concentración



1976

1

preseleccionada de sodio en la corriente de lejía y que el sistema no tenga que soportar una sobrecarga de iones sodio. La zona de sedimentación en la unidad de contacto con sólidos casi elimina la presencia de sólidos suspendidos, particularmente cristales de sulfito y sulfato cálcico desde la corriente de rebose que vuelve al lavador. En la práctica, la lejía de la corriente de rebose desde el dispositivo de sedimentación contiene aproximadamente 5% de sólidos.

5

10

En el dispositivo ilustrado, la corriente acuosa superior que parte de la unidad de contacto con sólidos, 65, se vuelve atrás a través de una bomba convencional, 66, y por la conducción 67, al dispositivo de tratamiento caústico 41. Volviendo la pasta de la corriente inferior al dispositivo de tratamiento caústico se alcanza una reacción más completa y, además, los sólidos que están en la corriente inferior se unen a las partículas precipitadas suspendidas con lo que aumentan el tamaño de esas partículas de manera que la sedimentación tiene lugar rápidamente. Además tiene lugar algo de absorción de los iones calcio sobre los sólidos reciclados y esa absorción ayuda a reducir la concentración de iones calcio disueltos.

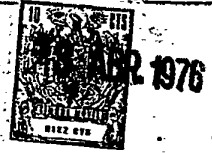
15

20

25

30

Se hace volver el filtrado desde el dispositivo de filtración 59 al dispositivo de sedimentación 49 por la conducción 69 con el propósito de recoger parte del sodio que se ha lavado desde los sólidos durante la filtración y para asegurar que los sólidos en el filtrado se separen antes de enviar la lejía al lavador. La corriente de rebose clarificada que sale de la unidad de contacto con sólidos se transporta a un colector 73, donde se mezcla con la fracción reciclada de la lejía de lavado para su uso posterior



1 en el lavador.

5 En una formación de realización del dispositivo ilustrado la corriente de gas que entra en el quipo lavador se somete primero a apagado por pulverización acuosa indicada por la línea 71, con objeto de rebajar la temperatura de los gases de aproximadamente 350-110°C a la temperatura del conjunto húmedo de aproximadamente 50°C. La pulverización de pagado puede hacerse con agua fresca o con la propia solución lavadora. A la temperatura preferida aproximadamente (que depende de la temperatura del conjunto húmedo de los gases que entran) el sulfato cálcico es el producto más soluble y por esto se eliminan las incrustaciones en el equipo lavador. El apagado de los gases que entran contribuye asimismo a evitar las incrustaciones en la parte baja del lavador.

15 En el dispositivo ilustrado, se suministra el líquido de lavado a través de la conducción 79 para lavar la torta del filtro sobre el filtro rotatorio 59 y para contribuir a paliar las pérdidas de líquido. El líquido de lavado, por ejemplo, puede quedar como un líquido "insuflado hacia abajo" desde una torre de refrigeración. En tal caso, las sales disueltas en el líquido insuflado hacia abajo quedan retenidas en la torta del filtro, resolviendo con ello un problema de contaminación. El líquido insuflado hacia abajo podría también ser introducido en la zona de reacción de recuperación de la causticidad; en este caso también podrían las sales del líquido insuflado hacia abajo recogerse en la torta del filtro en último lugar.

25 En una modificación del dispositivo ilustrado, se introduce aire adicional u otro material portador de oxígeno en el sistema de regeneración, preferiblemente en el tan

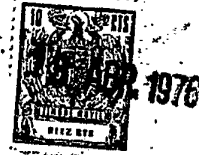
30



1 que de recuperación de la causticidad o en la descarga de la lejía desde el lavador, para oxidar los sulfitos a sulfatos. Esto se hace porque se ha visto que es más fácil filtrar los precipitados de sulfato que los de sulfito.

5 La línea de rayas 77 indica otra modificación del sistema en el que una fracción de los gases de salida del conducto 20 son inyectados en la línea 63 de corriente líquida de rebose que parte del dispositivo de sedimentación. El propósito de la inyección es llevar la porción gaseosa de dióxido de carbono del gas de salida presente, generalmente, en cantidades que varían de 11 a 17%, en volumen, para ponerla en contacto con el líquido decantado desde el dispositivo de sedimentación. El efecto producido es el de rebajar la concentración de ión calcio antes del momento de su re-entrada en el lavador. El dióxido de carbono reacciona con iones calcio para producir un precipitado de carbonato cálcico teniendo lugar además una transformación parcial de hidróxido sódico en carbonato sódico, el último de los cuales reacciona entonces con el sulfato/sulfito cálcico, en el sistema ilustrado, para reducir la cantidad de cenizas de sosa requeridas. El dióxido de carbono puede inyectarse en otro lugar que no sea el presentado y puede obtenerse de otras fuentes que no sean los gases de escape.

15  
20  
25 Se ha construido una planta piloto de acuerdo, esencialmente, con el sistema mostrado en los diseños y se ha probado extensamente. Los gases de combustión se obtienen de un generador de energía eléctrica de 100 MW. En distintos ensayos se queman los siguientes materiales: carbón de bajo contenido en azufre, 50% de carbón y 50% de gas natural y 100% de gas. Antes del lavado estos gases contenían

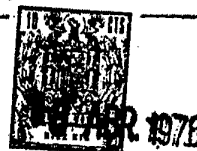


1 250 - 500 ppm de dióxido de azufre. Después de las operacio-  
nes que se extienden a lo largo de varios meses, se consi-  
gue, con seguridad, un 90% ó más de eliminación de dióxido  
5 (por ejemplo eliminación de cenizas volantes) es menor de  
0,2 g/ (0,2 g/SCF) a la salida del lavador, con  
una caída de presión de aproximadamente 10,16 x 10 mm agua  
(4 inch de agua) en el lavador.

10 El lavador utilizado en la planta piloto es una  
unidad de torre de relleno con un relleno plástico conven-  
cional de esferas perforadas en un sólo lecho de relleno  
suelto.

15 La relación líquido a gas en el lavador de la  
planta piloto es aproximadamente 75,70 l de líquido por 10  
m<sup>3</sup> de gas (20 galones de líquido por 1000 pies cúbicos rea-  
les de gas). En el dispositivo de sedimentación se dan apro-  
ximadamente 3-1/2 hora de detención, y los sólidos se reci-  
clan para dar aproximadamente 10 - 15% en peso de sólidos  
en la vasija de reacción. El sistema funciona en un inter-  
20 valo de pH de 5 - 7 siendo el intervalo de pH preferido de  
5,5 - 6,5.

25 En el dispositivo de contacto con sólidos en la  
planta piloto, se mantiene una suspensión aproximadamente un  
5% de pasta de carbonato cálcico y se hace volver al dispo-  
sitivo de sedimentación. La corriente de rebose de la uni-  
dad de contacto con sólidos contiene aproximadamente 200  
ppm de calcio disuelto y no tienen lugar incrustaciones en  
el lavador ni en el eliminador de nieblas. La torta del fil-  
tro lavada del dispositivo de filtración contiene aproxima-  
30 damente 0,5 - 1,5% de sodio en peso.



1

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5

1. Un procedimiento y su correspondiente dispositivo para eliminar de forma continua el dióxido de azufre de un gas portador de dióxido de azufre cuyo procedimiento se caracteriza porque comprende las etapas de:

10

a) el paso de la corriente gaseosa a, y a través de una zona de lavado donde se purifica el gas por contacto con un líquido de lavado a base de hidróxido alcalino acuoso para convertir por lo menos parte de su contenido de dióxido de azufre en iones sulfato y sulfito alcalinos en el líquido lavador gastado;


15

b) introducción del mencionado líquido lavador gastado con los mencionados iones sulfato y sulfito alcalinos en una primera zona y mezcla allí de los mismos con iones calcio solubles en presencia de cristales de sulfato cálcico y sulfito cálcico finamente divididos para que tenga lugar la reacción entre los mencionados iones sulfato y sulfito alcalinos y los mencionados iones calcio para formar sólidos insolubles de sulfato cálcico y sulfito cálcico adicionales concomitantemente con la regeneración del líquido acuoso de lavado por formación de hidróxido alcalino en él;

20

25

c) separación de los mencionados sulfato cálcico y sulfito cálcico precipitados a partir de dicho líquido acuoso de lavado;

  
30



1

d) reciclado de al menos una porción de los mencionados sólidos de sulfato y sulfito cálcico precipitados a la mencionada primera zona de meclado;

5

e) reducción del contenido de ión calcio de dicho líquido en una segunda zona y allí mezclados con iones carbonato en presencia de sólidos de carbonato cálcico para precipitar el calcio adicional como carbonato cálcico; y

10

f) separación del mencionado líquido acuoso de lavado del mencionado carbonato cálcico e introducción del mencionado líquido en dicha zona de lavado para ponerlo allí en contacto con el gas portador del dióxido de azufre.

15

2. Un procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el mencionado líquido de lavado es hidróxido sódico.

20

3. Un procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la solución de lavado de hidróxido sódico se vuelve a hacer caústica en dicha primera zona con cal apagada que proporciona los mencionados iones de calcio soluble.

25

4. Un procedimiento, según la reivindicación 1, que incluye además la etapa de poner en contacto la corriente líquida de lavado gastada con el material portador de oxígeno con objeto de oxidar una porción al menos de los sulfitos a sulfatos.

30

5. Un procedimiento, según la reivindicación 1, según el cual la corriente de gas hasta la zona de lavado se apaga primero con una solución acuosa a unos 50°C.

6. Un procedimiento, según la reivindicación



1 1, que incluye la etapa de poner en contacto el mencionado líquido lavador regenerado con dióxido de carbono para reducir la concentración del ión calcio presente.

5 7. Un procedimiento, según la reivindicación 1, en el que los mencionados iones carbonato proceden del carbonato sódico que se suministra en la citada segunda zona.

8. Un dispositivo para llevar a cabo el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque comprende en combinación:

- 10 a) un dispositivo de lavado de gases tipo húmedo que tiene una entrada para la corriente gaseosa que ha de lavarse, medios para la introducción del líquido de lavado en la corriente de gases, una sección de cuerpos en la que se lavan los gases, una salida para los gases lavados, y una salida separada para el líquido de lavado gastado;
- 15 b) un dispositivo primario de reacción y un medio de transporte de líquidos primario para el transporte del líquido de lavado gastado desde el mencionado dispositivo de lavado hasta el mencionado dispositivo primario de reacción para regenerar las propiedades caústicas del líquido de lavado gastado; incluyendo dicho dispositivo primario de reacción un tanque que tiene una zona de reacción en sí mismo y medios de mezclado para mezclar el líquido de lavado gastado con los sólidos de alimentación para la regeneración de sus propiedades caústicas; incluyendo el mencionado dispositivo de reacción
- 20
- 25
- 30



1

5

10

15

20

25

30

además una zona de sedimentación en comunicación por flujo líquido con dicha zona de reacción para la recepción de los mencionados productos; incluyendo además el mencionado dispositivo primario de reacción medios para reciclar una porción del sedimento procedente de la citada zona de depósito hasta la citada zona de reacción;

- c) medios secundarios de transporte para transportar el sedimento desde dicha zona de depósito en el mencionado dispositivo primario de reacción;
- d) un dispositivo de eliminación de agua conectado al citado segundo medio de transporte para quitar el líquido del sedimento;
- e) un segundo dispositivo de reacción conectado para recibir el líquido clarificado desde la mencionada zona de depósito del citado dispositivo primario de reacción, y medios para el suministro de material de carbonatación a dicho segundo dispositivo de reacción con objeto de precipitar el calcio disuelto como carbonato cálcico a partir del líquido clarificado; incluyendo el mencionado segundo dispositivo de reacción un tanque que tiene una zona de reacción formada en él y medios de mezclado para mezclar el material de carbonato con el líquido clarificado y una zona de sedimentación en comunicación por flujo líquido con dicha zona de reacción para recibir y mantener los productos de reacción;
- f) un tercer medio de transporte para separar el sedimento desde la zona de depósito del citado segundo dispositivo de reacción;



1 g) un cuarto medio de transporte del líquido clarificado desde dicho segundo dispositivo de reacción al citado medio para introducir el líquido de lavado a dicho dispositivo de lavado.

5 9. Un dispositivo, según la reivindicación 8, que incluye además un tercer medio de transporte conectado a la comunicación por flujo fluido con dicha zona de reacción del citado primer dispositivo de reacción para introducir el material portador de oxígeno en la reacción que allí tiene lugar.

10 10. Un dispositivo según la reivindicación 8, que incluye además un cuarto medio de transporte de líquido para transportar a la mencionada primera reacción el líquido separado del sedimento por dicho dispositivo de eliminación de agua.

15 11. Un dispositivo según la reivindicación 8, donde el medio de alimentación del material de carbonatación está adaptado y dispuesto para suministrar dióxido de carbono gaseoso a dicho líquido clarificado desde dicho primer dispositivo de reacción antes de que el mencionado líquido sea transportado a dicha zona de reacción del mencionado segundo dispositivo de reacción.

20 12. Un dispositivo según la reivindicación 8, donde el mencionado tercer medio de transporte lleva el sedimento desde la citada zona de depósito de dicho segundo dispositivo de reacción a la mencionada zona de reacción de dicho primer dispositivo de reacción.

25 13. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO Y SU CORRESPONDIENTE DISPOSITIVO

30



1

PARA ELIMINAR DE FORMA CONTINUA EL DIOXIDO DE AZUFRE DE UN GAS PORTADOR DE DIOXIDO DE AZUFRE.

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de dieciseis paginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

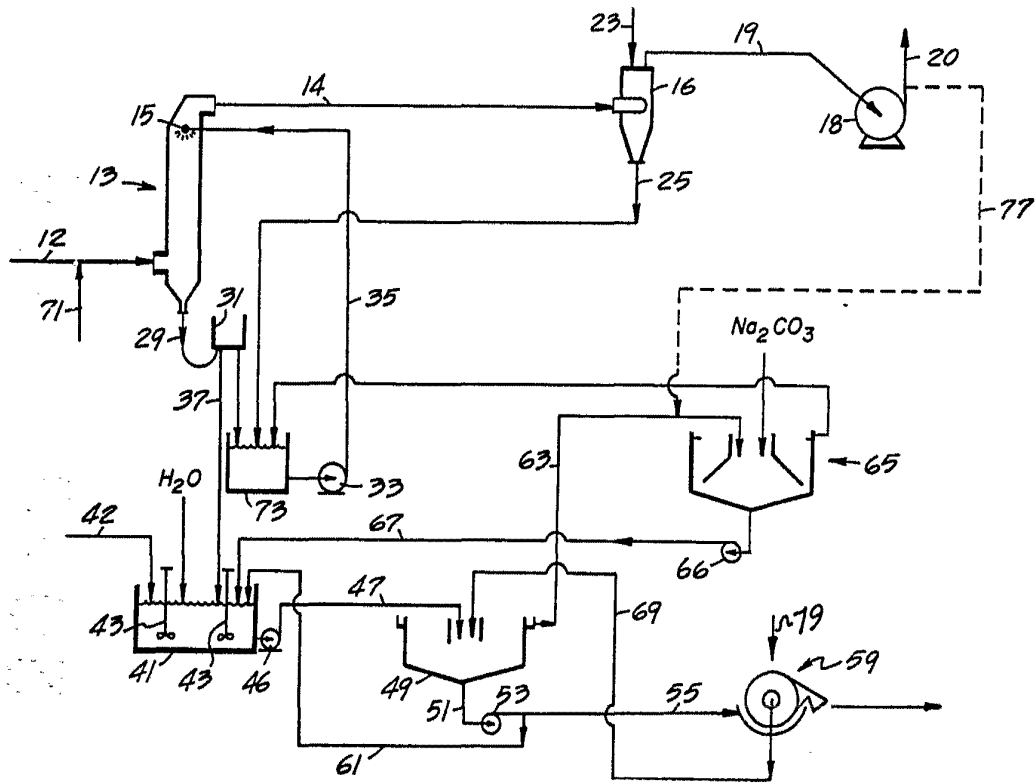
Madrid, 22 abril 1.974  
BERNARDO UNGERIA

10

15

20

25



ESCALA VARIABLE  
 Madrid, 22 abril 1974  
 BERNARDO UNGRIA  
 P.P.