

PATENTE DE INVENCION

=====

Docket No. EL-5653.

BOID

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR DIOXIDO DE AZUFRE DE GASES  
DE DIOXIDO DE AZUFRE DILUIDOS

=====

*Solicitante:* THE NEW JERSEY ZINC COMPANY, entidad norteamericana,  
residente en 2045 City Line Road, Bethlehem, Pen-  
sylvania 18018, EE. UU. de A.

=====

Uno de los contaminantes del aire con mayores motivos  
de objeción y uno de los más difíciles de controlar es el dió-  
xido de azufre. Los cálculos aproximados indican que más de  
25 millones de toneladas de dióxido de azufre por año se des-  
cargan en la atmósfera procedentes de diversas fuentes incluyen

do la combustión de combustibles portadores de azufre, gases residuales de plantas productoras de ácido sulfúrico, gases que emanan de ciertas operaciones pirometalúrgicas, etc. Los gases que contienen más de aproximadamente el 2 % de dióxido de azufre se han tratado desde hace tiempo por conversión directa a ácido sulfúrico bien por el procedimiento de contacto o bien por el procedimiento de cámara. Los gases diluidos, v.g., aquellos que contienen menores cantidades de dióxido de azufre, como por ejemplo los gases de humero resultantes de la combustión de carbones de gran contenido de azufre son, no obstante, una fuente principal de contaminación en el sentido de que normalmente se descargan directamente en la atmósfera. El presente invento está dirigido a la separación o eliminación de dióxido de azufre de dichos gases diluidos.

Se ha propuesto una variedad de procedimientos para eliminar dióxido de azufre de las corrientes gaseosas diluidas. La adsorción sobre sólidos es uno de dichos procedimientos, pero exige velocidades más lentas para evitar las caídas de presión excesivas durante el paso a través de lechos adsorbentes. Las elevadas pérdidas por desgaste del adsorbente y el elevado coste del equipo necesario para manejar el gran volumen de gases calientes en particular los que se desprenden al regenerar periódicamente el adsorbente, han presentado graves problemas. La adsorción sobre sólidos en dispersión en una corriente gaseosa ha demostrado ser ineficaz e impone problemas adicionales en la recogida del polvo.

Se ha prestado una mayor atención a los procedimientos de absorción para reducir el contenido de dióxido de azufre de gases diluidos a niveles no contaminantes. Estos pueden clasificarse en dos categorías: Los procesos no cíclicos o efluentes y los procesos cíclicos o no efluentes.

En los procesos efluentes, no se ha intentado recuperar el dióxido de azufre sobre el absorbente, puesto que el lavado necesario con agua ha demostrado ser muy costoso debido a la baja solubilidad del dióxido de azufre. En la práctica industrial, son necesarios enormes cantidades de agua y un aparato de absorción de gran volumen. Este procedimiento ha quedado limitado a la utilización en lugares donde se dispone de agua en cantidad suficiente para poder eliminar el efluente sin perjudicar el medio ambiente. Dichos lugares han llegado a ser prácticamente inexistentes. Las limitaciones impuestas por la baja solubilidad del dióxido de azufre puede evitarse utilizando un medio alcalino como puede ser una suspensión de cal apagada como absorbente. No obstante, este procedimiento exige el empleo de un reactivo y generan un residuo sólido de sulfito y sulfato cálcicos que supone problemas de eliminación propios. Además, el sulfato cálcico es notorio por la tendencia que tiene a formar incrustaciones y obstruir el equipo, introduciendo por lo tanto graves problemas de funcionamiento.

Los procesos no efluentes o cíclicos atacan el problema de eliminación de residuos por regeneración y recircu-

lación ulterior del medio absorbente. Se han propuesto diversos álcalis como medio absorbente incluyendo soluciones amoniácicas, soluciones de sosa cáustica o potasa, así como suspensiones de cal, óxido de magnesio o dióxido de manganeso.

5 En general, la finalidad es formar un sulfito o disulfito del que se puede arrancar el dióxido de azufre de una forma bastante conveniente por reacción térmica o química, regenerando de este modo el medio de adsorción para volverse a utilizar.

Desgraciadamente, debido a la presencia de oxígeno en los gases diluidos, se produce una notable oxidación del sulfito. Los sulfatos no tienen generalmente capacidad de absorción de dióxido de azufre suficiente y en general se descomponen con mayor dificultad; por lo tanto, deben purgarse del sistema. Las exigencias de un empleo excesivo de absorbente de compensación ha hecho que muchos de los procedimientos cíclicos propuestos sean impracticables desde un punto de vista económico. En algunos casos, se ha propuesto la adición de antioxidantes para retardar la formación de sulfato en un intento de reducir las exigencias excesivas de compensación.

20 Un ejemplo de procedimiento cíclico o regenerativo se describe en la patente USA nº 2.161.056 de H.F. Johnstone y A.D. Singh y que se ha publicado además en el boletín nº 324 (volumen XXXVIII, nº 19 31 de diciembre de 1.940) de la Sección de Experimentos de Ingeniería de la Universidad de Illinois. Este procedimiento se basa en la absor-

25

ción de dióxido de azufre en una solución de sulfito sódico. Después de la clarificación para separar los sólidos removidos de los gases junto con el dióxido de azufre, la solución resultante de sulfito y bisulfito sódico se regenera por reacción química para eliminar dióxido de azufre de la solución. El óxido de zinc ha demostrado ser el reactivo más idóneo en el sentido de que el sulfito de zinc insoluble que se forma en la reacción de regeneración se descompone fácilmente a óxido de zinc y dióxido de azufre por calentamiento. No obstante, en la práctica de este procedimiento, la inevitable oxidación del dióxido de azufre disuelto presenta de nuevo graves problemas. De hecho, se ha informado que hasta el 10 % de dióxido de azufre puede convertirse en sulfato en el proceso de absorción, y un 10 % adicional puede oxidarse al manejar el sulfito de zinc. Por consiguiente, se ha propuesto una fase separada de desulfatación que comprende la adición de cal.

Como el óxido de zinc forma un sulfito de zinc insoluble, de fácil descomposición, el inventor del presente invento, cree que una suspensión de óxido de zinc podría ofrecer posibilidades interesantes en la eliminación de dióxido de azufre de gases diluidos. Verdaderamente, una suspensión de óxido de zinc ha demostrado ser altamente eficaz; no obstante, como en los otros sistemas, se produce oxidación y se forma sulfato de zinc altamente hidrosoluble junto con el sulfito de zinc. A pesar de todo, contrario a lo que cabría esperar, se

ha averiguado sorprendentemente que, en ciertas condiciones, el sulfato de zinc ha mejorado la absorción del dióxido de azufre y, a pesar de que la descomposición de sulfato de zinc exige temperaturas más elevadas que para el sulfato de zinc, estas temperaturas son económicas en la práctica. Estos descubrimientos forman la base para el presente invento.

Por consiguiente, los objetos representativos del presente invento son proporcionar un procedimiento para la recuperación de dióxido de azufre a partir de gases de dióxido de azufre diluidos, por ejemplo gases residuales, cuyo procedimiento es económico, eficaz, tiene aplicación en operaciones industriales, puede funcionar de una manera cíclica o regenerativa, y está de acuerdo con los esfuerzos realizados para controlar la contaminación del medio ambiente.

Otros objetos del invento resultarán evidentes en parte y en parte aparecerán en el curso de la descripción.

El invento comprende por consiguiente diversas fases y la realización de una o más de dichas fases con respecto a las demás, que se ejemplificarán en el procedimiento descrito a continuación, y el alcance del invento se indicará en las reivindicaciones.

Para mejor comprender la naturaleza y objeto del invento, tómese como referencia la descripción detallada que sigue junto con el dibujo anexo en el que se ilustra una representación esquemática del proceso de separación de dióxido de azufre según el invento.

La mayor eficacia para la absorción de dióxido de azufre en una solución de sulfato de zinc puede demostrarse por un experimento de laboratorio donde suspensiones equivalentes de sulfito de zinc en agua y en sulfato de zinc 2 molar experimentan desorción de dióxido de azufre burbujeando nitrógeno a través de las mismas. El ácido sulfúrico formado por absorción en peróxido de hidrógeno del dióxido de azufre en el gas desprendido se determina por valoración con una base normalizada. En la tabla 1 que sigue, se registra el porcentaje de dióxido de azufre en el gas residual:

TABLA 1

pH	Temperatura °C	ZnSO <sub>3</sub> en suspensión en	
		Agua	2M ZnSO <sub>4</sub>
4,5	40	0,018 %	0,000 %
5,0	40	0,0025 %	0,000 %
5,0	50	0,017 %	0,004 %
5,5	50	0,0025 %	0,0009 %

Las cifras más elevadas de las suspensiones acuosas demuestran una mayor presión parcial del dióxido de azufre hacia arriba, lo que indica por consiguiente un menor potencial de absorción que cuando se trata de la solución de sulfato de zinc.

En otra serie de experimentos, se ha averiguado que en condiciones de otro modo fijas, la absorción de dióxido

de azufre en solución de sulfato de zinc que contiene sulfito de zinc varía con la temperatura de la solución y su pH, según indica en la tabla 2 que sigue, donde se registran las concentraciones de dióxido de azufre que permanecen en la corriente de gas efluente:

TABLA 2

	pH.			
	<u>4,5</u>	<u>5,0</u>	<u>5,25</u>	<u>5,63</u>
40°C	0,019 %	0,0015 %		
50°C		0,0093 %	0,0070 %	
60°C			0,036 %	0,0074 %

Se observará que la menor temperatura y mayor pH dan por resultado la reducción del contenido de dióxido de azufre en los gases efluentes, dependiendo la gama operable de la concentración de dióxido de azufre que se desee en los gases efluentes. A este respecto se observará que la exigencia de limitar el dióxido de azufre en las corrientes gaseosas efluentes a 500 ppm, citadas en ocasiones por diversas autoridades, se cumple en todas las condiciones citadas anteriormente.

La temperatura de la solución de sulfato de zinc puede mantenerse al nivel deseado por cualquier medio tradicional. Se ha podido averiguar que se consigue mantener el pH de la forma más conveniente y económica añadiendo óxido de zinc; se cree que el óxido de zinc forma con el sulfato de zinc, el

llamado sulfato de zinc básico representado por la fórmula  
(ZnO)<sub>x</sub>. ZnSO<sub>4</sub> donde x tiene en general un valor de aproximada-  
mente 3. Este compuesto muestra una notable solubilidad en so-  
lución de sulfato de zinc normal, estando la solubilidad en  
5 función a la concentración normal de sulfato de zinc y a la  
temperatura de la solución.

En otro experimento se preparó una solución de sul-  
fato de zinc calculada como una solución saturada a partir de  
óxido de zinc y ácido sulfúrico; el análisis demostró que equi-  
10 valía aproximadamente a 3 molar en concentración de sulfato  
de zinc. Una mezcla gaseosa de aproximadamente un 4 % de óxi-  
do de azufre en aire se hizo pasar a través de esta solución  
empleando un impulsor tipo turbo para dispersar el gas. A me-  
dida que el pH de la solución de zinc tendía a reducirse, se  
15 añadía óxido de zinc para mantener el pH por encima de aproxi-  
madamente 4. Después de gasear por espacio de unas dos horas,  
comenzaron a separarse de la solución gruesos cristales rec-  
tangulares. Al efectuarse el análisis de los mismos, se ave-  
riguó que consistían en una mezcla de sulfito de zinc y sul-  
20 fato de zinc. La relación exacta de sulfito a sulfato queda  
abierta a la cuestión de que la oxidación durante el análisis  
sea una posibilidad distinta. En cualquiera de los casos, a  
medida que se absorbe dióxido de azufre, se consume óxido de  
zinc lo que da lugar a la formación de sulfito de zinc y sul-  
25 fato de zinc, cuyas proporciones relativas dependen del po-

tencial de oxidación de la corriente gaseosa. La relación de sulfito de zinc a sulfato de zinc tiene muy poca importancia, si es que la tiene, en el sentido de que los cristales se separan fácilmente de la solución y, según se ha indicado anteriormente, a pesar de que el sulfato de zinc exige una temperatura algo más elevada para convertirse en óxido de zinc y los óxidos de azufre, esta temperatura es comercialmente práctica, siendo del orden de las temperaturas que se emplean normalmente en la tostación de concentrados de sulfito de zinc.

Refiriéndose ahora al dibujo donse se ilustra un diagrama de flujos para un procedimiento para remover dióxido de azufre de gases residuales según el invento, los gases que contienen dióxido de azufre en concentraciones diluidas, o sea menos de aproximadamente un 2 % en volumen, se ponen en íntimo contacto con el medio absorbente de dióxido de azufre en el depurador 1. Cualquier tipo tradicional de equipo de absorción gaseosa puede emplearse incluyendo torres de pulverización o torres rellenas de piedra desmemizada, coque o diversas formas de gres; puede suponer una ventaja el empleo de una serie de dichas torres a través de las cuales pasan los gases y el medio absorbente.

El medio absorbente de dióxido de azufre puede comprender, al menos inicialmente, una suspensión de óxido de zinc en agua o una solución de sulfato de zinc formada, por ejemplo, acidulando parcialmente una suspensión de óxido de

zinc con ácido sulfúrico. La absorción de dióxido de azufre en este medio da por resultado la formación de sulfito de zinc y, de pendiendo del potencial de oxidación de la corriente gaseosa, se forma también una cantidad sulfato de zinc. Con la absorción continuada del dióxido de azufre, la acidez de esta solución aumenta con una reducción correspondiente en la capacidad para más absorción de dióxido de azufre; el mantener la capacidad de absorción exige mantener el pH de esta solución por encima de aproximadamente 4. Según se ha indicado anteriormente, el pH se mantiene del modo más conveniente al nivel deseado añadiendo óxido de zinc. El óxido de zinc y el sulfato de zinc en solución se cree que forman el llamado sulfato de zinc básico, un compuesto representado por la fórmula  $(\text{ZnO})_x \cdot \text{ZnSO}_4$ , donde X tiene en general un valor de 3. Al seguir la absorción del dióxido de azufre y al continuar añadiendo óxido de zinc, se excede pronto la solubilidad del sulfito de zinc y finalmente aún la del sulfato de zinc más soluble. Entonces se separan fácilmente cristales gruesos compuestos por una mezcla de sulfito de zinc y sulfato de zinc, dejando un líquido sobrenadante que contiene, en solución, sulfato de zinc normal más una cantidad incidental y comparativamente pequeña del sulfito de zinc inherentemente insoluble y también, dependiendo de su historia en el proceso, algo de sulfato de zinc básico en solución y posiblemente algo de óxido de zinc sin reaccionar en suspensión.

El término "solución acuosa de sulfato de zinc", según se emplea en la presente memoria y en las reivindicaciones, tiene por finalidad comprender la composición del líquido sobrenadante indicado anteriormente.

5 El funcionamiento del proceso es en cierto modo independiente de la concentración de zinc en la solución acuosa de sulfato de zinc en el sentido de que el dióxido de azufre se absorbe en cierto grado aún en soluciones diluidas. La reducción del dióxido de azufre en los gases efluentes a niveles no contaminantes exigiría normalmente un volumen de solución diluida mayor que en el caso de una solución más concentrada. Por lo tanto, para conseguir la operación más eficaz, es preferible emplear una concentración superior a aproximadamente un 2 % en peso de zinc en solución.

10

15 La absorción de dióxido de zinc, según se relaciona con la concentración de dióxido de azufre en los gases efluentes se ve afectada también por la temperatura en el sentido de que la temperatura más elevada da por resultado una reducción en la absorción. Son preferibles las temperaturas de la solución a temperatura normal del ambiente o ligeramente superior; no obstante, también son totalmente satisfactorias las temperaturas que llegan a alcanzar 60°C ó aún 70°C resultantes del contacto de gas templado con la solución.

20

25 La solución que sale del depurador se puede reticular, o si no han comenzado a aparecer cristales, se puede

**POOR  
QUALITY**

pasar a un decantador o dos donde se efectúa la separación de los cristales mezclados de sulfito y sulfato de zinc. Se han empleado diversos equipos de equipo de separación líquido-sólido incluyendo espesadores, centrifugadoras y filtros. Los sólidos de sulfito de zinc y sulfato de zinc se pasan entonces al calcinador tres donde se calientan a una temperatura suficiente para efectuar la descomposición en óxido de zinc y los óxidos de azufre. Se pueden utilizar diversos tipos de equipo comunmente empleados en industrias metalurgicas para postar concentrados de sulfuros. De hecho, el producto de sulfito y sulfato de zinc puede incorporarse en el concentrado de sulfuro de zinc alimentado a una operación de postación. La corriente gaseosa de óxido de azufre que sale del calcinador 3 puede pasarse entonces a una planta de contacto para la fabricación de ácido sulfúrico. El tanque de compensación 4 está previsto para la preparación y ajuste de la solución de sulfato de zinc según se indica en el dibujo.

En ciertos casos, la producción de sulfato de zinc o hidrato del mismo, como producto comercial, puede ser conveniente. En tales casos, parte de la solución o toda la solución puede extraerse del depurador y someterse independientemente a la elaboración adicional; la concentración de sulfato de zinc en la solución puede dejarse convenientemente que se aproxime a la saturación con lo que se tiene que eliminar menos agua en la deshidratación.

N O T A  
=====

5            Descrita suficientemente la naturaleza del invento,  
así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacer-  
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas son  
susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte-  
ren su principio fundamental. También se hace constar que el  
invento corresponde a una solitud de patente presentada en  
Norteamérica con el nº 401.747 de 28 de septiembre de 1.973;  
acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los  
10            Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye  
la esencia del referido invento por lo que se solicita paten-  
te de invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO  
PARA RECUPERAR DIOXIDO DE AZUFRE DE GASES DE DIOXIDO DE AZU-  
FRE DILUIDOS; caracterizándose por lo siguiente:

15            1.- Procedimiento para recuperar dióxido de azufre  
de gases de dióxido de azufre diluidos, caracterizado porque  
comprende:

a) poner en contacto dichos gases con una solución  
acuosa de sulfato de zinc;

20            b) absorber dióxido de azufre de dichos gases en  
dicha solución acuosa de sulfato de zinc; y

c) remover al menos una parte de los productos de  
absorción de dicha solución acuosa de sulfato de zinc.

25            2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque la concentración de zinc en la solución acuosa

de sulfato de zinc, y el pH de la misma, se mantiene a niveles suficientes para producir un precipitado de sulfato de zinc y sulfato de zinc.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la concentración de zinc en la solución acuosa de sulfato de zinc se mantiene por encima de aproximadamente un 2 % en peso.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el pH de la solución acuosa de sulfato de zinc se mantiene aproximadamente por encima de 4.

5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el pH de la solución de sulfato de zinc acuosa se mantiene añadiendo óxido de zinc.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la temperatura de la solución de sulfato de zinc acuosa se mantiene entre la temperatura normal del ambiente y aproximadamente 70°C.

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el precipitado de sulfato de zinc y sulfato de zinc se remueve y se calienta a una temperatura suficiente para efectuar la descomposición del mismo en óxido de zinc y óxido de azufre.

25 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la solución de sulfato de zinc acuosa, después de separar el precipitado de sulfato de zinc y sulfato de zinc, se devuelve para ponerse en contacto con gases adi-

cionales diluidos de dióxido de azufre.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque por lo menos una parte de la solución acuosa del sulfato de zinc se separa después de ponerse en contacto con los gases de dióxido de azufre diluidos para la producción de sulfato de zinc comercial o un hidrato del mismo.

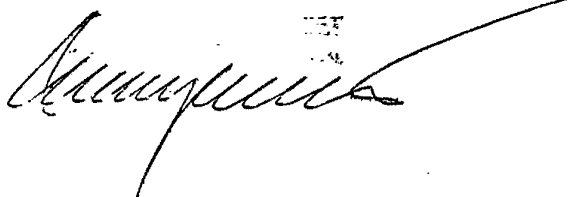
10.- Procedimiento para recuperar dióxido de azufre de gases de dióxido de azufre diluidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, y dibujo adjunto.

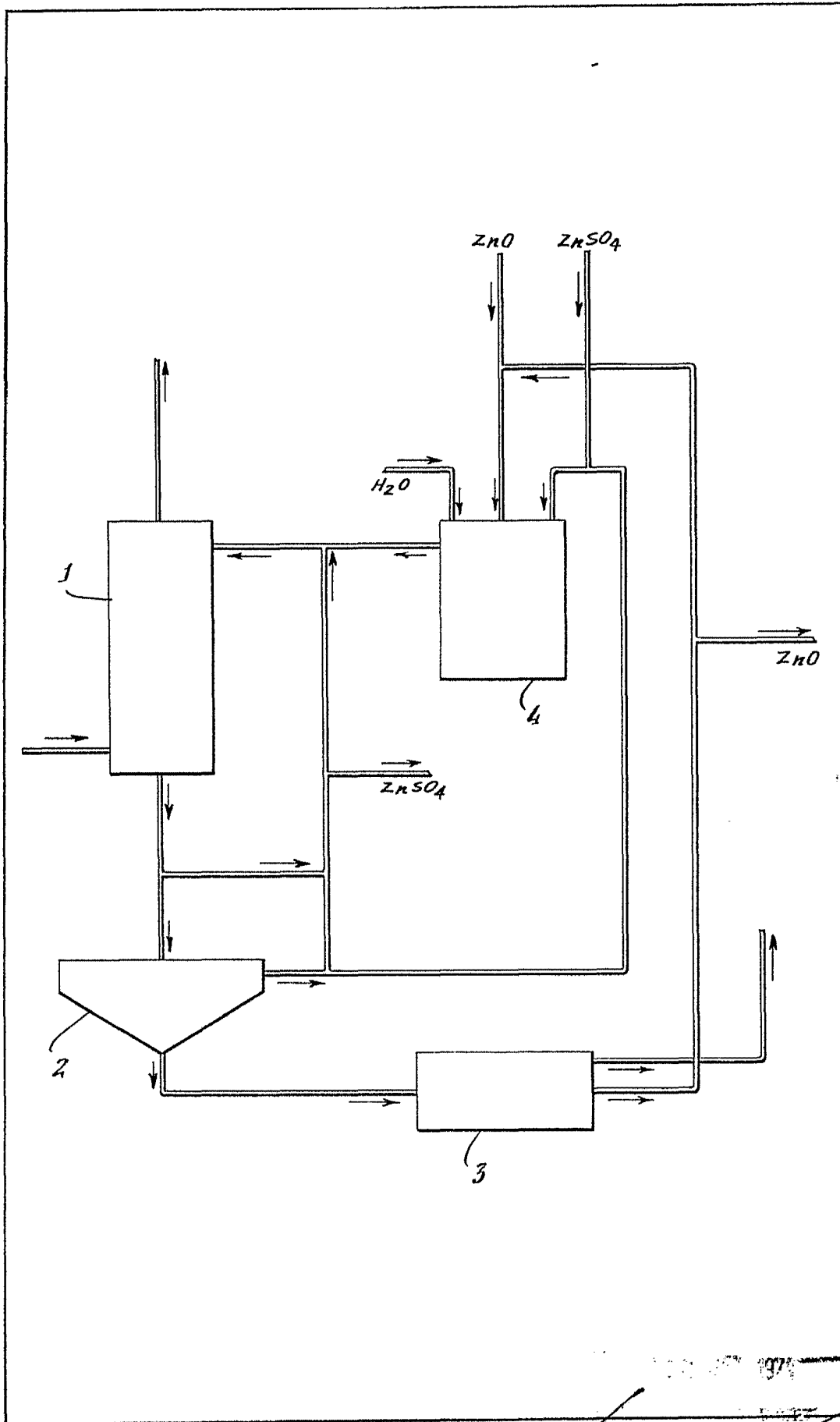
10 Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 SET. 1974

THE NEW JERSEY ZINC COMPANY.

A large, stylized handwritten signature in dark ink, likely belonging to a representative of The New Jersey Zinc Company, is written over the typed name of the company.



111

1974

*Handwritten signature*