

43138 2 1976

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
de una Patente de Invención a nombre de:
HEINRICH KOPPERS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNK
TER HAFTUNG, de nacionalidad alemana, do-
miciliada en 43 Essen, Moltkestrasse 29,
(Alemania); por : "PROCEDIMIENTO PARA LA
ELIMINACION DE AGUAS RESIDUALES".

Int. Cl. C.02C // C.10 B

El invento se refiere a un procedimiento para la eli-
minación de aguas residuales, que se producen en la desulfuri-
zación de gas de hornos de coque, mediante una solución deter-
gente que contiene transmisores orgánicos de oxígeno.

5 Para la desulfurización del gas de hornos de coque,
es decir en primer lugar la eliminación de ácido sulfhídrico,
han dado en la práctica excelentes resultados los procedimien-
tos de lavado que trabajan con soluciones detergentes alcali-
nas o amoniacales que contienen transmisores orgánicos de oxí-
10 geno.

Como transmisores orgánicos de oxígeno se emplean
al efecto sobre todo quinonas o compuestos de caracter quinoi-
dal, como por ejemplo hidroquinona, naftoquinona, antraquinona



así como sus ácidos sulfónicos, pero también otros compuestos orgánicos con un adecuado potencial redoxidante. El procedimiento se realiza de modo que del gas de hornos de coque se deslava primero en un aparato lavador de tipo apropiado el ácido sulfhídrico por medio de la solución detergente que contiene al transmisor orgánico de oxígeno. La regeneración de la solución detergente cargada de ácido sulfhídrico se realiza luego en aparatos llamados oxidadores, donde el oxígeno del aire por medio del transmisor de oxígeno contenido en la solución detergente descompone por oxidación el ácido sulfhídrico en azufre y agua. El azufre se elimina después de la solución detergente por flotación y la solución detergente regenerada se introduce de nuevo en circulación en el aparato lavador.

Pero en el proceso de lavado que se acaba de describir además del ácido sulfhídrico es deslavado también el ácido cianhídrico contenido en el gas de hornos de coque y que en los oxidadores se transforma con el azufre elemental en rodanidas. Además en la oxidación del ácido sulfhídrico en azufre sobrevienen reacciones secundarias que dan lugar a sulfatos, tiosulfatos y otros compuestos de azufre. Los mencionados compuestos se acumulan en el transcurso del tiempo en la solución detergente conducida en circulación, con lo que se aminora el efecto del lavado.

Al objeto de evitar esta acumulación es necesario expulsar en determinados intervalos de tiempo una pequeña parte de la solución detergente conducida en circulación y sustituirla por solución detergente fresca. Pero esta solución detergente expulsada no se puede introducir inmediatamente como agua resi-



dual en el desagüe, porque debido a las sustancias contenidas en ella este agua residual es fuertemente tóxica y consumidora de oxígeno, de modo que primero hace falta una elaboración técnicamente difícil y muy dispendiosa antes de que ella puede ser
5 vertida en el desagüe.

Partiendo de este conocimiento el invento tiene el objeto de crear un procedimiento nuevo para la eliminación de semejantes aguas residuales, en el que se evita por completo la salida al desagüe. De acuerdo con el invento se consigue esto
10 por medio de un procedimiento que se caracteriza por la combinación de las medidas siguientes:

- a) Del agua residual a eliminar se evaporan primero del 30 al 70% del agua contenida en la misma,
- b) El agua residual concentrada de este modo se introduce en
15 una cámara de combustión y se descompone allí con adición simultánea de aire en una atmósfera reductora que se crea por la combustión de gas de horno de coque y de los vahos amoniacales, obtenidos en el tratamiento del gas de horno de coque, con alimentación de oxígeno insuficiente.
- c) El gas pobre obtenido por la descomposición del agua residual,
20 después de haberse aprovechado su calor palpable para la generación de vapor y la concentración de más agua residual, junto con los vahos producidos en la concentración del agua residual (escalón a) se añade al gas de hornos de coque delante de los refrigeradores previos, y
25
- d) El azufre obtenido por la descomposición del agua residual y el enfriamiento subsiguiente del gas pobre, se separa del gas pobre y se retira del procedimiento.



En el presente procedimiento se descompone por lo tanto el agua residual expulsada en una atmósfera reductora, con lo que los compuestos de azufre contenidos en ella se transforman esencialmente en ácido sulfhídrico y dióxido sulfúrico. El gas pobre así producido se enfría con aprovechamiento de su calor, con lo que se obtiene azufre elemental que se separa del gas pobre y se retira del procedimiento. A continuación el gas pobre junto con los vahos producidos por la concentración del agua residual se añade al gas de los hornos de coque delante de los refrigeradores previos, de modo que participa después en todo el tratamiento del gas de hornos de coque. Puesto que en el procedimiento de acuerdo con el invento se descomponen al mismo tiempo también los vahos amoniacales producidos en el tratamiento del gas de hornos de coque, resulta como otra ventaja más la supresión de una instalación adicional para la combustión del amoniaco, que de otro modo sería indispensable para la destrucción, hoy en día generalmente practicada, del amoniaco contenido en el gas de hornos de coque.

A continuación se explicará el procedimiento de acuerdo con el invento de un modo más detallado con ayuda del esquema representado en el dibujo.

El agua residual salida de la instalación de desulfurización entra a través de la conducción 1 en el espesador 2, que tiene la forma de una columna provista de elementos interiores. El agua residual se introduce desde arriba y fluye hacia abajo sobre los elementos interiores. El agua residual que sale del fondo del espesador 2 es bombeada por la bomba 3 y las conducciones 4 y 6 en circulación entre el espesador 2 y el calen-



tador 5. Antes de su reentrada en el espesador 2 el agua residual calentada es destensada por medio de la válvula de distensión 7, con lo que se evapora una parte del agua. Los vahos producidos por la evaporación se extraen del espesador 2 arriba por la conducción 8. Tan pronto como el agua residual que circula
5 entre el espesador y el calentador ha perdido de un 30 al 70% de su contenido primitivo de agua, puede ser inyectada continuamente a través de las conducciones 9 o 9a en la cámara de combustión 10. El quemador 11 perteneciente a la cámara de combustión 10 tiene las conducciones de alimentación 12 para el aire de combustión (aire primario), 13 para los vahos amoniacales y 14 para el gas de hornos de coque. De la conducción de alimentación 12 se derivan además las conducciones 12a y 12b, por las que cantidades adicionales de aire (aire secundario) pueden introducirse en la cámara de combustión 10. El aire que fluye por
10 las conducciones 12, 12a y 12b puede ser por ejemplo aire de descarga que se produce en los oxidadores en la regeneración de la solución de lavado cargada. La atmósfera reductora en la cámara de combustión 10 se produce porque en el quemador 11 el
15 gas de hornos de coque y los vahos amoniacales obtenidos en el tratamiento del gas de hornos de coque se queman con escasez de aire, es decir con deficiencia de oxígeno. El calor palpable del gas producido de esta manera es suficiente para descomponer en la cámara de combustión 10 el agua residual espesada introducida por las conducciones 9 y 9a con adición simultánea de
20 aire a través de las conducciones 12a y 12b. El gas pobre así producido se extrae de la cámara de combustión a través de la conducción 15 y entra para su enfriamiento en la caldera de
25



refrigeración 16. Esta se comunica a través del sistema de conducciones 17 con el tambor de vapor 18 en el que se encuentra el calentador 5. El agua necesaria para la alimentación de la caldera es conducida al sistema a través de la conducción 19.

5 Mediante esta disposición se consigue aprovechar el calor palpable del gas pobre para el espesamiento del agua residual y al mismo tiempo para la generación de vapor. El vapor saturado así producido puede ser extraído del tambor de vapor 18 a través de la conducción 23 y conducido a su empleo ulterior. El

10 azufre obtenido en la caldera de refrigeración 16 por el enfriamiento del gas pobre se descarga a través de la conducción 20. Este azufre pasa a través del pote de inmersión 21 y la conducción 22 al pozo de azufre de la instalación de desulfurización no representada. El gas pobre enfriado y desulfurizado abandona

15 la caldera de refrigeración 16 a través de la conducción 24. En esta conducción desemboca la conducción 8, por la que se añaden los vahos producidos en el espesador 2 por el espesamiento del agua residual. La mezcla del gas pobre enfriado y de los vahos se añade después al gas de hornos de coque delante de los

20 refrigeradores previos que tampoco están representados. El lodo resultante se descarga de la caldera de refrigeración 16 a través de la tubería 25.

Los datos técnicos indicados en el ejemplo del procedimiento que se insertan a continuación proceden de una instalación en la que se trata de eliminar el agua residual obtenida en la desulfurización de 80 000 Nm³/h de gas de horno de coque siguiendo el procedimiento llamado Perox. Al efecto se aportan o se descargan respectivamente a través de las distintas conduc-

25



ciones los volúmenes siguientes:

- 5 a) por la conducción 1: $1,1 \text{ m}^3/\text{h}$ de agua residual a 25°C aproximadamente
conteniendo : NH_3 libre aproximadamente 17,0 g/l
 CO_2 " 15,4 g/l
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ " 20,9 g/l
 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ " 136,3 g/l
 NH_4CNS " 190,8 g/l
- 10 b) por las conducciones 9 y 9a : $0,78 \text{ m}^3/\text{h}$ agua residual espesada, 100°C aproximadamente
conteniendo : NH_3 libre aproximadamente 14,4 g/l
 CO_2 " 13,0 g/l
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ " 29,5 g/l
 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ " 192,4 g/l
 NH_4CNS " 269,4 g/l
- 15 c) por la conducción 14: $617 \text{ Nm}^3/\text{h}$ gas de horno de coque, a 40°C
 $H_u = 4\,500 \text{ kcal/Nm}^3$
- d) por la conducción 13: $968,6 \text{ kg/h}$ NH_3 -vapos, a 100°C
- e) por la conducción 12: $3\,664 \text{ Nm}^3/\text{h}$ aire primario, a 40°C
- f) por las conducciones 12a y 12b : $231 \text{ Nm}^3/\text{h}$ aire secundario, a 40°C
- g) por la conducción 15: $4\,822 \text{ Nm}^3/\text{h}$ gas pobre, a 940°C aproximadamente
 $1\,457 \text{ kg/h}$ vapor de agua, a 940°C
- 20 h) por la conducción 24: $4\,775 \text{ Nm}^3/\text{h}$ gas pobre a 160°C aproximadamente
 $H_u = 500 \text{ kcal/Nm}^3$ aproximadamente
conteniendo : $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ aproximadamente 1,3% en volumen
 NH_3 " 0,2% "
 CO_2 " 6,9% "
 CO " 3,9% "
 H_2 " 14,6% "
- 25



CH₄ aproximadamente < 0,01% en volumen
N₂ " 73,1% "
vapor de agua : 1 778 kg/h " a 160°C

- i) por la conducción 20: aproximadamente 85 kg/h azufre
- 5 k) por la conducción 23: 2,8 t/h vapor saturado a 3,5 atm de sobrepresión
- l) por la conducción 19: 3,1 t/h agua de alimentación de la caldera, 104°C
- m) por la conducción 25: 0,3 t/h lodo residual a 147°C.

Con el procedimiento de acuerdo con el invento es posible por lo tanto eliminar el agua residual que se produce en una instalación llamada Perox sin que haya que expulsar agua residual al desagüe. Con esto se resuelve en forma satisfactoria un gran problema que hasta ahora se presentaba en el empleo de estas instalaciones.

El procedimiento de acuerdo con el invento se distingue además porque con él se pueden eliminar también al mismo tiempo los vahos de NH₃ que se producen en el tratamiento del gas de hornos de coque, de modo que se puede prescindir de la construcción de una instalación adicional para la combustión del amoniaco. Debido a esto por el empleo del procedimiento de acuerdo con el invento resulta con referencia al conjunto de la instalación para el tratamiento del gas de hornos de coque solamente un aumento insignificante de los gastos de inversión, puesto que los gastos adicionales que se originan por la instalación para la eliminación del agua residual, pueden compensarse casi por completo por la supresión de la instalación para la combustión del amoniaco. Debido a que en el procedimiento de acuerdo con el invento los vahos de NH₃ no se queman, sino que descompuestos en forma de gas pobre se añaden de nuevo al gas de hornos



de coque, en este caso, al contrario de lo que ocurre en la combustión del amoniaco, tampoco se producen óxidos azoicos que dan lugar a una contaminación indeseable de la atmósfera.

Por cierto, debido a la adición del gas pobre producido en el procedimiento de acuerdo con el invento el gas de hornos de coque, resultan en el tratamiento del gas volúmenes mayores en aproximadamente un 6%, pero el aumento de gastos que esto implica es sumamente pequeño.

-- N O T A --

10 Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1. Procedimiento para la eliminación de aguas residuales, que se producen en la desulfurización de gas de hornos de coque, mediante una solución detergente que contiene transmisores orgánicos de oxígeno, caracterizado por la combinación de las medidas siguientes: del agua residual a eliminar se evapora primero del 30 al 70% del agua contenida en la misma; el agua residual espesada de esta manera se introduce en una cámara de combustión y se descompone allí con adición simultánea de aire en una atmósfera reductora que se crea por la combustión de gas de hornos de coque así como de los vahos amoniacaes producidos por el tratamiento del gas de hornos de coque con alimentación escasa de oxígeno; el gas pobre que se produce por la descomposición del agua residual, después de haberse aprovechado su calor palpable para la producción de vapor y el espesamiento de más agua residual, junto con los vahos producidos en el espesamiento del agua residual, escalón a, se añade al gas de hornos de coque

25
129



delante de los refrigeradores previos, y el azufre producido por la descomposición del agua residual y la refrigeración subsiguiente del gas pobre, se separa del gas pobre y se extrae del procedimiento.

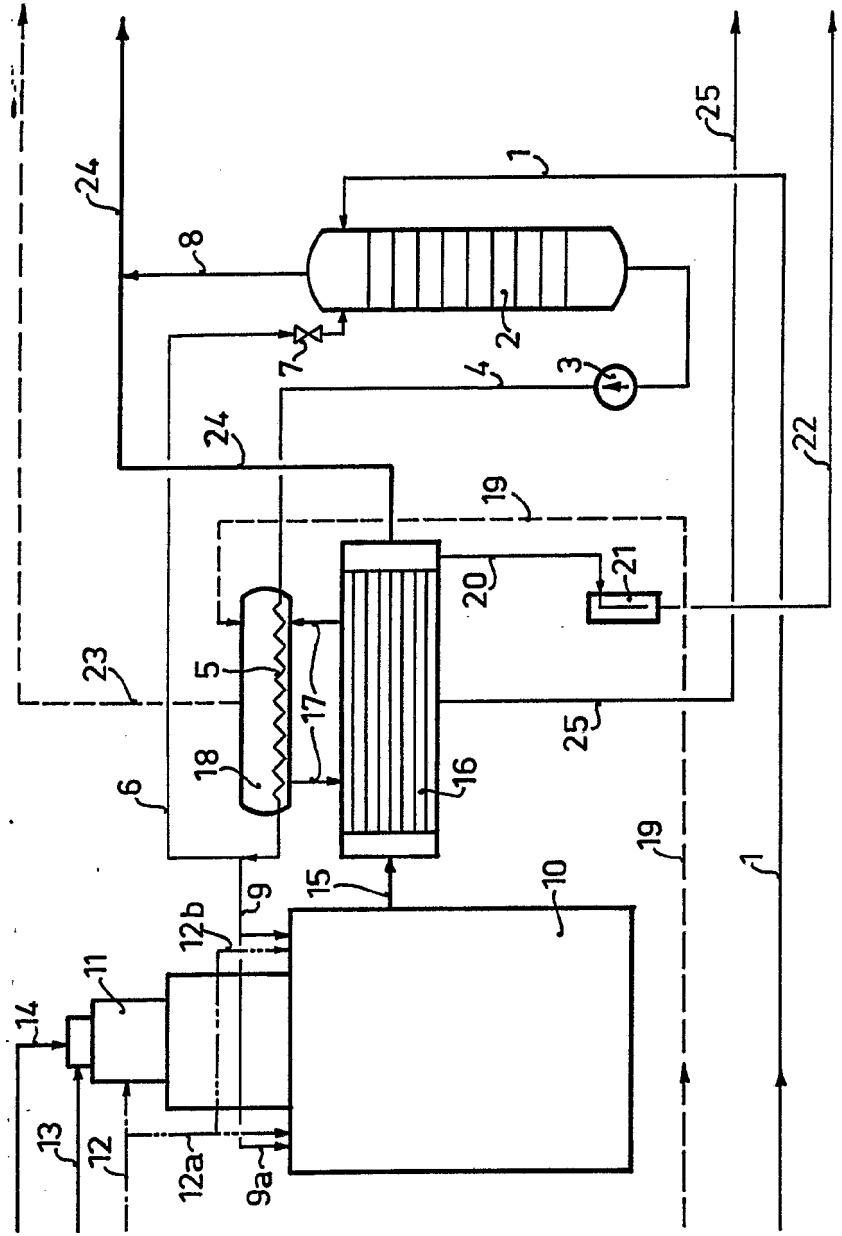
5 2. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el aire de escape producido en los aparatos llamados oxidadores, se introduce en la cámara de combustión.

10 3. Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el enfriamiento del gas pobre se realiza en una caldera de refrigeración, la cual a través de un sistema de tuberías está comunicada con un tambor de vapor en el que se encuentra el calentador para el agua residual a espesar.

4. PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DE AGUAS RESIDUALES.

15 Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara y de sus correspondientes dibujos.

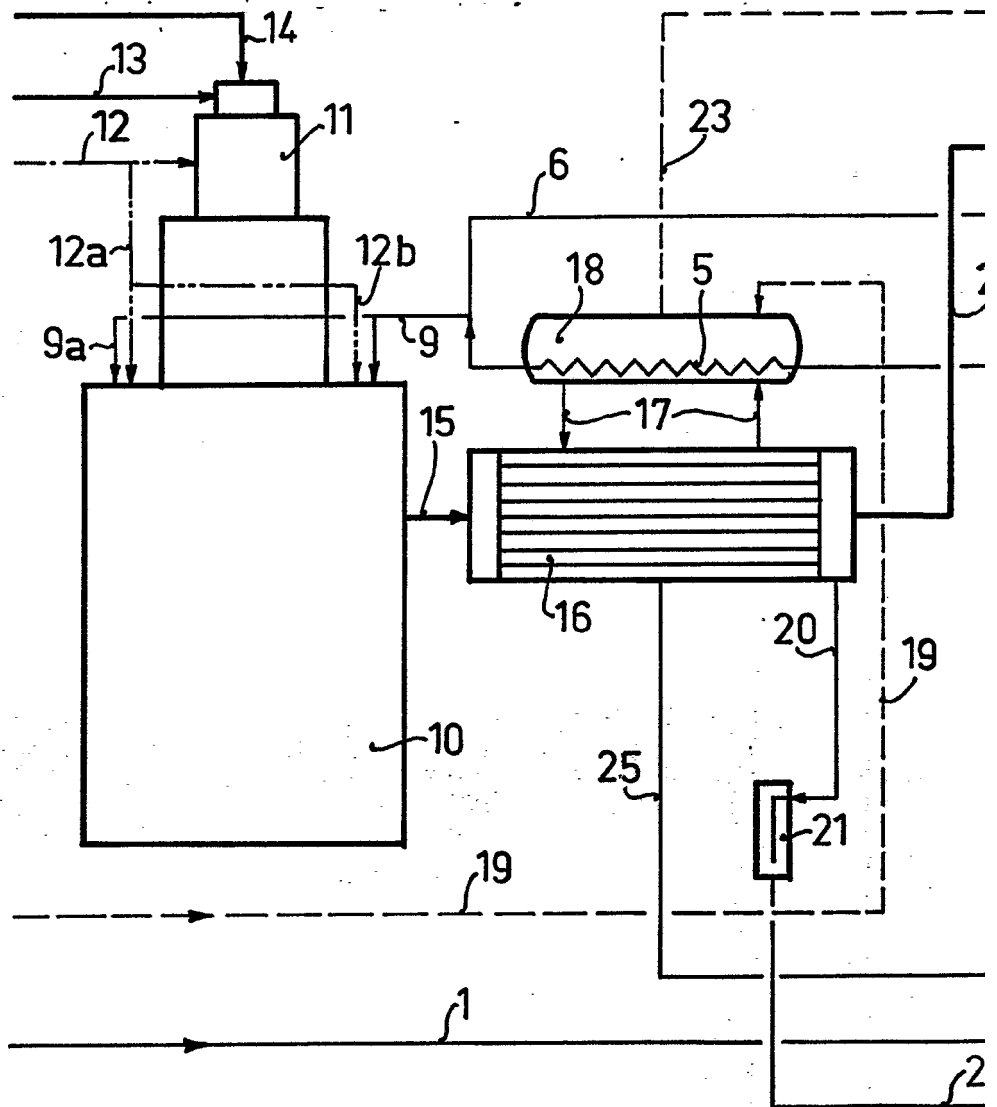
Madrid 25 OCT. 1974



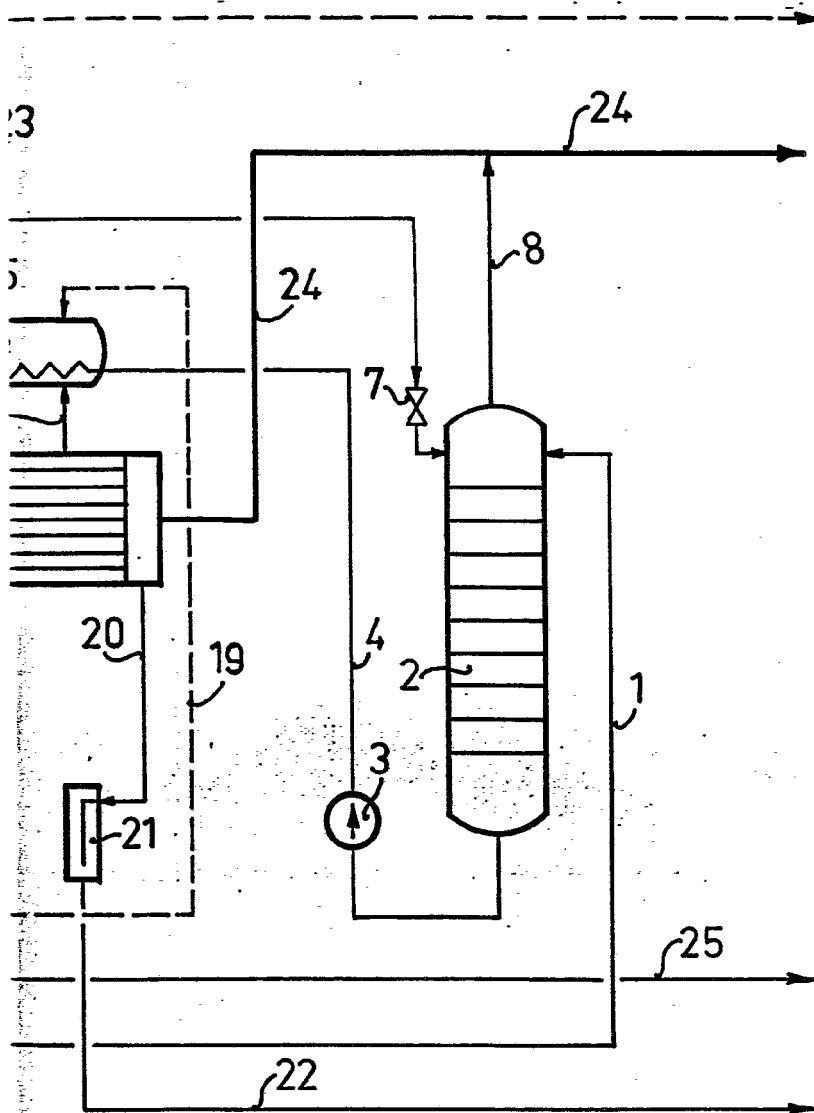
Escala variable

Heinrich 25 Octobre 1974

Handwritten signature



Escala variable



Madrid, 25 Octubre 1974

Juan
Lu