

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	451739	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	22 SET. 1976		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 615.454			32 FECHA 22-Septiembre-1975			33 PAIS EE.UU. de A.		
34 FECHA DE PUBLICIDAD			35 CLASIFICACION INTERNACIONAL BOLD			36 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
37 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR OXIDOS DE AZUFRE DE GASES RESIDUALES INDUSTRIALES.								
38 SOLICITANTE (S) PULLMAN INCORPORATED								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 200 South Michigan Avenue, Chicago, Illinois, EE.UU. de A.								
39 INVENTOR (ES) Bernard G. Mandelik, Walter A. Gronkright.								
40 TITULAR (ES)								
41 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO.								

POOR
QUALITY

La presente invención se refiere a un procedimiento para la separación de óxidos de azufre de gases residuales industriales por depuración en húmedo, según el cual se forma sulfito de calcio y después se oxida a sulfato de calcio para elaboración o desecho.

5 Los óxidos de azufre como el dióxido y el trióxido de azufre son componentes de muchos efluentes comerciales como es el gas efluente procedente de plantas de energía eléctrica de combustión de carbón o de aceite, gases de escape de hornos, gases de fundición, y otras diversas operaciones químicas y del petróleo. En vista del efecto nocivo de los óxidos de azufre en el medio ambiente, se han desarrollado muchos procedimientos para su eliminación de las descargas gaseosas residuales a la atmósfera.

10 Actualmente los procedimientos más comercializados para la limpieza de gases residuales comprenden la depuración de óxidos de azufre del gas residual con sistemas acuosos que comprenden la reacción de cal o piedra caliza con óxidos de azufre en el circuito de circulación del depurador como en procesos de piedra caliza tradicionales o en un circuito de reacción separado en los dobles procesos alcalinos.

20 En estos procesos de elaboración se forman sulfito de calcio y sulfato de calcio como precipitados en una relación que se controla en tal medida por la relación de oxígeno o dióxido de azufre contenido en el gas del humero. Desgraciadamente, estos compuestos se suelen precipitar como un cieno debido a la oclusión de agua en los cristales de sulfito de calcio. Para resolver este problema, los operadores de los depuradores intentan oxidar lo más posible el sulfito de calcio a sulfato generalmente inyectando aire en el líquido del depurador en un tanque de retardo o un oxidador separado interpuesto en el circuito de circulación del líquido del depurador como se describe en la patente Estadounidense Nº. 2. 080. 779 de Lessing. Como variante, se

5

10

15

20

25

30

5 puede colocar un oxidador en la corriente de purga del subproducto del circuito del depurador en aquellos casos en que el sulfito de calcio no sea perjudicial para el funcionamiento del depurador. Cuando, según se ha indicado anteriormente, el nivel de oxígeno en el gas residual es relativamente bajo con respecto a la cantidad de SO_2 presente, la cantidad de sulfito de calcio formada es mayor que la cantidad limitada por el régimen de transferencia de masa que se puede oxidar económicamente - en los sistemas clásicos mencionados. Se producen precipitados de cieno y continua existiendo el problema que supone el desecho de los cienos.

10 Las técnicas desarrolladas recientemente para mejorar el régimen de oxidación se basan en el conocimiento de que un pH bajo acelera la conversión de sulfito de calcio o sulfato de calcio. Esto exige una separación cuidadosa del circuito depurador de la corriente de oxidación, puesto que las reacciones de depuración mejoran con un pH relativamente elevado. A pesar de que los sistemas basados en esta técnica son eficaces en lo que se refiere a la producción secundaria de - yeso para otros usos de fabricación o para desecho, tienen el inconveniente de llevar a cabo la oxidación a un pH bajo con los consiguientes problemas de corrosión, control sensible de las condiciones de operación y elevado costo de un circuito depurador ácido adicional o grandes compras de ácido exigidas para cumplir con las exigencias de trabajar con un pH bajo.

25 Este invento tiene por objeto proporcionar un procedimiento para la eliminación de óxidos de azufre de los gases de desperdicio, que se caracteriza porque el subproducto sulfito de calcio de una operación de depuración en húmedo se puede oxidar económicamente para convertirlo en yeso que se filtra con facilidad para después desecharlo o para otros procesos de elaboración sin necesidad de tener trabajar en condiciones ácidas.

30 Las ventajas de este invento resultarán evidentes a los expertos en la materia por la descripción que sigue.

Según el invento, se proporciona un procedimiento para la oxidación de sulfito de calcio producido a partir de óxidos de azufre de depuración en húmedo a dihidrato de sulfato de calcio llevando a cabo dicha oxidación en un medio acuoso que contiene por lo menos un 3% en peso de sulfato de magnesio. Dicho procedimiento ofrece la ventaja de hacer el cieno del depurador filtrable para uso ulterior o para desecharlo sin necesidad de emplear corrientes ácidas.

Los gases residuales tratados por el procedimiento de este invento son aquellos que se describen en la parte introductoria de esta descripción. Estos gases contienen aproximadamente entre 0,03 y 10 % en peso de azufre predominantemente en forma de dióxido de azufre y suelen contener aproximadamente entre el 50 y el 90 % en peso de nitrógeno y entre aproximadamente 0,1 y 20 % en peso de oxígeno. Cuando el gas se obtiene de quentes de combustión, también pueden haber presentes ciertos sólidos como cenizas volantes y hollín.

El dióxido de azufre se elimina de estos gases residuales depurando con agua que contiene un reactivo que simultáneamente o después de por resultado la producción secundaria de sulfito de calcio así como sulfato de calcio. Esta depuración en húmedo se puede llevar a cabo en diversos tipos de aparatos incluyendo depuradores venturi torres de rectificación de relleno, torres de aspersión y similares pero se lleva a cabo con gran eficacia en un depurador de tipo de aspersión, de etapas múltiples, colocado horizontalmente, del tipo ilustrado en la figura, 1.

El medio de depuración suele comprender una solución o suspensión acuosa espesa que contiene cal o piedra caliza o mezclas de las mismas o reactivos, dióxido de azufre para producir sulfito de calcio y sulfato de calcio. Normalmente, el medio de depuración se hace circular através de un circuito depurador consistente en el depurador, un tanque de retardo o reactor de suspensión acuosa espesa que

proporciona tiempo de permanencia adicional para las reacciones, bomba, y tubería correspondiente. El circuito depurador puede consistir también en varios circuitos de circulación paralelos que sirven como etapas individuales de un depurador de etapas multiples. En este caso, dicho circuito de circulación utilizará normalmente un reactor de suspensión acuosa espesa individual. Las reacciones de depuración en estos tipos de sistemas se pueden acelerar considerablemente por incorporaciones de los sulfatos solubles en el medio de depuración de acuerdo con las enseñanzas de la patente Estadounidense Nº 3,883,639.

El medio de depuración puede ser también carbonato sódico u otros compuestos característicos de los dobles sistemas de depuración alcalinos. En estos sistemas, los sulfitos de metal alcalino con el sulfito de sodio se forman en el circuito depurador. El sulfito de metal alcalino reacciona ulteriormente con cal o piedra caliza para regenerar el medio de depuración con la producción consiguiente de subproducto de sulfito de calcio y yeso.

Según se ha mencionado anteriormente, la relación de sulfito de calcio a sulfato de calcio formado en los procesos que comprenden el empleo de cal o piedra caliza depende grandemente de la relación de oxígeno o dióxido de azufre presente en el gas residual. En los sistemas tradicionales de cal/piedra caliza que funcionan, por ejemplo, con gases de humero de plantas energéticas activadas por carbón, si el contenido de SO_2 del gas de humero residual se encuentra en el orden relativamente bajo de 0,02 % en volumen y el nivel de oxígeno en el gas del humero se encuentra en la región relativamente elevada del 5 % en volumen, prácticamente todo el sulfito de calcio formado en el circuito depurador se oxidará rápidamente todo en el depurador por oxígeno en el gas del humero y se encontrará muy poco sulfito de calcio en los sólidos extraídos del circuito depurador. No obstante, en el caso más típico, se formarán cantidades sensibles de sulfito de calcio cuando la relación -

en volumen de oxígeno a dióxido de azufre presente en el gas residual -
es inferior a aproximadamente 125 a 1,0.

La mayoría de las reacciones entre los compues-
tos de azufre y la cal o piedra caliza tendrán lugar en el primer medio
acuoso del circuito depurador o en un circuito de circulación separado
previsto especialmente para esta reacción como en el procedimiento de -
doble alcali.

En la práctica industrial presente ofrece muy po-
co incentivo al oxidar sulfito de calcio en el circuito depurador en el
cual circula un primer medio acuoso más allá del que se produce por el
oxígeno en el lugar del humero. La oxidación se realiza con mayor econo-
mía en la corriente de desecho de la suspensión acuosa espesa, que en -
adelante se denominará segundo medio acuoso, que se extrae del circuito
depurador. El flujo ulterior en esta corriente será una pequeña fracción
que alcanza hasta aproximadamente el 15 % del flujo total en circulación
del primer medio acuoso.

El segundo medio acuoso contiene, además de agua
sulfito de calcio, sulfato de calcio y algo de carbonato de calcio sin
reaccionar y/o cal. Según el presente invento, el segundo medio acuoso -
contiene también por lo menos aproximadamente un 3 % en peso de sulfato
de magnesio calculado como la sal anhidra. El sulfato de magnesio se pue-
de añadir al proceso del segundo medio acuoso en cualquier punto conve-
niente por delante del oxidador. Como variante, otros compuestos de mag-
nesio como son el óxido, carbonato e hidróxido, que se convierte fácil-
mente en sulfato de magnesio por exposición a la acción de SO_2 y oxígeno
en el gas residual, se pueden añadir al proceso de elaboración. En los
sistemas de cal/piedra caliza el sulfato de magnesio se añade preferible-
mente al primer medio acuoso del circuito depurador donde producirá el
efecto beneficioso adicional de mejorar el comportamiento de los depura-
dores de cal o piedra caliza. En este caso, el segundo medio acuoso es

una pequeña parte del primer medio acuoso que contiene aproximadamente el 5% aproximadamente el 27 % en peso de sulfato de magnesio.

5 El segundo medio acuoso que contiene sulfato de magnesio se pasa entonces a una zona de oxidación para la conversión de por lo menos una parte del sulfito de calcio en dihidrato de sulfato de calcio. El pH del segundo medio acuoso será normalmente de orden de aproximadamente 5 a aproximadamente 8 como resultado de la reacción de la cal y/o piedra caliza con compuestos de azufre. A pesar de que la oxidación de CaSO_3 no exige mantener esta gama de pH, no se obtiene ventaja alguna adicional operando a una gama menor y la adición de ácidos es -
10 indeseable desde el punto de vista de corrosión y gasto adicional y costos de explotación.

La zona de oxidación es un aparato mezclador de gas-líquido de tipo conocido por los expertos en la materia y puede ser
15 una torre con bandejas de mezcla internas o un recipiente o torre equipados con burbujeadores o dispositivos pulverizadores. Se utiliza aire preferiblemente como agente oxidante y se abastece a la zona de oxidación a una presión por encima de la presión atmosférica y con una presión parcial del oxígeno de aproximadamente 0,14 a 7,03 Kg/cm^2 . Con mayor preferencia se abastecerá el aire a una presión del orden de aproximadamente 0,7 Kg/cm^2 a aproximadamente 7,03 Kg/cm^2 y ninguna velocidad superficial dentro de la zona de oxidación del orden de aproximadamente 30 mm por segundo a aproximadamente 305 mm por segundo.

25 Como el par de iones de sulfato de magnesio - MgSO_4 contenido en el medio acuoso de la corriente que se ha de oxidar reacciona con sulfito de calcio para formar dihidrato de sulfato de calcio y el par de iones solubles MgSO_3 , la resistencia a la transferencia masiva causada por la lenta disolución de CaSO_3 deja de ser el factor limitante en la oxidación de CaSO_3 . El régimen de oxidación está
30 ahora gobernado por el régimen de adición de oxígeno que, a su vez, está

en función a la presión parcial del oxígeno. El $MgSO_3$ formado por disolución de sulfito de calcio se vuelve a oxidar simultáneamente al par
ce iones neutros $MgSO_4$ y permanece disuelto en el medio acuoso.

5 La suspensión acuosa espesa procedente de la zona de oxidación pasará normalmente a una clarificadora o sedimentadora donde el rebosa se recicla al circuito depurador y la suspensión acuosa espesada, ahora enriquecida con yeso se bombea a una zona de filtración para la separación de los sólidos.

10 Este invento se ilustra con mayor claridad en la figura 1 que representa esquemáticamente una modalidad de preferencia - del mismo.

15 Refiriendonos ahora a la figura 1, un gas residual al industrial 1 que contenía 0,03 % en volumen de dióxido de azufre y 5% en volumen de oxígeno se pasó a un depurador de etapas múltiples, horizontal, del tipo de aspersor 2, y el gas depurado 3 salió del depurador para pasar a una chimenea de escape. Un primer medio acuoso que - tenía un pH de 5,6 y que comprendía carbonato de calcio, sulfito de calcio, sulfato de calcio y un 9% en peso de sulfato de magnesio se hizo circular a través del circuito depurador por el reactor de suspensión acuosa espesa 4, la bomba 5, la conducción 6, aspersoras 7, bombas etapas 8 y conducción de retorno 9. El carbonato cálcico en forma de piedra caliza en cantidad suficiente para las reacciones de azufre se añadió por la conducción 10 al reactor de suspensión acuosa espesa 4 junto con suficiente sulfato de magnesio necesario para compensar la pérdida normalmente ligera de sulfato de magnesio del proceso de elaboración. - La concentración de carbonato cálcico así como el pH del medio acuoso será en la 9 conducción menor que en la conducción 6 debido a las reacciones de la piedra caliza y el dióxido de azufre en el gas residual. La concentración de sulfato de magnesio será relativamente constante puesto que no se consume en las reacciones de depuración.

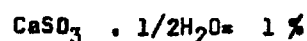
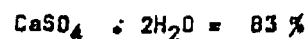
20

25

30

Una pequeña parte del primer medio acuoso se extrae del reactor de suspensión acuosa espesa 4 a través de la conducción 11 como segundo medio acuoso y se hace pasar a la zona de oxidación 13. Esta corriente contiene el 6,5 % en peso de sulfito de calcio, 1,5 % en peso de sulfato de calcio, 2% en peso de carbonato de calcio y 9 % en peso de sulfato de magnesio disuelto. Los compuestos de calcio están, en su mayor parte, en estado sólido.

La zona de oxidación 12 es una torre vertical - sin relleno interno ni bandejas y está equipada con medios para la adición de aire a una presión de 5,27 KG/cm² del compresor 13. El aire empobrecido de oxígeno se saca de la torre y se ventila, 14, al depurador 2. El segundo medio acuoso que sale de la zona de oxidación 12 contiene solamente cantidades mínimas de sulfito de calcio, el 10 % en peso de dihidrato de sulfato de calcio, 2 % en peso de carbonato de calcio y 9 % en peso de sulfato de magnesio disuelto y se pasa 15, al espesador de la suspensión acuosa 15. El total de sólidos en la corriente oxidada es ahora del 12 % en peso que es superior a la corriente sin oxidar debido al mayor contenido de oxígeno y el Ag de hidratación en los cristales del yeso. La suspensión acuosa espesada que contiene el 40 % en peso de sólidos se extrae de la parte inferior del espesador 16 y se pasa a un filtro de tambor rotatorio para la separación de los sólidos que consisten predominantemente en yeso. El filtrado 20 procedente del filtro de tambor y el sobrenadante 21 procedente del espesador, conteniendo ambos sulfato de magnesio disuelto y algo de compuestos de calcio disueltos - se reciclan al circuito depurador para uso ulterior. El subproducto de sólidos del proceso de elaboración tiene la composición siguiente



EJEMPLO

Se simuló el tratamiento en oxidador de cieno pro-
cedente de un sistema de depuración en húmedo de SO_2 a base de piedra -
caliza añadiendo piedra caliza y ácido sulfuroso a un recipiente de 5 -
5 litros con agitación a un régimen uniforme equivalente a una carga comer-
cial de 3 SCFM de SO_2 por 3.785 litros de suspensión acuosa de reacción
Se burbujó aire através de la suspensión acuosa de reacción que conte-
nía $CaSO_3$, $CaSO_4$ y $CaCO_3$ a un régimen equivalente a 80 SCFM por 3.785
litros de suspensión acuosa de reacción. Se añadieron soluciones de sul-
10 fato de magnesio de concentración variable a la suspensión acuosa de -
reacción en condiciones uniformes y a un régimen fijo con el fin de con-
trolar el total de sólidos en suspensión en el sistema a un valor arbi-
trario del 10 % .

La oxidación neta de $CaSO_3$ se determinó midiendo -
15 el azufre del sulfato, el contenido de azufre total de los sólidos del
producto y corrigiendo la cantidad de sulfato con la que contribuía el
sulfato de magnesio añadido. La oxidación neta expresada como porcente-
je en peso de azufre del sulfato con respecto al azufre total en los só-
lidos del producto se obtiene para 4 niveles de concentración de sulfa-
20 to de magnesio que se indican en la tabla la continuación. Estos resul-
tados se exponen gráficamente en la figura 2. Los resultados demuestran
que la oxidación de $CaSO_3$ en un cieno de reacción simulada de piedra ca-
liza mejora por adición del sulfato de magnesio.

TABLA 1

<u>MgSO₄ en</u> <u>la suspensión acuosa</u> <u>de reacción</u> <u>(Porcentaje en peso)</u>	<u>Oxidación total</u> <u>(Porcentaje en peso)</u>	<u>Oxidación neta</u> <u>(Porcentaje en peso)</u>
0,4	17,8	16,7
3,1	26,4	21,6
6,8	41,4	34,8
8,8	83,3	44,2

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse - constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para separar óxidos de azufre de gases residuales industriales, por contacto del gas residual con un primer medio acuoso y precipitación de sulfito de calcio como subproducto, caracterizado porque comprende oxidar al menos parte del sulfito de calcio - precipitado a sulfato de calcio con un gas que contiene oxígeno en un segundo medio acuoso que contiene por lo menos 3 % en peso de sulfato - de magnesio.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer medio acuoso contiene hidróxido de calcio o carbonato de calcio o mezclas de los mismos.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el pH del segundo medio acuoso es el orden de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 8,0.

15 4. Procedimiento según la reivindicación, 1, caracterizado porque la oxidación de dicha parte por lo menos de sulfito de calcio precipitado se lleva a cabo a una presión parcial del oxígeno de aproximadamente 0,14 Kg/cm² a aproximadamente 7,03 Kg/cm².

20 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el gas que contiene oxígeno es aire que se hace pasar através del segundo medio acuoso a una velocidad superficial del orden de aproximadamente 30 mm por segundo aproximadamente a 305 mm por segundo y a una presión del orden de aproximadamente 8,70 a aproximadamente 7,03 Kg/cm².

25 6. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el segundo medio acuoso es una pequeña parte del primer medio acuoso.

7. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el segundo medio acuoso contiene una pequeña parte del primer medio acuoso.

30 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracteriza

do porque el oxígeno y el dióxido de azufre están presentes en el gas residual industrial con una relación de volumen de la concentración de gases de 125 a 1,0.

5 9. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizada porque el segundo medio acuoso contiene sulfato de magnesio en una concentración de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 27 % en peso.

10 10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa la oxidación de al menos parte del sulfito de calcio precipitado a sulfato de calcio con aire a una presión del orden de aproximadamente 0,70 a aproximadamente 7,03 Kg/cm² y en una pequeña parte de dicho medio acuoso que contiene sulfato de magnesio en una concentración del orden de aproximadamente el 5% en peso a aproximadamente el 27 % en peso.

15 11. Procedimiento para separar óxidos de azufre de gases residuales industriales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 SET. 1976

PULLMAN INCORPORATED

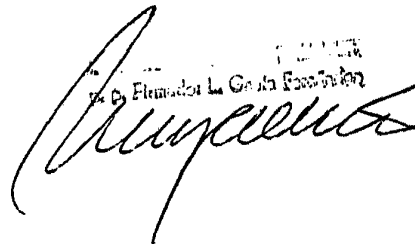
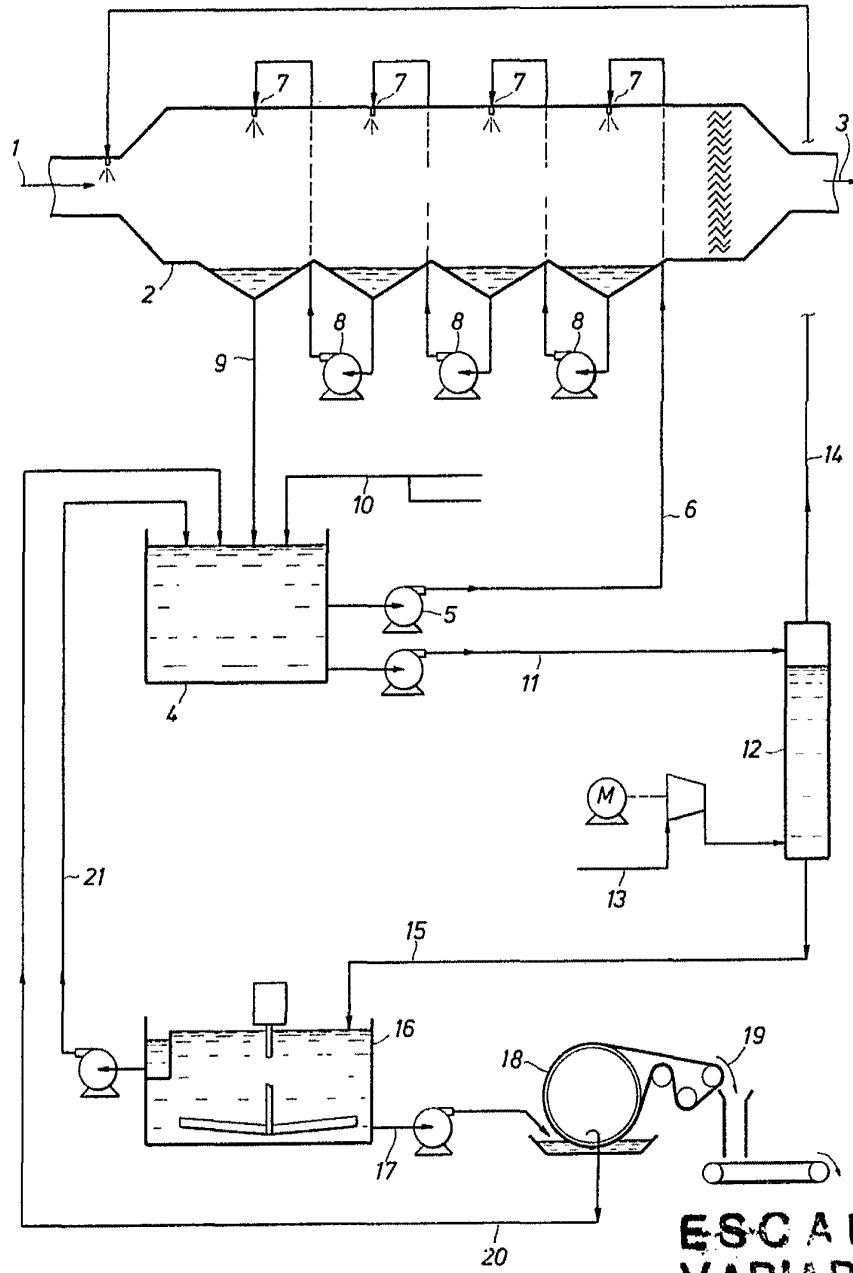
20

F. J. M. J. M.
El Encargado de la Gestión Económica

FIG. 1



**ESCALA
VARIABLE**

22 SET. 1976

Madrid
S. PULPANA S. CO. INCORPORATED
S. PULPANA S. CO. INCORPORATED

[Handwritten signature]

