

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

20 ENE. 1978

Registro de acuerdo con los datos que figuran en el formulario de solicitud y según el contenido de la Memoria adjunta.



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

A1 472724 790216 BOLD 53134

(11) NUMERO	472.724	(10) A1
(22) FECHA DE PRESENTACION	21-8-1978	

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
826.962	22-8-1977	EE.UU.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	BOLD	

(54) TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR DIOXIDO DE AZUFRE Y OXIDOS DE NITROGENO DE GASES"

(71) SOLICITANTE (S)
PITTSBURGH ENVIRONMENTAL AND ENERGY SYSTEMS INCORPORATED (File 78469)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
67 Old Clairton Road, Pleasant Hills, Pensilvania 15236, EE.UU.

(72) INVENTOR (ES)
Hubert LLOYD Barnes y Edward Shapiro

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-69.764)

jga

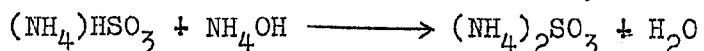
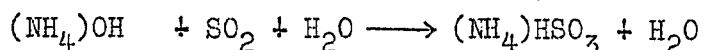
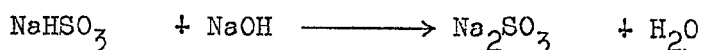
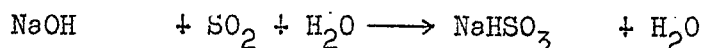
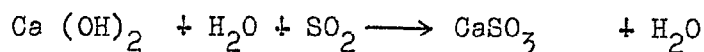
La presente invención se refiere a un procedimiento de baja energía para separar óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno de otros gases, tales como gases de chimenea, en el que se usa sulfuro de hierro como agente principal para separar dichos óxidos. Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento en el que se usa sulfuro ferroso para separar óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno de gases residuales, en condiciones cuidadosamente controladas, de modo que se evite la formación ocasional de azufre elemental en favor de la formación de sulfuros de hierro ricos en azufre, tales como disulfuro de hierro, que pueden regenerarse a sulfuro ferroso y emplearse posteriormente para eliminación adicional de SO_2-NO_x , con un gasto de energía significativamente menor que el que se requiere para una regeneración similar a partir de azufre elemental y óxido de hierro.

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

Las emisiones de dióxido de azufre y/u óxidos de nitrógeno y los productos de su conversión atmosférica son riesgos importantes para la salud, el bienestar y la seguridad humanas. Su presencia se asocia a unas 25.000 muertes estimadas por año, a un daño prolongado al tracto respiratorio superior y los pulmones, y la agravación de enfermedades respiratorias crónicas. Otros efectos perjudiciales de la contaminación por óxidos de azufre en la salud y la seguridad humanas comprenden las consecuencias ecológicas ambientales tan graves como la reducción de los rendimientos de las cosechas, una forestación y una multiplicación de peces inhibidas, una reducción de la luz solar, una corrosión acelerada de los diversos ma-

teriales, y una visibilidad restringida.

Se han sugerido diversos procedimientos en la técnica anterior para eliminar contaminantes, tales como el dióxido de azufre, de las corrientes gaseosas. Por ejemplo, el uso de agentes alcalinos tales como piedra caliza, cal, amoníaco o hidróxido de sodio para separar SO_2 de los gases de combustión actúa por medio de las reacciones:

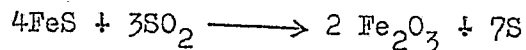


Las desventajas principales de tales medios de separación del dióxido de azufre de los gases de combustión es que los reactivos alcalinos tienen que comprarse o adquirirse de otro modo, usualmente a cierto coste, y que los bisulfitos resultantes, que presentan un problema de eliminación, son corrosivos y de poco o ningún valor. Otra desventaja del empleo de estos reaccionantes alcalinos es su falta de reactividad con los óxidos de nitrógeno, y, por lo tanto, su incapacidad para separarlos de modo eficaz de la corriente de gases.

También se ha propuesto el uso de sulfuros metálicos y no metálicos para separar SO_2 de corrientes gaseosas. Frecuentemente, sin embargo, los sulfuros usados han sido relativamente solubles en agua y básicos. Así pues, aunque estos sulfuros alcalinos son eficaces en cierto grado para separar SO_2 , lo hacen frecuentemente con formación de grandes cantidades de bisulfitos, que tienen

que eliminarse, y/o con desprendimiento de sulfuro de hidrógeno.

El sulfuro de hierro en suspensión es apropiado y único para separar SO_2 de corrientes gaseosas, ya que su baja solubilidad en agua y su estabilidad en medios débilmente ácidos hace posible la reacción



sin formación importante de sulfito.

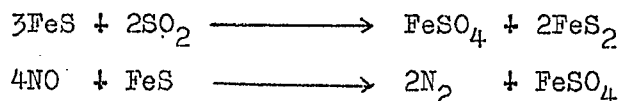
Aunque este procedimiento es ventajoso cuando no se pretende una reutilización o recirculación del producto de azufre y de Fe_2O_3 , el alto consumo de energía para regenerar el FeS hace al procedimiento algo menos eficaz cuando se planea tal recirculación y la eficacia de SO_2 disminuye algo.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para separar SO_2 y NO_x de corrientes gaseosas, que es económico y práctico tanto desde el punto de vista de la separación de SO_2 , como de los materiales usados, los productos recuperados y del consumo de energía, y que excluye la formación de cantidades de productos residuales no deseados.

Según la presente invención, los gases que contienen o bien dióxido de azufre, u óxidos de nitrógeno, o ambos, se depuran con sulfuro ferroso en partículas en presencia de humedad, por ejemplo en forma de una suspensión acuosa, a un pH controlado por encima de 5,5, y preferiblemente 5,5 a 7,5, y a una temperatura desde la ambiente a 100°C , para formar sulfuros de hierro ricos en azufre, disulfuro de hierro y sulfato de hierro. La reacción se controla con respecto a la duración de la reacción.

pH, temperatura y proporción de FeS a SO₂, de modo que no proceda hacia la formación de azufre elemental y óxido de hierro. El disulfuro y el sulfato de hierro se disocian después a sulfuro ferroso (FeS) y azufre calentándolos a una temperatura de 650°C a 900°C en una atmósfera seca y reductora. Si la disociación del disulfuro de hierro y el sulfato de hierro se efectúan en una atmósfera inerte, en lugar de en una atmósfera reductora, tiene lugar la formación del producto intermedio pirrotita. El azufre, que se vaporiza por disociación, puede recuperarse después por condensación, y el sulfuro de hierro se recircula para una posterior depuración. Sin embargo, es particularmente importante, que la reacción del SO₂ ó NO_x con el sulfuro ferroso durante la operación de depuración se termine antes de que haya una formación importante de azufre elemental y Fe₂O₃, ya que se necesita considerablemente más energía para convertir estos compuestos en sulfuro ferroso, y de este modo se consigue una mayor eficacia de eliminación de SO₂.

La química del sistema básico entre el sulfuro ferroso reaccionante y el dióxido de azufre y el óxido de nitrógeno gaseoso es:



Se usa el óxido nítrico (NO) para representar los óxidos de nitrógeno, ya que constituye típicamente la mayor parte de los óxidos de nitrógeno en los gases de combustión.

Gracias a la hidrólisis del sulfuro ferroso en el procedimiento de depuración, el pH durante la reac

5 ción con el SO_2 y el NO_x tiende a mantenerse por sí mismo dentro del intervalo requerido. No obstante, si el pH desciende/por debajo de alrededor de 5,5 (favoreciendo así la formación de Fe_2O_3 , bisulfitos, y algo de H_2S), puede usarse un agente alcalino para elevar el pH. Ordinariamente, la duración del tiempo real de contacto en el depurador será del orden de alrededor de 1-8 segundos. Para evitar el que la reacción del SO_2 y el FeS proceda hacia la formación de Fe_2O_3 y azufre, es importante también que la proporción molar de FeS a SO_2 se mantenga en un mínimo de 1,5 a 1, y preferiblemente 3 a 1.

10 La transición de FeS a FeS_2 pasa por los compuestos de sulfuro de hierro representativos que se presentan en la Tabla 1. Estos compuestos intermedios, así como el disulfuro final, son típicos de las estructuras de retículo cristalino complejo que el sulfuro de hierro es capaz de formar. Es la capacidad del sulfuro de hierro para hidrolizarse manteniendo el pH en el intervalo apropiado, y también de formar los sulfuros intermedios y finalmente el disulfuro, lo que hace al sulfuro de hierro único entre los sulfuros, tales como los sulfuros de elementos alcalinos y alcalinotérreos.

20 La depuración del gas que contiene SO_2 y/u NO_x puede efectuarse usando técnicas convencionales de depuración, siempre que se observen las condiciones apropiadas de temperatura, pH y duración de la reacción. Los intervalos y las condiciones y los procedimientos típicos de esta depuración son los siguientes:

25 Proporción líquido/gas (L/G)
en el depurador 0,26-1,12(0,75) litros por min/
litros normales por min.

30

25098

	Temp. del gas de combustión de entrada	100-350°C (230°C)
5	Temp. del gas de combustión de salida	50-70°C (60°C)
	Temp. de la suspensión de FeS	50-70°C (60°C)
	Concentración de la suspen- sión de FeS	2-6%
	pH de la suspensión de FeS	5,5-7,5
10	Duración de la reacción	1-8 segundos.

Las condiciones típicas de la regeneración del disulfuro de hierro a sulfuro ferroso son como siguen:

	Temperatura de regeneración	650-850°C (750°C)
15	Atmósfera reductora	
	Retención en el horno	2-5 (3) minutos

TABLA 1

<u>Mineral</u>	<u>Fórmula</u>	<u>Estructura</u>
Mackinawita	Fe_9S_8	Tetraédrica
Troilita	FeS	Hexagonal
20 Pirrotita	$Fe_{11}S_{12}$	
	$Fe_{10}S_{11}$	Hexagonal
	Fe_9S_{10}	
Pirrotita	Fe_7S_8	Monoclínica
25 Smythita	Fe_9S_{11}	Romboédrica
Greigita	Fe_3S_4	Cúbica
Marcasita	FeS ₂	Hexagonal
Pirita	FeS ₂	Cúbica

La Figura 1 es un dibujo esquemático del procedimiento de la invención.

DESCRIPCION DE LA REALIZACION PREFERIDA

Como se describe en la Figura 1, gases de combustión que contienen SO_x y/o NO (X_1) se ponen en contacto con la suspensión de sulfuro ferroso (B_1) en una instalación de depuración (A). Los gases limpios (A_1) salen del depurador y la suspensión parcialmente agotada (B_2) rebosa del depósito de recirculación (B) del depurador. El rebose de suspensión agotada es causado por la alimentación de suspensión de nueva aportación ($H-1$), y es proporcional a la misma, que se añade automáticamente para mantener suficiente sulfuro ferroso para la reacción con los gases de SO_x-NO_x entrantes.

La suspensión agotada se libera de agua en el espesador (C) y el filtro (D) para minimizar la energía consumida en la evaporación de la humedad arrastrada en la torta del filtro e impedir la formación de cantidades importantes de H_2S durante la operación de regeneración que se efectúa en el horno (E). El sulfuro ferroso regenerado (E_1) se tamiza y se pone de nuevo en suspensión en el regenerador de pulpa (H). El líquido acuoso usado para poner de nuevo en suspensión el sulfuro ferroso es una combinación del efluente (C2) y el filtrado (D2) de las operaciones de eliminación de agua.

Los gases de combustión y el azufre vaporizado (E_2) del horno se enfrían en el condensador (F) para separar el azufre, y el resto de los gases (F_2) se lleva al depurador (A) para su lavado final antes de descargarlos.

Las condiciones empleadas durante las etapas del procedimiento se describen en la Tabla 2.

TABLA 2

FUNCIONES DE LOS COMPONENTES DEL SISTEMA Y GASES; LIQUIDOS
Y SOLIDOS DE ENTRADA/SALIDA

	ENTRADA	DISPOSITIVO	SALIDA
5	* 5,85 kg/min de carbón de alto contenido en azufre	X :Calderín calentado con carbón. Generación de calor	X1 (232°C) 121.407 litros/min SO ₂ , NO _x
10	X1 -121.407 litros/min B1 -817 litros/min FeS en suspensión acuosa. F2 -4245 lit/min (similar a X1)	A :Eductor modificado de 3 etapas Gas de Venturi Lavado	A1-(57°C) 82.070 lit/min B1-817 lit/min FeS
15	B1-817 lit/min FeS H1-Suministro de FeS de nueva aportación (según se requiera)	B :Depósitos de suministro y recirculador de suspensión	B1-817 lit/min FeS B2-38 lit/min de suspensión al 5,8% FeS, FeS ₂ , FeSO ₄
20	B2-38 lit/min de suspensión D2-(alternativo) 15,2 lit/min de sólidos finos en el filtro no retenidos por el filtro.	C :Espesador de 20330 lit. de capacidad con rastrillo. concentración de la suspensión	C1-19 lit/min de sólidos al 11,5% en suspensión acuosa. C2-19+15,2=34,2 lit/min de efluente con trazas de sólidos en suspensión.
25	C1-19 lit/min de sólidos al 11,5%	D :Filtro de vacío giratorio Eliminación de agua de la suspensión	D1-3,8 lit/min de sólidos al 60% FeS, FeS ₂ , FeSO ₄ . D2-15,2 lit/min de filtrado
30	D1-3,8 lit/min de sólidos al 60% * Calor + carbón y pirritas de reposición (según se requiera)	E :Horno giratorio con atmósfera reductora; secado y regeneración térmica.	E1-2,25 Kg/min de FeS aparente E2-(450°C) 5094 lit/min 0,18 kg/min de azufre en el gas de escape.

	ENTRADA	DISPOSITIVO	SALIDA
	E2-5094 lit/min; 0,18 F kg/min azufre	:Cambio de calor con termocambis- dor tubular; con densación de va- por de azufre	F1- S ⁰ F2-(343 ^o C) 4245 lit/min gas de escape del hor- no; vapor
5	E1-2,25 kg/min de FeS seco	G :Tamiz vibratorio Eliminación de aglomerados	G1-2,20 kg/min de FeS pasan el tamiz. G2-0,04 kg/min de aglomerados. Eli- minación de frac- ción gruesa
10	G1-2,20 kg/min FeS G2-34,2 lit/min de efluente del espe- sador * Agua de reposición	H :Depósito de mez- cla de regenera- dor de pulpa	H1-FeS de nueva aportación

* Fuente exterior

EJEMPLO 1

15 Una suspensión acuosa al 2% en peso de sul-
furo ferroso (FeS) se hizo recircular a través de un dis-
positivo de contacto de gas/líquido. El período de contacto
de gas/líquido en el estrechamiento del venturi era de apro-
ximadamente 1 segundo cuando tenía lugar la reacción glo-
bal entre el SO₂ y el FeS. Se aspiró en el depurador una
20 corriente gaseosa que contenía 1500 ppm de dióxido de azu-
fre, y se puso en contacto íntimo con la suspensión de FeS.
La suspensión depuradora y el gas de salida estaban a apro-
ximadamente 45^oC. El pH de la suspensión era de 7,2 al co-
menzar el ensayo y de 5,5 al acabar. La concentración de
25 dióxido de azufre en el gas que salía del dispositivo de
contacto variaba entre 15 ppm al comenzar y 150 ppm cuando
se terminó el experimento al cabo de alrededor de 50 minu-
tos.

30 Se repitió el mismo procedimiento varias ve

ces; cada una de ellas con suspensión de FeS de nueva aportación. La suspensión usada, al final de cada ensayo, se transformó en compuesto para su posterior ensayo. Los análisis posteriores indicaron la presencia de concentraciones importantes de marcasita/pirita.

La suspensión usada se dividió en partes alícuotas y cada una de éstas se liberó de agua antes de posteriores estudios de calentamiento. Estos estudios se efectuaron para determinar las condiciones necesarias para regenerar los sólidos de la suspensión usada, de modo que pudiera recircularse a la operación de depuración del gas.

Los sólidos desprovistos de agua se calentaron en un horno tubular a diferentes temperaturas y en varias atmósferas controladas. Una vez alcanzada la temperatura más alta de cada ensayo, se mantuvo durante alrededor de 2 minutos antes de enfriar y analizar. Los resultados de los análisis son los siguientes:

Ensayo	Temperatura máx., °C	Tipo de atmósfera	Composición media final de los sólidos
1	800	Cerrada *	Fe ₁₀ S ₁₁
2	450	Cerrada	FeS ₂
3	450	Cerrada	FeS ₂
4	450	Nitrógeno	FeS ₂
5	800	Monóxido de Carbono	FeS
6	750	Monóxido de Carbono	FeS

* Cerrada - Tubo construido para impedir la entrada de aire de nueva aportación; los gases y el vapor de azufre expandidos por el proceso de calentamiento se expulsaron a la atmósfera.

EJEMPLO 2

Una corriente de deslizamiento, de aproximadamente 70750 litros normales/min, de gas de combustión de una caldera calentada con carbón, se aspiró a través de un depurador venturi eductor de 3 etapas, y se puso en contacto íntimo con una suspensión acuosa al 4% en peso de sulfuro ferroso. La proporción L/G del depurador era de 1,3 lit/min/1000 lit/min.

El gas de combustión de la caldera contenía concentraciones medias de 1049 ppm de dióxido de azufre (SO_2) y 470 ppm de óxidos de nitrógeno (NO_x). La temperatura de este gas era de alrededor de 232°C. Las concentraciones de SO_2 y NO_x descargadas del depurador fueron de 81 ppm y 179 ppm respectivamente. El tiempo de permanencia típico en las secciones de reactor del depurador era de alrededor de 7 segundos. La temperatura del gas de salida era de 59°C.

El pH de suspensión de alimentación era de aproximadamente 8, y el pH medio de la suspensión usada que se descargó del depurador era de 5,5.

El análisis de los sólidos en la suspensión usada indicaron el peso gradual de sulfuro ferroso a marcasita/pirita (FeS_2) por la presencia de pirrotita (Fe_7S_8) y smithyta (Fe_9S_{11}). La presencia de estos sulfuros ricos en azufre indicaba que la absorción de dióxido de azufre podía haberse hecho más amplia sin haber agotado la suspensión de sulfuro ferroso.

Una característica particularmente ventajosa de la presente invención es el gasto reducido de energía y materiales, requerido para lograr reducciones impor-

tantes en los niveles de SO_2 y NO_x en gases. Por ejemplo, como el presente procedimiento considera el reformado y la reutilización del material depurador de FeS , disminuyen los requerimientos de este componente. Además, se obtiene un producto valioso, azufre, por regeneración del FeS_2 y el FeSO_4 . En contraste con la presente invención, se ha encontrado que los métodos de depurar los gases que contienen SO_2 y NO_x con FeS que producen Fe_2O_3 y azufre directamente usan un total de alrededor de 60% más energía para la regeneración que la requerida por el presente procedimiento.

Sin embargo, si es necesario, pueden usarse pirritas naturales, por ejemplo, como suplemento, antes de la regeneración, para compensar cualquier pérdida de FeS que pueda haber en el procedimiento.

En la Figura 1 de los dibujos:

1 = Combustible

X = Fuente de combustión

X_1 = Gases de combustión SO_2NO_x

A = Aparato de contacto gas-líquido (3 etapas)

A_1 = Gas de combustión limpio

F_2 = Gas de salida del condensador

F = Condensador

E_2 = Gas de escape de horno

HR = Horno de regenerador

E_1 = FeS a granel

2 = Calor + carbón

G = Tamiz

G_2 = Eliminación de gruesos

- G₁ = FeS clasificado
H = Regenerador de pulpa
3 = FeS + Agua de reposición según se requiera
H₁ = Suministro de FeS de nueva aportación
5 4 = Depósitos (3) de suministro de suspensión de FeS
B₁ = Suspensión en recirculación
B₂ = Suspensión agotada de FeS
C = Espesador
C₁ = Suspensión parcialmente deshidratada
10 C₂ = Rebose del espesador
D = Filtro
D₁ = Torta del filtro
D₂ = Efluente del filtro

15

20

25

30

25098

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa tente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1a.- Un procedimiento para separar dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno de gases, que comprende:
a) depurar dichos gases en un depurador con sulfuro de hierro en presencia de H_2O , a una temperatura de la ambiente a $100^{\circ}C$ y un pH de al menos 5,5, para producir FeS_2 y $FeSO_4$; b) eliminar dichos FeS_2 y $FeSO_4$ y calentar en una
15 atmósfera reductora y a una temperatura de 650° a $900^{\circ}C$ para regenerar FeS y formar azufre; c) recircular dicho FeS regenerado a dicho depurador para depurar más gases que contienen SO_2 y NO_x .

20 2a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que la reacción de SO_2 y NO_x con FeS procede con una formación mínima de Fe_2O_3 y azufre.

3a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que la proporción molar de dicho FeS a SO_2 en dicho depurador es al menos de 1,5 a 1.

25 4a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que la proporción molar es al menos de 3 a 1.

30 5a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que el tiempo de permanencia en dicho depurador es de 1 a 8 segundos.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se añaden pirritas naturales para compensar y reponer pérdidas durante la regeneración de FeS a partir de dichos FeS_2 y FeSO_4 .

5

7ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR DIOXIDO DE AZUFRE Y OXIDOS DE NITROGENO DE GASES.

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 quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29.SET.1978

15

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder

20

25

30
25098
OCM

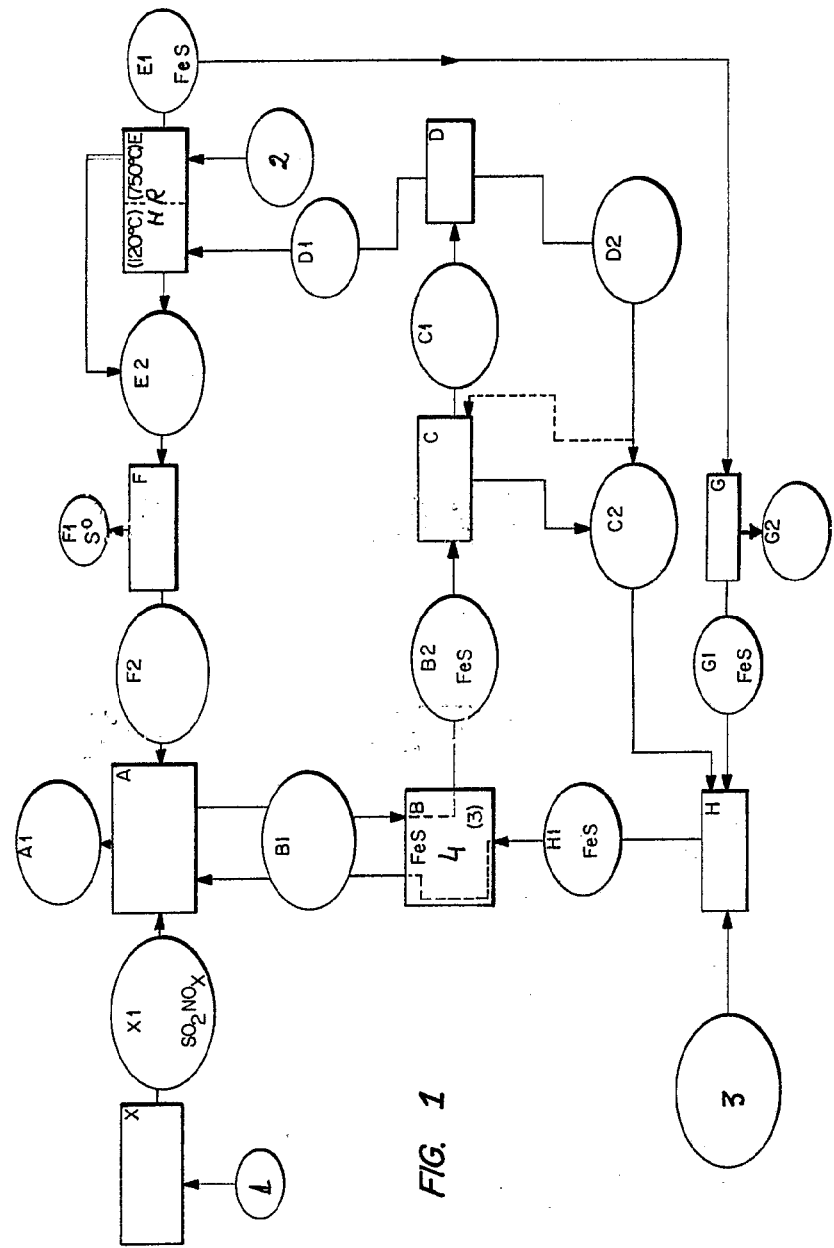


FIG. 1

Alberto de Azavedo
2011/01/01

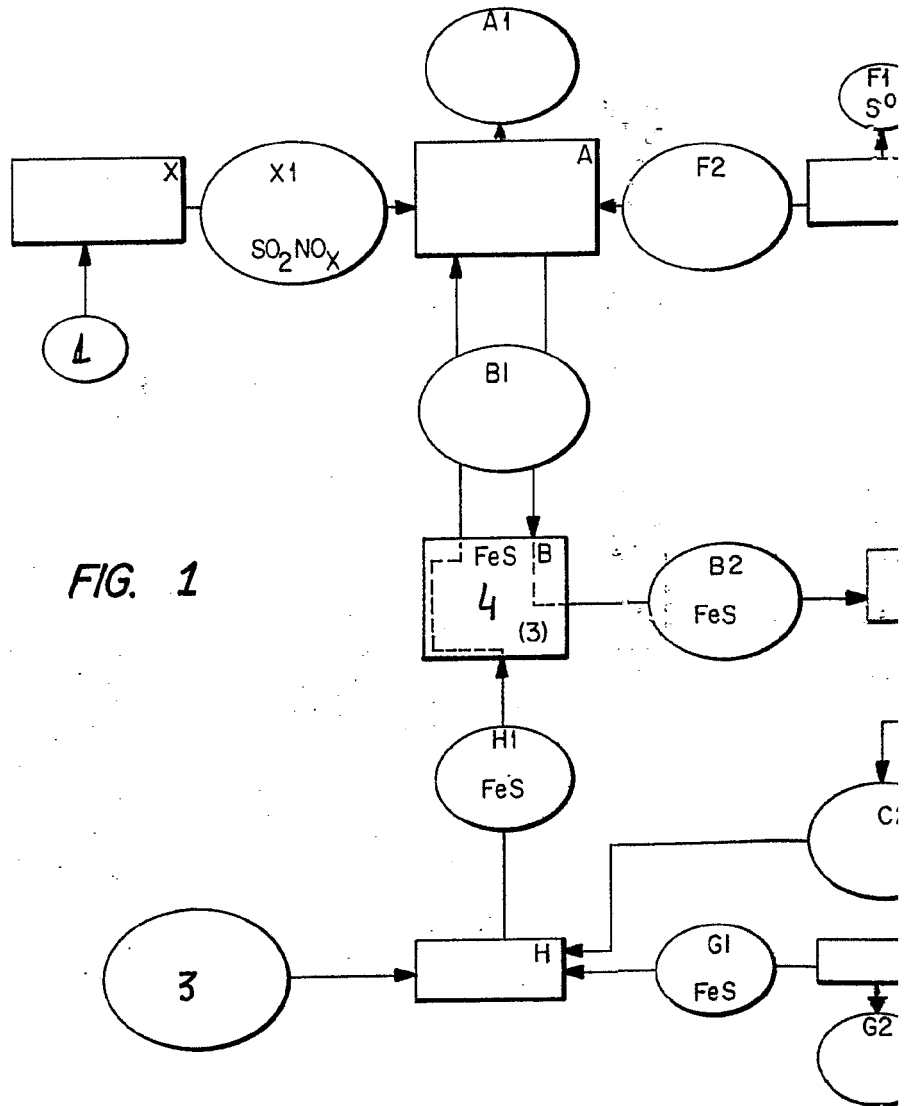
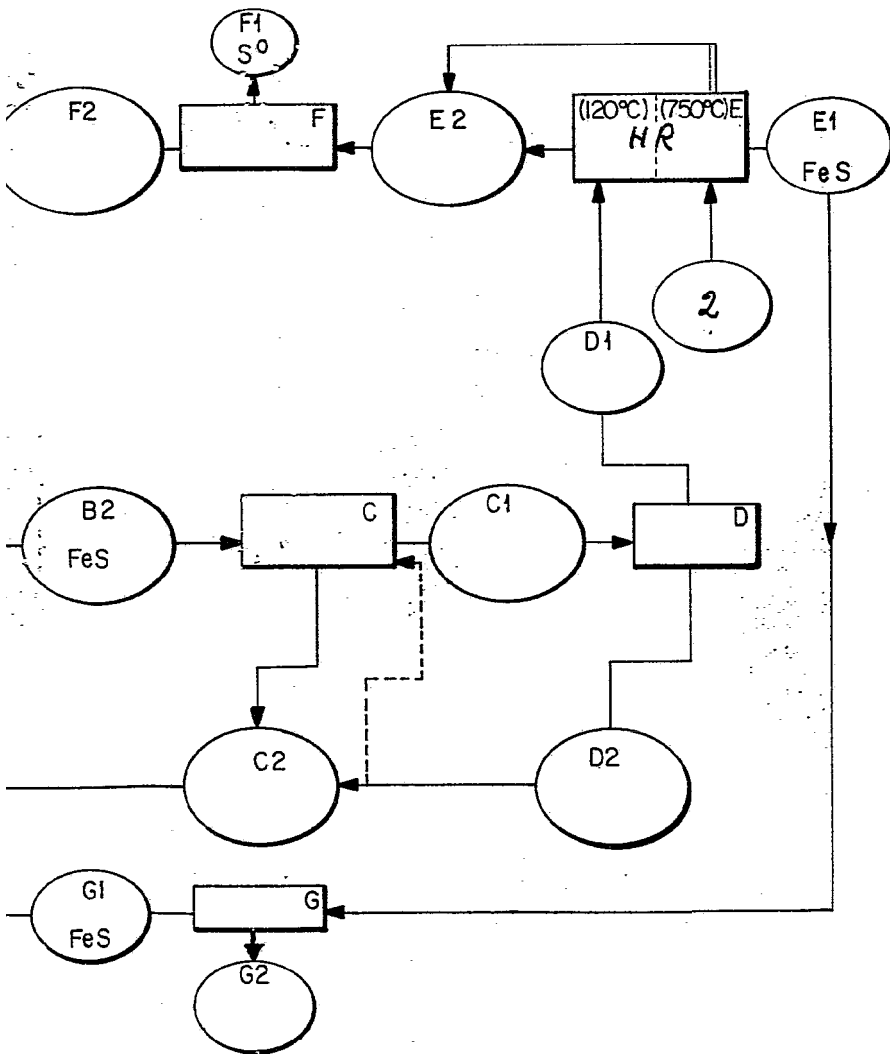


FIG. 1

69764



Alberto de Alzabiz
Por Favor