

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES	21	NUMERO	475208	20 A2
22	FECHA DE PRESENTACION			

CERTIFICADO DE ADICION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 55 830.1	15 diciembre 1977	Alemania
Int. Cl. ³ <u>CO2F 1/02</u>		<u>CO2F 1/02</u>
37 FECHA DE PUBLICIDAD	38 CLASIFICACION INTERNACIONAL	39 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	<u>CO2F</u>	
34 TITULO DE LA INVENCIÓN		
"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal 431.384 sobre procedimiento para la eliminación de aguas residuales"		
35 SOLICITANTE (ES)		
KRUPP-KOPPERS GMBH.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
4300 Essen, Moltkestrasse 29 (Alemania).		
36 INVENTOR (ES)		
Dr. Peter Diemer, Dr. Gerhard Preusser y Paul Radusch		
37 TITULAR (ES)		
38 REPRESENTANTE		
Carlos Fernández Candelas		

La patente principal 431.384 concierne a un procedimiento para la eliminación de aguas residuales, que resultan en la desulfuración de gas de horno de coque con una solución de lavado que contiene agentes orgánicos transmisores de oxígeno, mediante descomposición pirolítica con aprovechamiento del calor sensible de los vapores resultantes en tal caso así como del gas de escape formado, y está caracterizado porque en una atmósfera reductora, que es generada por combustión de gas de horno de coque así como también de vapores de amoníaco que resultan en el tratamiento del gas de horno de coque con deficit de aire, se descomponen los componentes inorgánicos del agua residual espesada hasta 70-30%, se separa el azufre resultante, y el gas de escape formado, juntamente con los vapores resultantes al espesar el agua residual, se añaden al gas de horno de coque delante de los refrigeradores previos.

El procedimiento de acuerdo con la patente principal prevé, por lo tanto, añadir el gas de escape, resultante en la descomposición del agua residual, al gas bruto de horno de coque delante de los refrigeradores previos, de manera que aquél pueda participar en el tratamiento de gas de horno de coque realizado seguidamente. Al mismo tiempo, en la descomposición debe formarse azufre elemental, que es separado del gas de escape antes de la adición del mismo al gas bruto de horno de coque. La descomposición del agua residual, que está impurificada principalmente por los compuestos $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, NH_4CNS y menores can

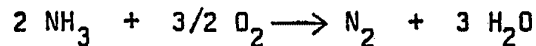
tidades de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ así como $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, se efectúa en tal caso en una cámara de combustión calentada directamente, en la que se pueden insuflar cantidades adicionales de aire (aire secundario).

5 Sin embargo, en la práctica se ha puesto de manifiesto que en este caso deben observarse condiciones muy especiales, para que el gas de escape resultante esté, por un lado, ampliamente libre de óxidos de nitrógeno y, por otro lado, contenga al mismo tiempo la menor cantidad posible de compuestos gaseosos de azufre, debien
10 do el azufre además estar presente en éstos ampliamente en forma de H_2S . El cumplimiento de estas condiciones es en efecto una condición previa importante, para que el gas de escape pueda ser añadido sin dificultades al gas
15 bruto de horno de coque, y para que el procedimiento, por consiguiente, visto en conjunto, trabaje sin contaminar indeseablemente al medio ambiente por emisiones o desprendimientos. El invento se basa, por lo tanto, en la misión de estructurar el procedimiento según la patente
20 principal de modo tal que se cumplan los requisitos antes mencionados en todas las circunstancias.

Esto se logra según el invento realizando la descomposición del agua residual en la cámara de combustión a una temperatura entre 1.000 y 1.100°C , habiéndose
25 de dosificar la cantidad añadida de aire de manera tal que en el gas de escape que resulte en la cámara de combustión, la proporción molar de $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ sea al menos de $2 : 1$.

Detallados ensayos de la solicitante han puesto de manifiesto, en efecto, que en el caso de observarse y mantenerse el margen de temperaturas indicado, preferiblemente una temperatura de aproximadamente 1.050°C, no se observaba la formación de óxidos de nitrógeno en la realización del procedimiento. Por lo tanto, ha de partirse del hecho de que en este caso la descomposición del amoníaco contenido en los vapores de amoníaco se efectúa exclusivamente de acuerdo con la ecuación

10



Por el contrario, si se trabaja por encima del margen indicado de temperaturas, debe contarse con la formación de óxidos de nitrógeno. Ciertamente, al aumentar la temperatura crece el grado de descomposición del amoníaco. No obstante, puede aceptarse perfectamente que al trabajar en el margen de temperaturas reivindicado según el invento, en ciertos casos una cierta cantidad de amoníaco llegue sin descomponer el gas de escape, ya que éste último es añadido por lo demás al gas bruto de horno de coque y, por consiguiente, es sometido forzosamente juntamente con éste, en la purificación del gas realizada posteriormente, a un lavado con amoníaco. Por el contrario, la aparición de óxidos de nitrógeno en el gas de escape es desventajosa, dado que éstos, tal como es sabido, tienden a la formación de productos de resinificación, que se sedimentan en las conducciones tubulares y válvulas como deposicio-

25

nes, y de este modo pueden perturbar sensiblemente el -
transcurso del procedimiento.

Para que el gas de escape contenga al mismo -
tiempo la menor cantidad posible de compuestos gaseosos
5 de azufre, es necesario además que se separe como azufre
elemental la mayor cantidad posible del azufre contenido
en los compuestos de azufre del agua residual. Esto se -
logra si, de acuerdo con la ecuación



10 la proporción molar de $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ en el gas de escape que
se forma en la cámara de combustión es al menos de 2:1.
Sin embargo, esto se logra mediante regulación de la can-
tidad de aire introducido en la cámara de combustión. En
efecto, si en la cámara de combustión se presenta un cla-
15 ro déficit de aire, se forma casi exclusivamente H_2S . Al
aumentar la cantidad de aire se forma por el contrario -
cada vez más cantidad de SO_2 . Por lo tanto, es posible -
sin más, mediante regulación de la aportación de aire en
la cámara de combustión, ajustar la deseada proporción -
20 molar de $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$. En tal caso se ha manifestado espe-
cialmente como conveniente trabajar en la cámara de com-
bustión con un déficit tal de aire que en el gas de esca-
pe resultante se establezca un déficit de H_2S más ligero
con una proporción molar de $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ de aproximadamente
25 2,1 : 1 hasta aproximadamente 2,6 : 1. En efecto, en lo
que se refiere a un pequeño contenido de H_2S en el gas -

de escape sirven las mismas consideraciones que en el caso del amoníaco. También en este caso el H_2S del gas de escape puede ciertamente ser separado por lavado juntamente con el H_2S del gas de horno de coque, en la columna de lavado prevista por lo demás para ello.

Seguidamente, se ha de explicar todo el transcurso del procedimiento con ayuda del esquema de flujo reproducido en las figuras, que coincide con el esquema de flujo de la patente principal.

El agua residual expulsada de la instalación de desulfuración llega a través de la conducción 1 al espesador 2, que tiene la forma de una columna provista con piezas de inserción. El agua residual es añadida en tal caso por la parte superior y fluye hacia abajo junto a las piezas de inserción. El agua residual que sale desde la parte inferior del espesador 2 es recirculada por bombeo mediante la bomba 3 y las conducciones 4 y 6 entre el espesador 2 y el calentador 5. En tal caso el agua residual calentada, antes de volver a entrar en el espesador 2, es reducida de presión mediante la válvula de expansión 7, evaporándose una parte del agua. Los vapores que resultan en dicha evaporación son retirados del espesador 2 a través de la conducción 8 por la parte superior. Tan pronto como el agua residual circulante entre el espesador 2 y el calentador 5 ha perdido 30-70% de su contenido original de agua, puede ser inyectada de modo continuo en la cámara de combustión 10 a través de las conducciones 9 ó 9a. El

quemador 11 que pertenece a la cámara de combustión 10 -
tiene las conducciones de aportación, 12 para el aire de
combustión (aire primario), 13 para los vapores de amo -
níaco, y 14 para el gas de horno de coque. De la conduc -
5 ción de aportación 12 se derivan además las conducciones
12a y 12b, a través de las cuales se pueden insuflar en
la cámara de combustión 10 cantidades adicionales de aire
(aire secundario). En el caso del aire que circula a tra -
vés de las conducciones 12 ó 12a y 12b puede tratarse -
10 por ejemplo del aire de escape que resulta en los oxida -
dores para la regeneración de la solución de lavado car -
gada con impurezas. La atmósfera reductora en la cámara
de combustión 10 es producida quemando en el quemador 1
el gas de horno de coque introducido así como los vapores
15 de amoníaco resultantes en el tratamiento de gas de horno
de coque, con falta de aire, es decir con déficit de oxí -
geno. El calor sensible del gas producido de este modo -
es suficiente para descomponer en la cámara de combustión
10 el agua residual espesada e inyectada a través de las
20 conducciones 9 ó 9a, con simultánea adición de aire a tra -
vés de las conducciones 12a y 12b. Esta adición de aire
puede ser dosificada de manera tal que en la descomposi -
ción se establezca la deseada proporción molar de H_2S :
 SO_2 . El gas de escape resultante es retirado de la cáma -
25 ra de combustión a través de la conducción 15 y con el -
fin de efectuar un enfriamiento llega a la caldera 16 de
recuperación de calor. Esta está unida con el tambor 18

para vapor a través del sistema de conducciones 17, en el cual tambor se encuentra el calentador 5 para el agua residual que ha de ser espesada. El agua necesaria de alimentación para la caldera es introducida en el sistema a través de la conducción 19. Mediante esta disposición se hace posible utilizar el calor sensible del gas de escape para espesar el agua así como para generar simultáneamente vapor. El vapor saturado generado en tal caso puede ser retirado del tambor 18 para vapor a través de la conducción 23 y puede ser llevado luego a su utilización ulterior. El azufre resultante en la caldera 16 de recuperación de calor durante el enfriamiento del gas de escape es retirada a través de la conducción 20. Llega a través del bote de inmersión 21 y la conducción 22 al designado pozo de azufre de la instalación de desulfuración, no representada. El gas de escape liberado del azufre elemental y enfriado, abandona la caldera 16 de recuperación de calor a través de la conducción 24. En esta conducción desemboca la conducción 8, a través de la cual se añaden los vapores que resultan en el espesador 2 durante el espesamiento del agua residual. La mezcla a base de gas de escape enfriado y de vapores es añadida luego al gas de horno de coque delante de los refrigeradores previos, que tampoco se representan. El lodo residual resultante es retirado de la caldera 16 de recuperación de calor a través de la conducción 25.

Ejemplo de procedimiento:

Los datos técnicos mencionados en este ejemplo del procedimiento proceden de una instalación en la que el agua residual que resulta en la desulfuración de -
 5 100.000 Nm³/hora de gas de horno de coque según el procedimiento Perox, ha de ser inocuizada de acuerdo con el -
 invento. En tal caso, se introducen y/o retiran de la -
 instalación a través de las siguientes conducciones:

- 10 a) A través de la conducción 1: 1,375 m³/h de aguas residuales, alrededor de 25°C
 que contiene:
- | | | | |
|----|---|--------------|-----------|
| | NH ₃ -libre | alrededor de | 17,0 g/l |
| | CO ₂ | " | 15,4 g/l |
| | (NH ₄) ₂ SO ₄ | " | 20,9 g/l |
| 15 | (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ | " | 136,3 g/l |
| | NH ₄ CNS | " | 190,8 g/l |
- 20 b) A través de las conducciones 9 y 9a: 0,975 m³/h de agua residual espesada, alrededor de 100°C
 que contiene:
- | | | | |
|----|---|--------------|-----------|
| | NH ₃ -libre | alrededor de | 14,4 g/l |
| | CO ₂ | " | 13,0 g/l |
| | (NH ₄) ₂ SO ₄ | " | 29,5 g/l |
| | (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ | " | 192,4 g/l |
| 25 | NH ₄ CNS | " | 269,4 g/l |
- c) A través de la conducción 14: 771 Nm³/h de gas de horno de coque, 40°C
 Hu = 4500 kcal/Nm³
- 30 d) A través de la conducción 13: 1211 kg/h de vapores de NH₃, 100°C

- e) A través de la conducción 12: 4.580 Nm³/h de aire primario, 40°C
- 5 f) A través de las conducciones 12a y 12b: 289 Nm³/h de aire secundario, 40°C
- g) A través de la conducción 15: 6.028 Nm³/h de gas de escape alrededor de 1.050°C
1.821 kg/h de vapor de agua, alrededor de 1.050°C
- 10 h) A través de la conducción 24: 5.967 Nm³/h de gas de escape, aproximadamente 160°C
Hu = alrededor de 500 kcal/Nm³
- 15 que contiene:
H₂S ca. 1,3 % en Vol.
NH₃ " 0,2 % en Vol.
CO₂ " 6,9 % en Vol.
CO " 3,9 % en Vol.
H₂ " 14,6 % en Vol.
20 CH₄ " <0,01 % en Vol.
N₂ " 73,1 % en Vol.
- (Conducción 24)
que contiene: Vapor de agua 2.222 kg/h. 160°C
- 25 i) A través de la conducción 20: alrededor de 106 kg/h de azufre
- k) A través de la conducción 23: 3,5 t/h de vapor saturado; 3,5 atmósferas manométricas
- l) A través de la conducción 19: 3,9 t/h de agua de alimentación para calderas, 104°C
- 30 m) A través de la conducción 25: 0,38 t/h de lodo residual, 147°C

- REIVINDICACIONES -

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal 431.384 sobre procedimiento para la eliminación de aguas residuales que resultan en la desulfuración de gas de horno de coque con una solución de lavado que contiene un agente orgánico transmisor de oxígeno, mediante descomposición pirolítica con aprovechamiento del calor sensible del vapor resultante en tal caso, así como del gas de escape formado, en el cual en una atmósfera reductora, que es generada mediante combustión de gas de horno de coque así como también de los vapores de amoníaco resultantes en el tratamiento de gas de horno de coque con déficit de aire, se descomponen los componentes inorgánicos del agua residual espesada a 70 hasta 30%, se separa el azufre resultante y el gas de escape resultante, juntamente con los vapores resultantes al espesar el agua residual, se añaden al gas de horno de coque delante de los refrigeradores previos, caracterizadas por que la descomposición del agua residual en la cámara de combustión se lleva a cabo a una temperatura entre 1.000 y 1100°C, habiéndose de dosificar la cantidad de aire añadido de manera tal que en el gas de escape resultante en la cámara de combustión la proporción molar de $H_2S : SO_2$ sea al menos de 2 : 1.

2.- Mejoras, según reivindicación anterior, caracterizadas porque la descomposición se lleva a cabo pre

feriblemente a una temperatura de 1050°C.

3.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque en la descomposición la cantidad -
añadida de aire es dosificada de modo tal que en el gas
5 da escape resultante en la cámara de combustión la propog
ción molar de H_2S : SO_2 se encuentre en un valor entre -
2,1 : 1 y 2,6 : 1.

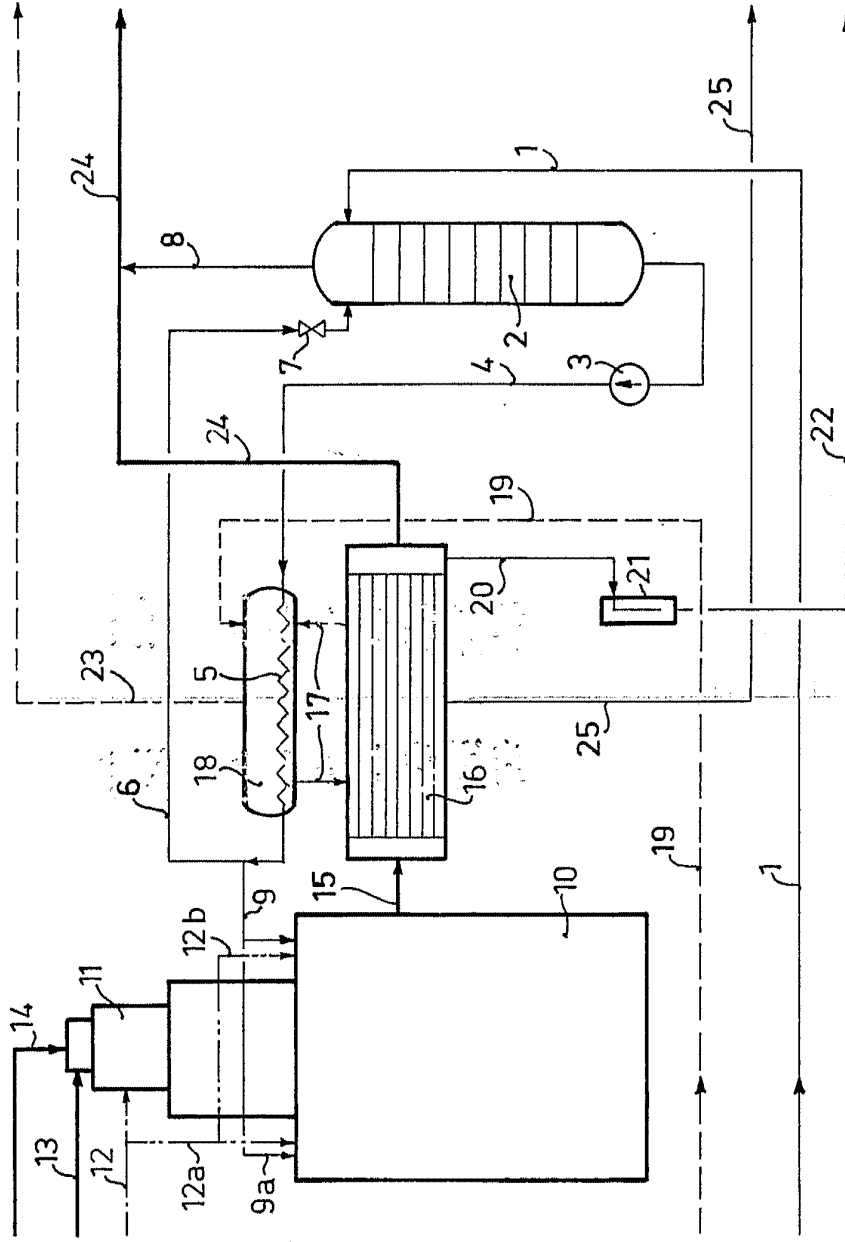
4.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA -
PATENTE PRINCIPAL 431.384 SOBRE PROCEDIMIENTO PARA LA ELI
10 MINACION DE AGUAS RESIDUALES".

Tal como se describe y reivindica en la presen-
te Memoria Descriptiva, que consta de once hojas escritas
a máquina por una sola cara y de sus correspondientes di-
bujos.

Madrid, 17 NOV. 1978

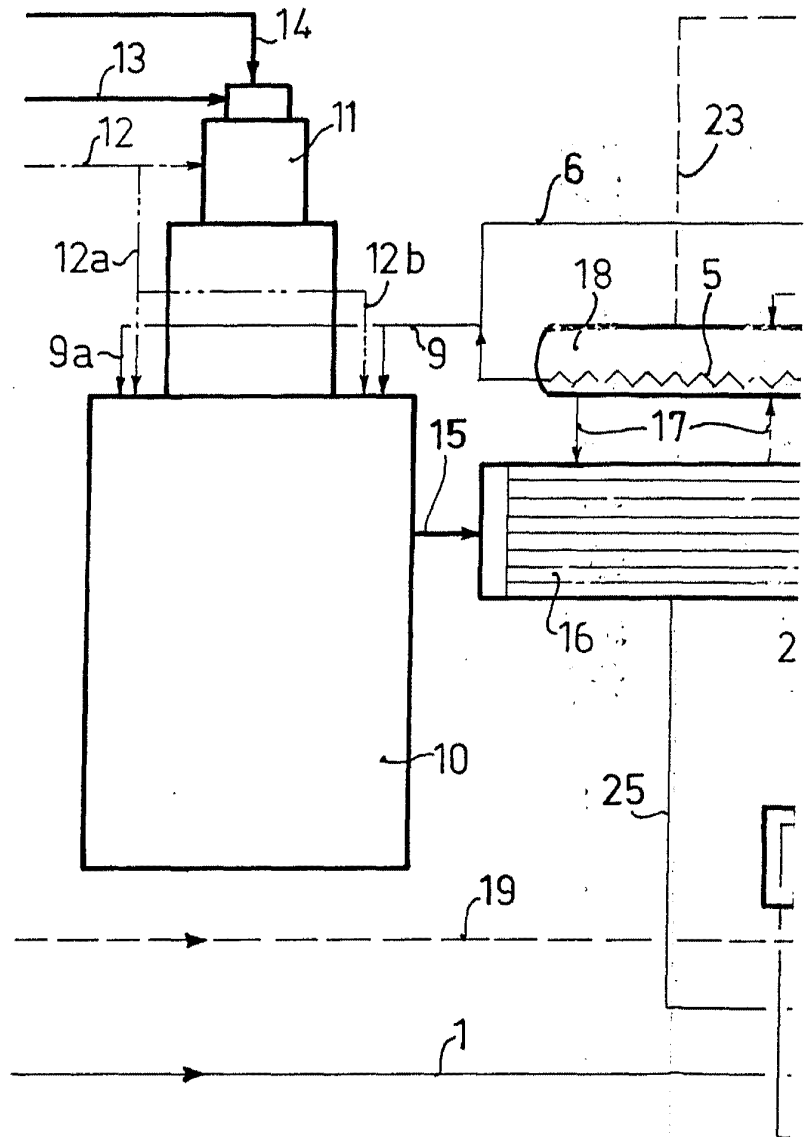
CARLOS FERNANDEZ CANDELAS



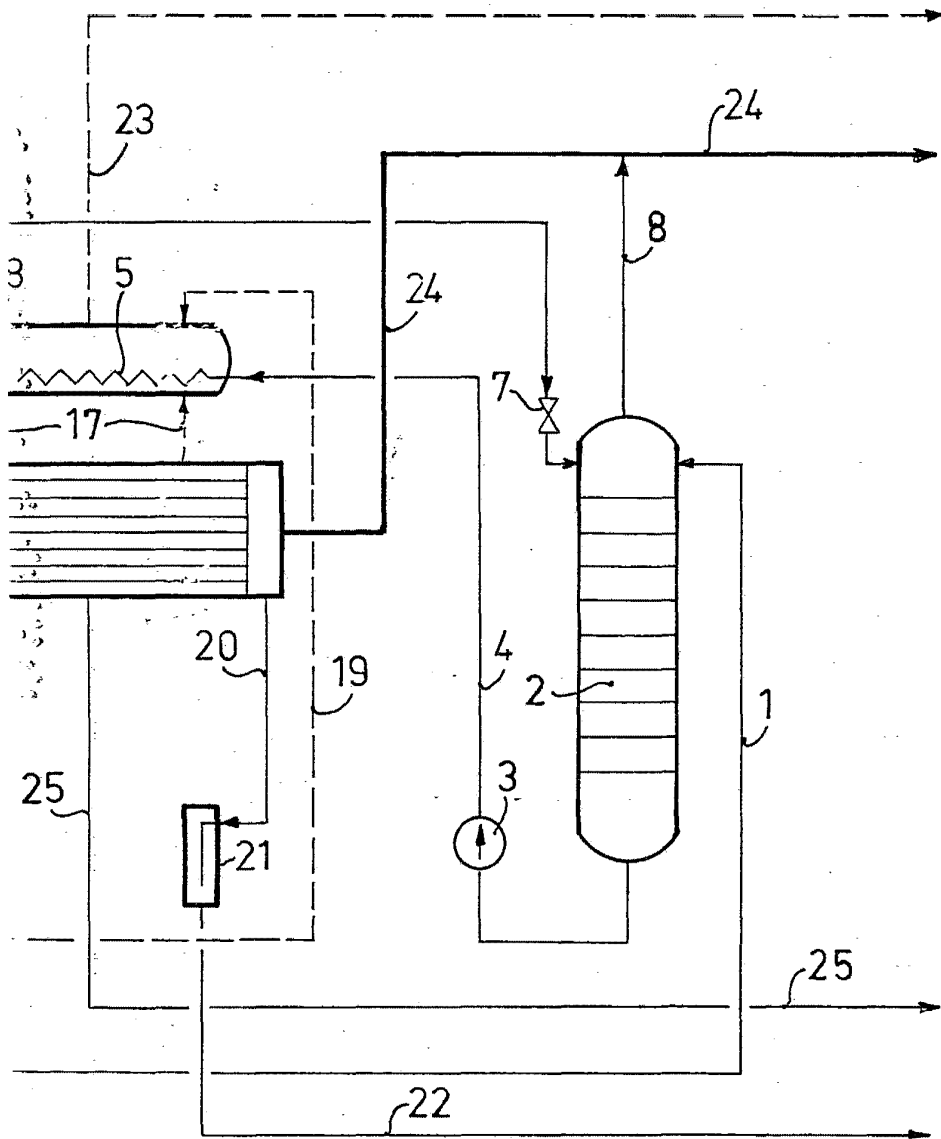


Escala variable

Madrid, 17 de Noviembre 1978
BANGS
P.P. CANDELA



Escala variable



Madrid, 17 Noviembre 1978

ENCARGO DE MANIFIESTACIONES
P.P.