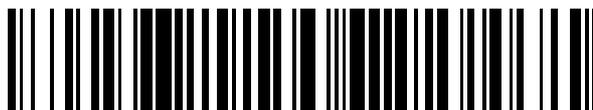


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 625**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)
B01D 53/34 (2006.01)
B01D 53/50 (2006.01)
B01D 53/64 (2006.01)
B01D 53/77 (2006.01)
B01D 53/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2008 E 08721846 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 2135664**

54 Título: **Método de tratamiento de gases de emisión**

30 Prioridad:

07.03.2007 JP 2007056597
22.11.2007 JP 2007303323

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.05.2014

73 Titular/es:

CHIYODA CORPORATION (100.0%)
12-1, TSURUMICHUO 2-CHOME TSURUMI-KU
YOKOHAMA-SHI KANAGAWA 230-8601, JP

72 Inventor/es:

KAWAMURA, KAZUSHIGE;
TAKEDA, DAI;
AWAI, EIJI y
KUMAGAI, AKIRA

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 458 625 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de tratamiento de gases de emisión

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método de tratamiento de gases de escape. Más en particular, la presente invención se refiere a un método de eliminación del dióxido de azufre y del mercurio de los gases de escape que los contienen.

10

Antecedentes de la técnica

Los gases de escape de combustión (denominados de aquí en adelante "gases de escape") expulsados de las calderas de las centrales termoeléctricas y de los incineradores de desechos por lo general contienen dióxido de azufre (SO₂). A veces, también contienen mercurio a niveles de concentración elevados en función del tipo de combustible fósil (carbón, en particular) y de los tipos de residuos que se queman allí. Dado que estas sustancias son sustancias nocivas que afectan negativamente a la salud de los habitantes si se expulsan al medio ambiente, deben ser eliminadas antes de que los gases de escape se emitan a la atmósfera desde esas instalaciones. De las sustancias mencionadas anteriormente, el dióxido de azufre se ha tenido y sigue teniendo que retirarse debido a las

20

normativas de control de liberación de gases de escape. Recientemente, en algunos países han entrado en vigor normativas para la eliminación obligatoria del mercurio de los gases de escape.

Los métodos de eliminación del dióxido de azufre (SO₂) de los gases de escape incluyen métodos húmedos que provocan que un líquido de absorción absorba y elimine el dióxido de azufre y métodos en seco que provocan que un adsorbente adsorba y elimine el dióxido de azufre. A pesar de que se conocen una serie de métodos tanto para los métodos húmedos como para los métodos en seco, los métodos húmedos se emplean por lo general para procesar una gran cantidad de gases de escape que contienen dióxido de azufre a unos niveles de concentración elevados desde el punto de vista de los costes de tratamiento.

25

El mercurio en los gases de escape contiene tanto Hg²⁺, o compuestos de mercurio divalentes, producidos a medida que el mercurio se oxida por combustión en incineradores y catalizadores de desnitrosadores de gases de combustión (SCR) como Hg⁽⁰⁾, o mercurio metálico elemental (de valencia cero), de los cuales el Hg²⁺ se elimina casi por completo en el depurador húmedo de una unidad de desulfuración de gases de combustión, pero el Hg⁽⁰⁾ se elimina mal, lo que representa una baja eficiencia de eliminación, ya que apenas se disuelve en el líquido de absorción. En otras palabras, la mayoría del Hg⁽⁰⁾ en los gases de escape en la actualidad no se elimina y se emite a la atmósfera.

35

Se conoce un método de eliminación del Hg⁽⁰⁾ mediante la adición de polvo de carbono activo a los gases de escape y que provoca que estos últimos sean adsorbidos por aquél (Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público N° 09-308817). Sin embargo, para llevar a cabo este método es necesaria una gran instalación que incluya el equipo para la eyección del polvo de carbono activo, que es sólido, sobre los gases de escape, un gran colector eléctrico de polvos (o precipitador eléctrico, PE) para la captura en una zona aguas abajo del carbono activo dispersado en los gases de escape junto con cenizas volátiles y un dispositivo para procesar el carbono activo capturado que se mezcla con las cenizas volátiles, que hace que todas estas instalaciones de tratamiento de los gases de escape sean complejas y costosas. Mientras que la capacidad de eliminación del mercurio se puede mejorar, tal y como cabría esperar, cuando se hace adherirse un halógeno, tal como yodo o bromo, al carbono activo, el ácido sulfúrico producido a partir del dióxido de azufre tiene propensión a acumularse sobre el carbono activo cuando se hace adherirse un halógeno al carbono activo de manera que la realidad es que la capacidad de adsorción del mercurio no se incrementa al nivel esperado.

40

45

También se ha propuesto un método para incrementar el grado de oxidación del Hg⁽⁰⁾ a Hg²⁺ en los gases de escape mediante la adición de uno o más compuestos halogenados tal como cloruro de hidrógeno (HCl) y/o bromuro de calcio (CaBr₂) al carbón quemado como combustible o mediante la utilización del catalizador de oxidación en un desnitrosador (Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público N° 2004-66229). No obstante, este método tiene el inconveniente de acortar la vida útil del catalizador y es difícil conseguir una tasa de oxidación elevada debido al acceso limitado del Hg⁽⁰⁾ por difusión. Así, es difícil oxidar el Hg⁽⁰⁾ a Hg²⁺ de forma estable con una eficiencia elevada durante un período de tiempo prolongado, acomodando las fluctuaciones a los tipos de carbón y las condiciones de combustión.

50

55

Por otra parte, se conoce un método de adición de un agente de fijación del mercurio tal como un agente quelante o una solución de yoduro de potasio (KI) o un agente oxidante tal como ácido hipocloroso (HClO) o peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al líquido de absorción en una unidad de desulfuración de gases de combustión de tipo húmedo (Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público N° 10-216476). No obstante, este método acarrea el problema de que el agente de solidificación o el agente oxidante del mercurio se consume y se descompone en una reacción con algún otro metal y en la oxidación de SO₂ en los gases de escape y también se volatiliza y se expulsa del tubo de combustión incrementando en consecuencia el consumo de dichos aditivos. De forma adicional, los agentes quelantes tienen el problema de que se descomponen para producir sulfuro de hidrógeno (H₂S) y

60

65

desprender un olor nauseabundo.

Además, en cuanto al método de adición de diversos aditivos al líquido de absorción, se sabe que el estado del líquido de absorción varía a medida que la carga de generación de energía y de la composición de los gases de escape fluctúan de forma que, en consecuencia, parte del $\text{Hg}^{(0)}$ absorbido se emite o el Hg^{2+} se reduce para convertirse en $\text{Hg}^{(0)}$, que a continuación se vuelve a emitir. En vista de este problema se están desarrollando técnicas para evitar la liberación del $\text{Hg}^{(0)}$ (Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público N° 2004-313833). Por otra parte, con las técnicas de utilización de un agente oxidante tal como ácido hipocloroso, peróxido de hidrógeno, ácido crómico (H_2CrO_4) o cloro (Cl_2), el agente oxidante reacciona inevitablemente con el SO_2 en los gases de escape para posteriormente ser consumido en gran medida. Por tanto, se ha propuesto una técnica de pulverización tal como un agente oxidante en la zona aguas abajo del desulfurador de los gases de combustión (Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público N° 2001-162135).

El documento DE 42 41 726 C1 desvela un método para la absorción a escala industrial de mercurio metálico procedente de gases de escape por medio de una solución acuosa de lavado de un agente oxidante, tal como $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, en la que el mercurio metálico y el agente oxidante forman un sistema redox en la solución de lavado que tiene un potencial redox de 800 a 1200 mV.

Divulgación de la invención

Como se ha señalado anteriormente, las técnicas conocidas de eliminación del mercurio en los gases de escape con dióxido de azufre acarrea problemas que incluyen la incapacidad de mantener una elevada tasa de eliminación de forma estable durante un período de tiempo prolongado junto con el problema de que el agente de oxidación para la oxidación del mercurio se consume para oxidar el dióxido de azufre, de forma que se pierde en gran medida, que los aditivos tales como el agente de fijación no se aprovechan de forma eficaz y que el $\text{Hg}^{(0)}$ se vuelve a emitir desde el líquido de absorción debido a una oxidación insuficiente del mercurio. Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un método de tratamiento de los gases de escape que pueda resolver estos problemas de forma integral y mantener una elevada tasa de eliminación del dióxido de azufre de manera estable y del mercurio de manera estable durante un período de tiempo prolongado, en caso de que fluctúen la carga de generación de energía y la composición de los gases de escape.

(1) Primer modo

En el primer modo de la presente invención, se proporciona un método de tratamiento de gases de escape de eliminación de dióxido de azufre de los gases de escape que contienen al menos dióxido de azufre y mercurio mediante la puesta en contacto de los gases de escape con el líquido de adsorción, en el que se añade peroxodisulfato al líquido de adsorción para retirar el mercurio de los gases de escape y en donde además se añade yodo, bromo o un compuesto de cualquiera de ellos al líquido de adsorción con el fin de resolver los problemas anteriores.

Para evitar dudas, cuando se usa en el presente documento, el término persulfato se refiere a peroxodisulfato $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. El persulfato añadido (es decir, peroxodisulfato $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) en el primer modo para realizar la presente invención prácticamente no reacciona con el SO_2 sino que reacciona selectivamente con el $\text{Hg}^{(0)}$ y lo oxida a Hg^{2+} . Por tanto, a diferencia de otros agentes oxidantes, no se consume para oxidar el SO_2 y en consecuencia no es necesario que se añada en exceso, en comparación con otros agentes oxidantes. Desde el punto de vista de la comodidad de la manipulación, se añade persulfato en forma de solución acuosa de una sal de persulfato tal como una solución acuosa de persulfato sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$). El persulfato se añade preferentemente para hacer que la concentración de persulfato en el líquido de absorción sea de 500 a 5000 mg/l (en forma de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$).

Al líquido de absorción se le añade yodo, bromo o un compuesto con cualquiera de ellos. De manera convencional, al líquido de absorción se le añade yoduro de potasio (KI) o bromuro de potasio (KBr) para acelerar la oxidación del $\text{Hg}^{(0)}$ (véase, por ejemplo, Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público N° 10-216476). No obstante, dicha técnica acarrea los problemas identificados anteriormente y los inventores de la presente invención han comprobado que la tasa de eliminación del $\text{Hg}^{(0)}$ no se mejora significativamente con la simple adición de KI o KBr al líquido de absorción. Los inventores de la presente invención investigaron las causas de dicho fenómeno hasta averiguar que el potencial de oxidación-reducción (POR) del líquido de absorción desciende a medida que se incrementa la concentración de KI o KBr añadido al líquido de absorción y no se restaura de forma satisfactoria incluso si el líquido de absorción se somete a un tratamiento de aireación. En otras palabras, los inventores creen que la tasa a la que se produce el I_2 o Br_2 , que es eficaz para la eliminación del $\text{Hg}^{(0)}$, no se incrementa incluso si se añade KI o KBr, el que resulte más apropiado, a una tasa elevada, de manera que no se mejora la tasa de eliminación del $\text{Hg}^{(0)}$. Además, cuando se añade KI o KBr a una tasa elevada, el gas expulsado contiene yodo o bromo, el que sea más apropiado, en gran medida dando lugar a un problema de polución secundaria.

Por otra parte, se ha encontrado que el POR no se reduce incluso si la concentración de KI o KBr añadido se incrementa cuando el KI o KBr coexiste con el persulfato y, si el I_2 o Br_2 que se produce a partir del KI o KBr, el que resulte más apropiado, se reduce una vez mediante la reacción de I_2 o Br_2 con SO_2 , el I_2 o Br_2 , el que resulte más

apropiado, se reproduce como consecuencia de la reacción del producto de reducción con persulfato. Los inventores creen que la reproducción del I_2 o Br_2 únicamente tiene lugar mediante el oxígeno disuelto en un entorno en el que no existe persulfato y el oxígeno disuelto se consume para eliminar el SO_2 de manera que no puede contribuir de forma satisfactoria a la reproducción del I_2 o Br_2 . Por otra parte, los inventores también creen que el persulfato no reacciona con el SO_2 y adopta el papel de mantener la estabilidad del líquido de absorción en una atmósfera oxidante que representa un elevado POR, al tiempo que impide que el yodo o el bromo sean emitidos. Por lo tanto, puesto que el POR se mantiene elevado incluso si fluctúa la concentración de SO_2 y la concentración de O_2 en los gases de escape y/o la carga de la caldera fluctúa, se previene eficazmente que tenga lugar la re-emisión del $Hg^{(0)}$. El persulfato es eficaz no sólo para la eliminación del mercurio sino también para la eliminación de forma estable del dióxido de azufre.

Preferentemente, se añade yodo, bromo o un compuesto de cualquiera de ellos en tal medida que su concentración en el líquido de absorción sea de 0,5 a 8,0 milimol/l (mmol/l) en términos de átomos de yodo o bromo.

Se puede disponer de tal forma que, después de poner en contacto los gases de escape con el líquido de absorción, se observa continuamente la concentración de mercurio en los gases de escape y, cuando la concentración de mercurio se incrementa hasta o por encima de un nivel predeterminado, se inicia una operación de adición de persulfato y también de adición de yodo, bromo o un compuesto de cualquiera de ellos, pero la operación de adición de yodo, bromo o un compuesto de cualquiera de ellos se detiene o su concentración se reduce cuando la concentración de mercurio cae hasta o por debajo del nivel predeterminado. Con dicha disposición, el consumo del aditivo, que puede ser yodo o bromo, se puede reducir y también se puede reducir la posibilidad de que los gases de escape contengan yodo o bromo, cuando el mercurio se puede eliminar de forma satisfactoria simplemente mediante la adición de persulfato.

De manera alternativa, también se puede disponer que el yodo o un compuesto de yodo se añada de antemano al líquido de absorción y la operación de adición de persulfato al líquido de absorción sólo se inicia cuando la concentración de mercurio se incrementa hasta o por encima de un nivel predeterminado, pero se detiene cuando la concentración de mercurio cae hasta o por debajo del nivel predeterminado, debido a que el yodo o un compuesto de yodo es eficaz para la eliminación del mercurio en cierta medida si se añade solo. Preferentemente, la concentración de yodo o del compuesto de yodo en el líquido de absorción se mantiene de 0,5 a 8,0 mmol/l en términos de átomos de yodo o bromo.

Preferentemente, al líquido de absorción que contiene persulfato y yodo o bromo se le realiza un tratamiento de aireación después de ponerlo en contacto con los gases de escape. Preferentemente, el tratamiento de aireación se realiza para así ajustar el POR (en el electrodo de plata/cloruro de plata) del líquido de absorción de 200 a 800 mV y al mismo tiempo ajustar el pH del líquido de absorción de 4,0 a 5,5.

Además, el líquido de absorción puede circular entre el sitio donde entra en contacto con los gases de escape y el sitio donde se somete a tratamiento de aireación. Por ejemplo, en la torre se puede emplear una torre de absorción de tipo dispersión de gases (burbujeo) que tiene una fase líquida de absorción continua y los gases de escape se pueden introducir en una zona superior de la fase líquida de absorción continua, al tiempo que se introduce aire en una parte inferior de la fase líquida de absorción continua. Con esta disposición, se puede hacer circular el líquido de absorción agitándolo en la torre o mediante la utilización de una bomba dispuesta fuera de la torre. La tasa de introducción de aire y la tasa de líquido en circulación se puede ajustar mediante el seguimiento del POR del líquido o de la concentración de yodo o bromo contenido en los gases de escape emitidos. Con dicha disposición, se puede reducir aún más la posibilidad de que el yodo o el bromo estén contenidos en los gases de escape expulsados después de que se hayan añadido.

La razón por la cual es preferible la utilización de una torre de absorción de tipo burbujeo de gases que tiene una fase líquida continua se describe a continuación. En una torre de pulverización de tipo dispersión de líquidos, los gases de escape se ponen en contacto con el líquido de circulación que es oxidado por el aire en un tanque de líquidos y en el que el yodo (bromo) es liberado inmediatamente antes de que sea emitido al exterior de la torre. Por tanto, el yodo (bromo) puede coexistir con el gas emitido con facilidad debido al equilibrio de distribución del yodo (bromo) entre el líquido de circulación y los gases de escape que están en contacto entre sí. Por otra parte, en una torre de absorción de tipo burbujeo de gases que tiene una fase líquida continua, el líquido que contiene yodo (bromo) libre es suministrado desde una parte inferior de la fase líquida hacia una parte superior de la fase líquida de manera que el mercurio se elimina eficazmente de los gases de escape introducidos en la parte superior de la fase líquida. No obstante, el POR del líquido de absorción en la parte superior de la fase líquida es bajo debido a que el dióxido de azufre está siendo absorbido en la parte superior de la fase líquida, de forma que el yodo en la fase líquida apenas se puede mover hacia la fase gaseosa. El yodo (bromo) está contenido en la fase gaseosa (burbujas) en la parte inferior de la fase líquida debido a que el aire se introduce en la parte inferior de la fase líquida con el fin de producir yodo libre. No obstante, el yodo (bromo) en la fase gaseosa se absorbe en la fase líquida que representa un bajo POR al tiempo que se desplaza hacia arriba en la fase líquida y pasa a través de la parte superior de la fase líquida, de manera que los gases de escape expulsados hacia el exterior de la torre no contienen nada de yodo (bromo).

En el presente documento también desvelamos un método de tratamiento de gases de escape que se caracteriza por la adición de yodo gaseoso a gases de escape que contienen al menos dióxido de azufre y mercurio y la posterior puesta en contacto de la mezcla gaseosa con el líquido de absorción en una unidad de desulfuración de gases de combustión de tipo húmeda con el fin de resolver los problemas anteriores.

5 También se ha comprobado que la concentración de mercurio en el gas de salida de una unidad de desulfuración de gases de combustión de tipo húmeda aguas abajo desciende con la adición de yodo gaseoso a los gases de escape antes del proceso de desulfuración. Los inventores creen que la tasa de eliminación del mercurio de una unidad de desulfuración de gases de combustión de tipo húmeda se mejora como consecuencia de que el mercurio metálico es oxidado por el yodo para convertirse en yoduro de mercurio (en otras palabras el $\text{Hg}^{(0)}$ se oxida para convertirse en Hg^{2+}) de manera que se mejora la tasa de eliminación del mercurio en una unidad de desulfuración de gases de combustión de tipo húmeda. Aunque en el primer modo de la presente invención se utiliza la mejora en la tasa de eliminación del mercurio conseguida con la adición de persulfato a la unidad de desulfuración de gases de combustión de tipo húmeda, la adición de yodo, bromo o un compuesto de cualquiera de ellos al líquido de absorción también es un modo preferible de llevar a cabo la presente invención. Aunque en el primer modo de llevar a cabo la presente invención también se aprovecha el fenómeno de que el $\text{Hg}^{(0)}$ se oxida para convertirse en Hg^{2+} y se añade persulfato al líquido de absorción (preferentemente junto con yodo o bromo), también desvelamos que se puede añadir directamente yodo gaseoso a los gases de escape calientes antes de que los gases de escape entren en contacto con el líquido de absorción. A pesar de que en el método desvelado de adición de yodo gaseoso directamente a los gases de escape calientes también se puede añadir líquido de absorción, al cual se le añade un agente oxidante tal como persulfato, a los gases de escape, a continuación no se añade el gas oxidante al líquido de absorción en la unidad de desulfuración de gases de combustión de tipo húmeda, sino al líquido de absorción extraído de la unidad de desulfuración de gases de combustión de tipo húmeda de forma que es añadido a los gases de escape posteriormente. En otras palabras, en el método desvelado de adición de yodo gaseoso directamente a los gases de escape calientes no es indispensable la adición de un agente oxidante.

Puesto que el yodo pertenece al grupo de los halógenos, también es factible que pueda ser eficaz la adición de bromo, cloro o flúor, que pertenecen al grupo de los halógenos. No obstante, con la adición de bromo, cloro o flúor a los gases de escape en una simulación realizada por los inventores de la presente invención no se consiguen mejoras en la tasa de eliminación del mercurio. Se cree que la razón de esto puede ser que el bromo, cloro o flúor reaccionan rápidamente con el dióxido de azufre y se consumen en los gases de escape calientes en presencia de algo de humedad y por tanto no contribuyen a la oxidación del mercurio. Por otra parte, el yodo apenas reacciona con el dióxido de azufre en los gases de escape y el yodo añadido parece contribuir únicamente a la oxidación del mercurio. Preferentemente el yodo se añade a los gases de escape en una relación molar a una concentración (en los gases de escape) de 100 a 10.000 veces la concentración del mercurio en los gases de escape. El efecto de incrementar la tasa de eliminación del mercurio es pequeño cuando la concentración es de 100 veces o inferior, mientras que la tasa de eliminación del mercurio no se incrementa adicionalmente si se añade yodo por encima de una concentración de 10.000 veces.

40 Cuando se añade yodo gaseoso a los gases de escape, se puede calentar yodo pulverizado para producir yodo gaseoso, que a continuación se puede añadir a los gases de escape, o se puede pulverizar directamente yodo pulverizado sobre los gases de escape. A pesar de que el yodo es sólido a temperatura ambiente, es volátil y presenta una elevada presión de vapor de manera que, cuando se añade yodo en forma de polvo sólido, sublima fácilmente para convertirse en yodo gaseoso en los gases de escape calientes. Cuando se dispone una torre de refrigeración de gases/eliminación de polvo aguas arriba (en la zona de entrada de gases) con respecto a la torre de absorción de una unidad de desulfuración de gases de combustión de tipo húmeda, el yodo se puede añadir en la zona de entrada o en la zona de salida de la torre de refrigeración de gases/eliminación de polvo. Cuando el yodo gaseoso se añade en la zona de entrada de la torre de refrigeración de gases/eliminación de polvo, el mercurio resulta oxidado y el mercurio oxidado es parcialmente absorbido en la torre de refrigeración de gases/eliminación de polvo. De forma alternativa, sobre los gases de escape se puede pulverizar un líquido que contiene un compuesto de yodo que desprende yodo gaseoso puede ser una solución acuosa en la que se disuelve yodo o un yoduro a una concentración elevada. Aunque dicha solución acuosa se puede preparar por separado, el líquido de absorción en la unidad de desulfuración de gases de combustión de tipo húmeda aguas abajo se puede extraer parcialmente de forma ventajosa y se puede hacer circular para su utilización. El yodo añadido a los gases de escape se puede consumir en parte para oxidar el mercurio y producir un yoduro y permanecer en parte en forma de yodo en los gases de escape, aunque todo el yodo se absorba en el líquido de absorción en la unidad de desulfuración de gases de combustión de tipo húmeda aguas abajo junto con el dióxido de azufre. Por tanto, el yodo y/o los iones de yodo se concentran en el líquido de absorción hasta un nivel de concentración elevado de forma que el líquido de absorción también se puede pulverizar en parte en los gases de escape en forma de "líquido que contiene un compuesto de yodo que desprende yodo gaseoso". Si es el caso, el líquido de absorción preferentemente contiene yodo o un compuesto de yodo a una concentración de 0,5 a 8,0 mmol/l en términos de átomos de yodo para proporcionar un cierto efecto en la eliminación de mercurio en el líquido de absorción como se ha descrito anteriormente para el primer modo de llevar a cabo la presente invención.

65

- 5 Cuando se hace circular parte del líquido de absorción para su utilización, los iones de yodo en el líquido de absorción preferentemente se oxidan a yodo desde el punto de vista de generar eficazmente yodo gaseoso. Por esta razón, preferentemente se añade un agente oxidante al líquido de absorción antes de pulverizar parcialmente el líquido de absorción sobre los gases de escape. El agente oxidante a añadir al líquido de absorción se puede seleccionar entre peróxido de hidrógeno, persulfatos (tal como persulfato sódico), oxoácidos de yodo (tal como yodato sódico y peryodato sódico) y oxoácidos de cloro (tal como sal sódica del ácido hipocloroso, del ácido cloroso y del ácido clórico). Se prefiere la utilización de persulfato como agente oxidante debido a que el Hg⁽⁰⁾ contenido en los gases de escape se puede eliminar muy eficazmente por medio del contacto gas/líquido con el líquido de absorción en la unidad de desulfuración de gases de combustión de tipo húmeda si se compara con un caso en el que se utiliza únicamente yodo como aditivo. Si se emplea persulfato, está contenido en el líquido de absorción a una concentración de 500 a 5000 mg/l como se ha descrito anteriormente para el primer modo de llevar a cabo la presente invención. De manera alternativa, el líquido de absorción se puede someter a un tratamiento de aireación utilizando un gas que contenga oxígeno (por ejemplo, aire) para incrementar el POR en lugar de añadir un agente oxidante. La operación de añadir un agente oxidante o de exponer el líquido de absorción a un gas que contenga oxígeno se puede realizar sobre el líquido de absorción extraído de la torre de absorción o directamente sobre el líquido de absorción en la torre de absorción. Cuando el líquido de absorción extraído de la torre de absorción se somete a tratamiento de aireación, el gas de salida de la operación se puede introducir en los gases de escape junto con líquido.
- 10
- 15
- 20 El proceso de desulfuración en una unidad de desulfuración de gases de combustión de tipo húmeda se describe en forma esquemática a continuación. En primer lugar, el dióxido de azufre contenido en los gases de escape se absorbe en el líquido de absorción y, aunque el dióxido de azufre absorbido inicialmente se encuentra en el líquido de absorción en forma de iones sulfito (o iones bisulfito), esos iones sulfito se oxidan posteriormente a iones sulfato a medida que el líquido de absorción se somete al tratamiento de aireación utilizando un gas que contenga oxígeno, iones sulfato que a continuación reaccionan con iones de calcio en el líquido de absorción para depositarse en forma de cristales de sulfato de calcio. En un aparato real, no obstante, la región de absorción del dióxido de azufre y la región de oxidación del ion sulfito no están claramente divididas y la totalidad del líquido de absorción en el aparato se puede abordar en muchos casos mediante el denominado modelo de mezcla completa. A la vista de estos casos, posiblemente es seguro decir que existe, al menos en parte, una región de oxidación del líquido de absorción en la que los iones sulfito se pueden oxidar a iones sulfato. Por tanto, el líquido de absorción se puede extraer parcialmente de la región de oxidación para así hacerlo circular directamente y utilizarlo como líquido a introducir en los gases de escape. No obstante, puesto que el POR para la oxidación de los iones yoduro a yodo molecular es superior al POR para la oxidación de los iones sulfito a iones sulfato, el POR del líquido de absorción extraído de la región de oxidación puede no ser necesariamente lo suficientemente elevado para oxidar los iones yoduro a yodo molecular si es lo suficientemente elevado para oxidar los iones sulfito a iones sulfato. Por esta razón, preferentemente se añade por separado un agente oxidante o el líquido de absorción además se somete al tratamiento de aireación con el fin de oxidar satisfactoriamente los iones yoduro a yodo molecular en el líquido.
- 25
- 30
- 35
- 40 Preferentemente, se añade ácido al líquido (solución acuosa, preferentemente líquido de absorción) a introducir en los gases de escape con el fin de producir eficazmente yodo gaseoso a partir de la solución acuosa que contiene yodo cuando se introduce en los gases de escape. Al igual que otros elementos halogenados, el yodo molecular se disuelve más fácilmente en soluciones acuosas alcalinas que en soluciones acuosas ácidas de manera que se produce fácilmente yodo gaseoso cuando se añade ácido para reducir el pH del líquido. Por lo general, el pH del líquido de absorción es de 4,5 a 5,5, pero se puede producir fácilmente yodo gaseoso cuando el pH se reduce de 2 a 3,5 aproximadamente. Aunque no hay limitaciones con respecto al ácido a añadir, desde el punto de vista de los costes y la manipulación por lo general se emplea ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. El yodo gaseoso se producirá fácilmente cuando se incremente la temperatura del líquido que contiene yodo a introducir en los gases de escape. La temperatura preferentemente se encuentra entre 30 y 100 °C, más preferentemente entre 45 y 100 °C debido a que la temperatura del líquido de absorción se incrementa de 40 a 50 °C en los gases de escape de combustión de carbón. Cuando el líquido se pulveriza sobre los gases de escape calientes, inevitablemente se calienta para acelerar la producción de yodo gaseoso. No obstante, el momento de producción de yodo gaseoso se puede anticipar para incrementar la eficacia de eliminación del mercurio al calentar previamente el líquido antes de pulverizarlo.
- 45
- 50
- 55 El yodo puede estar contenido en los gases de salida de la unidad de desulfuración de gases de combustión de tipo húmeda cuando el yodo se acumula en exceso en el líquido de absorción del desulfurador de gases de combustión. Nótese, no obstante, que la concentración de yodo de los gases de salida depende no solamente de la concentración del yodo en el líquido de absorción sino también de la concentración del dióxido de azufre de los gases de entrada. Esto es debido a que la reducción/absorción del yodo gaseoso añadido a los gases de escape se suprime cuando desciende la concentración de dióxido de azufre en los gases de entrada. En otras palabras, la concentración de yodo en los gases de salida se ve afectada por diversos factores que incluyen la concentración de dióxido de azufre en los gases de escape, la concentración de yodo gaseoso del yodo añadido a los gases de escape, la concentración de yodo en el líquido de absorción y el POR del líquido de absorción. Por tanto, la tasa a la cual se añade el yodo sobre el líquido de absorción preferentemente se ajusta de acuerdo con la concentración del dióxido de azufre en los gases de escape con el fin de prevenir que el yodo sea emitido hacia los gases de salida.
- 60
- 65

Los métodos de contacto gas/líquido que se pueden utilizar en las unidades de desulfuración de gases de combustión de tipo húmeda incluyen un método de dispersión de gotas líquidas en la fase gaseosa (la utilización de una torre de pulverización), un método de dispersión de burbujas en la fase líquida (la utilización de una columna de burbujeo) y es preferible la utilización de este último método al uso del primer método debido a que este último método proporciona una elevada eficacia de absorción para los principios en la fase gaseosa. Cuando la presente invención se lleva a cabo a una escala viable en la práctica, preferentemente se puede utilizar una instalación en la que se forman en vertical una sección de contacto gas/líquido 4 y una sección de oxidación del líquido de absorción 6 por separado en el mismo recipiente tal como un reactor de burbujeo a chorro (JBR) descrito en la Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público N° 2001-162135. Un JBR es una instalación diseñada para utilizar este último método, en el que el líquido de absorción circula en el interior de un mismo recipiente y se introduce un gas de escape que contiene dióxido de azufre en el líquido de absorción y adopta la forma de micro-burbujas en un sitio localizado relativamente próximo a la superficie del líquido y en el líquido de absorción se introduce aire utilizado para la oxidación en un sitio cercano a la parte inferior del recipiente. En otras palabras, en el caso de un JBR, se forma una sección de contacto gas/líquido en una región superior del recipiente al tiempo que se forma una región de oxidación del líquido de absorción en una región inferior del recipiente. Así, un JBR tiene la ventaja de que el yodo se vuelve a absorber en la fase líquida si se emite a la fase gaseosa mientras las burbujas pasan a través de la sección de contacto gas/líquido y se expulsa al espacio superior de la superficie líquida, de manera que el gas descargado desde el recipiente prácticamente no contiene nada de yodo incluso cuando los iones de yodo son oxidados mediante la sección de oxidación del líquido de absorción para convertirse en yodo molecular, que a continuación se emite a la fase gaseosa.

A pesar de que las normativas no definen un valor límite para la liberación de yodo para las aguas de drenaje procedentes de las unidades de desulfuración de gases de combustión de tipo húmeda, preferentemente se proporciona una etapa de eliminación de yodo con el fin de prevenir una polución medioambiental secundaria. A continuación, el yodo se puede adsorber y eliminar por medio de un adsorbente tal como carbono activo y posteriormente el adsorbente se regenera para recoger el yodo.

Como se ha descrito anteriormente, en el primer modo para llevar a cabo la presente invención y en el método desvelado de adición de yodo gaseoso directamente a los gases de escape calientes, el mercurio contenido en los gases de escape, en particular el $\text{Hg}^{(0)}$, se puede eliminar de forma estable y eficaz con dióxido de azufre durante un período de tiempo prolongado en unidades de desulfuración de gases de combustión de tipo húmeda.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama esquemático de bloques de un aparato para llevar a cabo la presente invención en el primer modo, que ilustra su configuración.
 La Figura 2 es una gráfica que ilustra la relación entre la concentración de persulfato en el líquido de absorción y la tasa de eliminación del mercurio.
 La Figura 3 es una gráfica que ilustra la relación entre la concentración de iones yoduro, bromuro y cloruro que coexisten y la tasa de eliminación del mercurio.
 La Figura 4 es una gráfica que ilustra la relación entre el POR del líquido de absorción y la tasa de eliminación del mercurio.
 La Figura de referencia 5 es un diagrama esquemático de bloques de un aparato para llevar a cabo el método desvelado de adición de yodo gaseoso directamente a los gases de escape calientes, que ilustra su configuración.
 La Figura de referencia 6 es una gráfica que ilustra la relación entre la concentración de yodo gaseoso añadido y la tasa de eliminación del mercurio.
 La Figura de referencia 7 es una gráfica que ilustra la relación entre la concentración de persulfato sódico añadido y la tasa de eliminación del mercurio.
 La Figura de referencia 8 es una gráfica que ilustra la relación entre la concentración de persulfato sódico y la tasa de consumo del persulfato sódico.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

(1) Ejemplos en el primer modo

Por lo general, para el primer modo para llevar a cabo la invención se puede utilizar una unidad de ensayo de laboratorio que tiene una configuración como la que se ilustra en la Figura 1. En referencia a la Figura 1, se suministra una mezcla gaseosa que contiene nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono y dióxido de azufre procedente de la sección de suministro de gases 1 y se calienta y se humidifica con agua caliente en la sección de calentamiento/humidificación de gases 2. Posteriormente, el vapor de mercurio generado mediante el burbujeo de nitrógeno gaseoso sobre el mercurio en la sección de generación de mercurio 3 se añade a la mezcla gaseosa calentada y humidificada para producir gases de escape simulados. Los gases de escape simulados producidos se ponen en contacto con el líquido de absorción en la sección de contacto gas/líquido 4, cuando se absorben el dióxido de azufre y el vapor de mercurio, se oxidan y se eliminan de los gases de escape simulados. Nótese que, en el caso de la unidad de ensayo de laboratorio ilustrada en la Figura 1, se instala un sistema de reducción 5 debido a

que los gases de escape pueden contener gases de mercurio y gases halogenados dependiendo de las condiciones del experimento.

5 El líquido de absorción que se pone en contacto con los gases de escape simulados en la sección de contacto gas/líquido 4 circula entre la sección de contacto gas/líquido 4 y la sección de oxidación del líquido de absorción 6 y su POR se ajusta en la sección de oxidación del líquido de absorción 6 mediante la exposición al aire y su pH se ajusta mediante ácidos o bases que se añaden procedentes de la sección de suministro de líquidos para ajustar el pH 7. Además, al líquido de absorción se le añaden diversos reactivos que incluyen persulfato sódico y yoduro de potasio mediante la sección de suministro del agente de oxidación/eliminación del mercurio 8. Nótese que la sección de generación de mercurio 3, la sección de contacto gas/líquido 4, la sección de oxidación del líquido de absorción 6, la sección de suministro de líquidos para ajustar el pH 7 y la sección de suministro del agente de oxidación/eliminación del mercurio 8 están contenidas en la cámara termostática de aire 9.

15 El sistema de contacto gas/líquido en la sección de contacto gas/líquido 4 preferentemente es un sistema para la dispersión de burbujas en una fase líquida (tal como una columna de burbujeo) en lugar de un sistema para la dispersión de gotas de líquido en una fase gaseosa (tal como una torre de pulverización) por la razón descrita anteriormente y por el hecho de que este último sistema presenta una eficacia superior para la absorción de los principios en la fase gaseosa. Cuando la presente invención se lleva a cabo a una escala viable en la práctica, preferentemente se puede emplear una disposición para formar tanto la sección de contacto gas/líquido 4 como la sección de oxidación del líquido de absorción 6 en el mismo recipiente, tal como un JBR, descrito en la Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público N° 2001-162135. En un JBR, el líquido de absorción circula en un mismo recipiente y los gases de escape que contienen dióxido de azufre en forma de micro-burbujas se introducen en el líquido de absorción en un sitio relativamente próximo a la superficie del líquido y se introduce aire oxidante en el líquido de absorción en un sitio próximo a la parte inferior del recipiente. En otras palabras, con un JBR, se forma una sección de contacto gas/líquido en una región superior del recipiente, al tiempo que se forma una sección de oxidación del líquido de absorción en una región inferior del recipiente. Así, el yodo libre que se emite en la fase gaseosa procedente de la sección de oxidación del líquido de absorción se vuelve a absorber en la fase líquida mientras que las burbujas pasan a través de la sección de contacto gas/líquido y se emiten hacia un espacio superior de la superficie líquida de manera que el gas descargado procedente del recipiente tiene la característica ventajosa de que prácticamente no contiene nada de yodo libre.

Ejemplo 1

35 Se llevó a cabo un experimento de eliminación del dióxido de azufre y del mercurio procedentes de gases de escape simulados mediante la utilización de la unidad de ensayo de laboratorio de la Figura 1. Se suministró una mezcla gaseosa que contiene SO₂ a una concentración de 1000 ppm, O₂ a una concentración del 5 % en volumen, CO₂ a una concentración del 10 % en volumen y con N₂ que forma el resto procedente de la sección de suministro de gases 1 a una tasa de 100 NL/hora y se calentó y se humidificó para contener la humedad suficiente a 50 °C en la sección de calentamiento/humidificación de gases 2. A continuación, se introdujo N₂ en la sección de generación de mercurio 3 a una tasa de 0,2 NL/hora para generar vapor de mercurio, vapor de mercurio que se añadió a la mezcla gaseosa humidificada para producir gases de escape simulados que contienen Hg⁽⁰⁾ a una concentración de aproximadamente 30 ppb. A continuación los gases de escape simulados producidos se ponen en contacto con el líquido de absorción en la sección de contacto gas/líquido 4 y se toma una muestra de los gases de escape simulados antes y después de la sección de contacto gas/líquido 4 para observar la concentración de mercurio en los gases de escape simulados.

50 La cantidad de líquido de absorción en la sección de contacto gas/líquido 4 y la del líquido de absorción en la sección de oxidación del líquido de absorción 6 se igualaron respectivamente a 200 ml y 1000 ml y el líquido de absorción se condujo para que circulase de forma que su tiempo de residencia en la sección de oxidación del líquido de absorción fuese igual a 1 hora aproximadamente. Se prepararon diferentes líquidos de absorción añadiendo persulfato sódico (Na₂S₂O₈) y un compuesto halogenado (seleccionado entre KI, KBr, KCl, MgI₂ y CuI) a una concentración variable (o sin la adición de este último). Las concentraciones de estos agentes en el líquido se observaron de vez en cuando y los agentes se añadieron para hacer que mantuviesen sus respectivos niveles de concentración predeterminados. La temperatura en la cámara termostática de aire 9 se mantuvo a 50 °C. A pesar de que el pH del líquido de absorción en la sección de contacto gas/líquido se ajustó a 5,0, el POR no se ajustó después de exponer el líquido de absorción al aire.

60 La Figura 2 ilustra la relación entre la concentración de iones persulfato en el líquido de absorción y la tasa de eliminación del mercurio cuando no se añade compuesto halogenado. En la Figura 2, se observa que el efecto de la eliminación del mercurio comenzó ya a aparecer cuando la concentración de iones persulfato era de 500 mg/l y la tasa de eliminación del mercurio se incrementó del 0 % al 40 % aproximadamente a medida que aumentaba la concentración de iones persulfato hasta que alcanzó los 2000 mg/l, pero se mantuvo posteriormente a un nivel constante una vez que la concentración de iones persulfato superó los 2000 mg/l. Se encontró que, cuando la concentración de iones persulfato supera los 5000 mg/l, el oxígeno se disuelve lentamente en el líquido de absorción de forma que fue necesario incrementar la cantidad de aire introducido en el líquido de absorción.

Por otra parte, la Figura 3 ilustra la influencia de la concentración de los iones yoduro, de los iones bromuro y de los iones cloruro que coexisten y también la influencia de los diferentes tipos iónicos sobre la tasa de eliminación del mercurio cuando la concentración de iones persulfato se igualó a 2000 mg/l. La Figura 3 también ilustra la influencia de la concentración de los iones yoduro cuando la concentración de iones persulfato era de 0 mg/l. En la Figura 3, se observa que los iones yoduro y los iones bromuro presentan un efecto remarcable sobre el incremento de la tasa de eliminación del mercurio si se compara con los iones cloruro. También se observa que los iones yoduro tienen el efecto de eliminar el mercurio incluso si la concentración de iones persulfato es de 0 mg/l.

Los números ilustrados entre paréntesis en la Figura 3 son los valores del POR cuando se añaden iones yoduro a concentraciones de 0,5 mmol/l, 5 mmol/l y 10 mmol/l y la concentración de iones persulfato era de 2000 mg/l y 0 mg/l. Como se observa en la Figura 3, el POR aumentaba a medida que la concentración de iones yoduro añadidos se incrementaba cuando la concentración de iones persulfato era de 2000 mg/l, aunque el POR no aumentaba si la concentración de iones yoduro añadidos se incrementaba, e incluso caía ligeramente, cuando la concentración de iones yoduro añadidos y la de iones persulfato era de 10 mmol/l y de 0 mg/l, respectivamente.

Ejemplo 2

Se llevó a cabo un experimento de eliminación del dióxido de azufre y del mercurio procedentes de gases de escape simulados mediante la utilización de la unidad de ensayo de laboratorio de la Figura 1. Se suministró una mezcla gaseosa que contiene SO₂ a una concentración de 1000 ppm, O₂ a una concentración del 5 % en volumen, CO₂ a una concentración del 10 % en volumen y con N₂ que forma el resto procedente de la sección de suministro de gases 1 a una tasa de 100 NL/hora y se humidificó para contener la humedad suficiente a 50 °C en la sección de calentamiento/humidificación de gases 2. A continuación, se introdujo N₂ en la sección de generación de mercurio 3 a una tasa de 0,2 NL/hora para generar vapor de mercurio, vapor de mercurio que se añadió a la mezcla gaseosa humidificada para producir gases de escape simulados que contienen Hg⁽⁰⁾ a una concentración de aproximadamente 30 ppb. A continuación los gases de escape simulados producidos se ponen en contacto con el líquido de absorción en la sección de contacto gas/líquido 4 y se toma una muestra de los gases de escape simulados antes y después de la sección de contacto gas/líquido 4 para observar la concentración de mercurio y la concentración de dióxido de azufre en los gases de escape simulados.

La cantidad de líquido de absorción en la sección de contacto gas/líquido 4 y la del líquido de absorción en la sección de oxidación del líquido de absorción 6 se igualaron respectivamente a 200 ml y 1000 ml y el líquido de absorción se condujo para que circulase de forma que su tiempo de residencia en la sección de oxidación del líquido de absorción fuese igual a 1 hora aproximadamente. El líquido de absorción se preparó añadiendo Na₂S₂O₈ a una tasa de 2000 mg/l (en forma de S₂O₈²⁻) en agua sometida a intercambio iónico. La temperatura en la cámara termostática de aire 9 se mantuvo a 50 °C. El pH del líquido de absorción se ajustó a 5,0 mientras que el POR se ajustó mediante exposición al aire o a oxígeno. La cantidad de aire (oxígeno) utilizada para la exposición se hizo variar dentro de un intervalo entre 10 y 500 veces la demanda teórica de oxígeno con respecto a la cantidad de absorción oxidativa. A medida que se incrementa la cantidad de aire (oxígeno) utilizada para la exposición, el POR aumenta hasta alcanzar de 600 a 800 mV y a continuación permanece sustancialmente constante a ese nivel.

La Figura 4 ilustra la relación entre el POR del líquido de absorción y la tasa de eliminación del mercurio. En la Figura 4, se observa que la tasa de eliminación del mercurio aumenta claramente cuando el POR es no inferior a 150 mV, preferentemente no inferior a 200 mV. Por otra parte, la tasa de eliminación del mercurio no sólo cae claramente, sino que la tasa de desulfuración también cae cuando el POR es inferior a 150 mV. Más específicamente, la tasa de desulfuración fue del 93 % aproximadamente cuando el POR era no inferior a 300 mV, pero fue del 78 % aproximadamente cuando el POR era inferior a 150 mV.

El POR se hizo inferior a 150 mV en este ejemplo en las condiciones en las que la cantidad de aire introducido se hizo considerablemente pequeña. Más específicamente, se obtuvo un POR elevado en las condiciones en las que la cantidad de aire introducido fue considerablemente baja si se compara con un sistema en el que se emplea un líquido de absorción que no contenía iones persulfato. El POR variaba, pero la tasa de eliminación del mercurio prácticamente no cambiaba cuando el pH del líquido de absorción se hizo variar dentro de un intervalo entre 4,0 y 5,5. Por otra parte, la tasa de desulfuración cayó al 85 % cuando el pH del líquido de absorción era no superior a 4,0, pero permaneció invariable y estable cuando el pH era no inferior a 5,0.

Ejemplo 3

El experimento de este ejemplo se llevó a cabo en condiciones idénticas a las del Ejemplo 2 excepto por que se añadió HgCl₂ a los gases de escape a una concentración de 30 ppb y se añadió KI al líquido de absorción a una concentración de 2 mmol/l. No obstante, se seleccionó un valor de 15 l de aire/hora para la tasa de aireación y el POR en esas condiciones fue de 400 a 600 mV.

Además de este ejemplo, se realizó un experimento en un ejemplo comparativo en las mismas condiciones que las de este ejemplo, excepto por que se empleó líquido de absorción que no contenía ni Na₂S₂O₈ ni KI y para la tasa de aireación se seleccionó un valor de 40 l de aire/hora. La tasa de desulfuración observada fue no inferior al 90 %,

pero prácticamente no se pudo eliminar nada de Hg⁽⁰⁾.

Así, se encontró que la disposición de este ejemplo podía mantener una tasa de desulfuración no inferior al 90 %, una tasa de eliminación del Hg⁽⁰⁾ no inferior al 75 % y una tasa de eliminación de HgCl₂ no inferior al 90 % a lo largo de 100 horas con una cantidad de aire utilizado para exposición que era inferior a la cantidad de aire utilizado en el ejemplo comparativo.

Se observó yodo liberado en la sección de contacto gas/líquido 2 y se detectó yodo a una concentración de 8 ppm en los gases de escape procedentes de la sección de contacto gas/líquido 2 inmediatamente después del inicio del experimento de este ejemplo. No obstante, no se observó yodo liberado en la sección de contacto gas/líquido y la tasa de eliminación del Hg⁽⁰⁾ se estabilizó cuando la tasa a la que se condujo el líquido de absorción para que circulase entre la sección de contacto gas/líquido y la sección de oxidación del líquido de absorción 6 se incrementó en un 30 %. Además, no se encontró re-emisión del Hg⁽⁰⁾ procedente del líquido de absorción.

(2) Ejemplos de referencia que desvelan el método de adición de yodo gaseoso directamente a los gases de escape calientes

Por lo general, se puede utilizar una unidad de ensayo de laboratorio que tiene una configuración como se ilustra en la Figura de referencia 5. En referencia a la Figura de referencia 5, se suministra una mezcla gaseosa que contiene nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono y dióxido de azufre procedente de la sección de suministro de gases 11 y se calentó y se humidificó con agua caliente o un calentador en la sección de calentamiento/humidificación de gases 12. Posteriormente, a la mezcla gaseosa calentada y humidificada se le añadió vapor de mercurio generado mediante el burbujeo de nitrógeno gaseoso sobre el mercurio en la sección de generación de mercurio 13 para producir los gases de escape simulados. Los gases de escape simulados producidos en primer lugar se conducen para que atraviesen la primera sección de contacto gas/líquido 14, en la que se pulveriza líquido para generar yodo gaseoso en los gases de escape simulados y añadir yodo gaseoso a los gases de escape simulados. El líquido de absorción en la segunda sección de contacto gas/líquido, que se describe a continuación, se puede utilizar parcialmente como líquido para generar el yodo gaseoso a añadir. De manera alternativa, se puede añadir directamente yodo gaseoso a los gases de escape simulados procedentes de la sección de generación de gases aditivos 15. La sección de generación de gases aditivos 15 está diseñada para calentar yodo pulverizado con el fin de sublimarlo y generar yodo gaseoso. La unidad de ensayo de laboratorio ilustrada en la Figura de referencia 5 está diseñada de forma que permita que los gases de escape simulados eviten la primera sección de contacto gas/líquido 14 con el fin de comparar.

Los gases de escape simulados a los que se les añade yodo gaseoso a continuación se conducen para que atraviesen la segunda sección de contacto gas/líquido 16, en la que se eliminan el dióxido de azufre y el mercurio a medida que entran en contacto con el líquido de absorción. La segunda sección de contacto gas/líquido 16 es un sistema de contacto gas/líquido de tipo columna de burbujeo y el líquido de absorción se conduce para que circule entre la segunda sección de contacto gas/líquido 16 y la sección de oxidación del líquido de absorción 17. El líquido de absorción se somete a tratamiento de aireación en la sección de oxidación del líquido de absorción 17 de manera que los iones sulfito en el líquido de absorción se oxidan para convertirse en iones sulfato. Además, al líquido de absorción se le puede añadir un compuesto de yodo tal como yoduro de potasio, procedente de la primera sección de suministro de agente 18. Por otra parte, se puede inyectar un agente alcalino procedente de la sección de suministro de bases para el ajuste del pH 19 para ajustar el pH del líquido de absorción (preferentemente de 4,5 a 5,5). Los gases de salida procedentes de la segunda sección de contacto gas/líquido se conducen para que atraviesen un sistema de reducción 20 y en consecuencia se eliminan el mercurio y el yodo que permanecen en el gas.

Cuando el líquido de absorción para pulverización que contiene yodo se pulveriza sobre la primera sección de contacto gas/líquido 14, se añade un compuesto de yodo en la sección de oxidación del líquido de absorción 17 procedente de la primera sección de suministro del agente 18 y el líquido de absorción extraído procedente de la sección de oxidación del líquido de absorción 17 se bombea y se introduce en la primera sección de contacto gas/líquido 14 por medio del recipiente de residencia del líquido 21. Se puede introducir una solución acuosa de persulfato sódico en el recipiente de residencia del líquido 21 procedente de la segunda sección de suministro del agente 22. Además, el pH del líquido de absorción que contiene yodo que se debe pulverizar sobre los gases de escape simulados se puede reducir (preferentemente de 2,0 a 3,5) con la adición de ácido clorhídrico al recipiente de residencia del líquido 21 procedente de la segunda sección de suministro del agente 22. Cuando, por otra parte, se añade directamente yodo gaseoso a los gases de escape simulados, se llena yodo pulverizado sobre la sección de generación de gases aditivos 15 y se conduce nitrógeno gaseoso caliente (preferentemente a 50 °C aproximadamente) para que la atraviese de forma que genere yodo gaseoso, cuya concentración se ajusta mediante nitrógeno gaseoso y que a continuación se suministra en los gases de escape. Nótese que toda la unidad de ensayo de laboratorio está contenida en una cámara termostática de aire y se mantiene a una temperatura constante (de manera preferente a 45 °C aproximadamente).

En cada uno de los ejemplos y en el ejemplo comparativo que se describe a continuación, los gases de escape simulados que contienen dióxido de azufre (SO₂) a una concentración de 600 ppm, oxígeno (O₂) a una

concentración del 5 % en volumen, dióxido de carbono (CO₂) a una concentración del 10 % en volumen y con N₂ que forma el resto se hicieron fluir hacia la unidad de ensayo de laboratorio a una tasa de 400 NL/hora y la concentración de mercurio (Hg⁽⁰⁾) en los gases de escape simulados se igualó a 50 mg/Nm³ con el ajuste de la tasa de suministro de nitrógeno gaseoso en la sección de generación de mercurio 13. A continuación, se evaluaron la

5 tasa de eliminación del mercurio y la tasa de eliminación del dióxido de azufre (tasa de desulfuración) observando la concentración del mercurio y la concentración del dióxido de azufre en los gases de salida procedentes de la segunda sección de contacto gas/líquido 16. Además, la sección de oxidación del líquido de absorción 17 se cargó con líquido de absorción simulado (preparado al disolver cloruro de calcio (CaCl₂) en agua a una concentración de Cl⁻ de 10.000 ppm en peso y se añadió yeso en una cantidad equivalente al 5 % en peso en forma de CaSO₄·2H₂O).

10 A continuación, la concentración de yodo, la concentración de óxido y el valor de pH se ajustaron en función del líquido de absorción simulado. La temperatura de toda la unidad de ensayo de laboratorio se ajustó para que se mantuviese a 45 °C.

Ejemplo comparativo

15 Los gases de escape simulados preparados de la forma descrita anteriormente se condujeron para que atravesasen directamente la segunda sección de contacto gas/líquido 16. En otras palabras, se evitó la primera sección de contacto gas/líquido 14 y no se añadió yodo gaseoso procedente de la sección de generación de gases aditivos 15. El pH del líquido de absorción se ajustó a 4,5 mediante la adición de un agente alcalino en la segunda sección de

20 contacto gas/líquido 16 y tanto la temperatura de los gases de escape simulados como la del líquido de absorción se ajustaron a 45 °C. En ese momento, la tasa de eliminación del mercurio era no superior a 5 % y la tasa de desulfuración era del 85 % aproximadamente.

Ejemplo de referencia 5

25 Se realizó un experimento de la misma forma que en el ejemplo comparativo, excepto por que se introdujo yodo procedente de la sección de generación de gases aditivos 15. Más específicamente, se añadió yodo gaseoso a los gases de escape simulados a una concentración dentro de un intervalo entre 0 y 40 ppm en volumen (de 0 a 7140 veces la concentración de mercurio en una relación molar). La Figura de referencia 6 ilustra la relación entre la

30 concentración de yodo y la tasa de eliminación del mercurio obtenida en este ejemplo. Como se observa en la Figura de referencia 6, la tasa de eliminación del mercurio (Hg⁽⁰⁾) se incrementó drásticamente desde el 10 % al 60 % aproximadamente cuando se añade yodo gaseoso a una concentración de 5 ppm en volumen (892 veces la concentración de mercurio en una relación molar) y volvió a aumentar posteriormente a medida que la concentración de yodo añadido se incrementa si se compara con un ejemplo en el que no se añade yodo gaseoso. Por otra parte,

35 la tasa de desulfuración permaneció de forma constante al 85 % aproximadamente como en el ejemplo comparativo, independientemente de la concentración de yodo. La concentración de yodo en los gases de salida procedente de la segunda sección de contacto gas/líquido 16 estaba por debajo del límite de detección del tubo de detección y del método de absorción de bases.

Ejemplo de referencia 6

40 Se realizó un experimento de la misma forma que en el ejemplo comparativo excepto por que los gases de escape simulados se condujeron para que atravesasen la primera sección de contacto gas/líquido 14 y se añadió líquido que contiene yodo a los gases de escape simulados. Más específicamente, se añadió una solución acuosa de yoduro de potasio (KI) a la sección de oxidación del líquido de absorción 17 procedente de la primera sección de suministro del agente de 18 para de esta forma hacer que la concentración de yodo en el líquido de absorción fuese igual a 4

45 mmol/l (de forma constante). Además, se añadió una solución acuosa de persulfato sódico al recipiente de residencia del líquido 21 procedente de la segunda sección de adición del agente 22 para de esta forma hacer que la concentración de persulfato sódico (Na₂S₂O₈) en el líquido a pulverizar sobre los gases de escape simulados en la

50 primera sección de contacto gas/líquido 14 fuese igual al valor definido de 0 a 6 mmol/l. La tasa de adición del líquido a añadir a la primera sección de contacto gas/líquido 14 se hizo equivalente a 1,0 en términos de relación líquido/gas (l/m³).

55 La Figura de referencia 7 ilustra la relación entre la concentración de persulfato sódico y la tasa de eliminación del mercurio. Como se observa en la Figura de referencia 7, la tasa de eliminación del mercurio se mejora proporcionalmente con la concentración de persulfato sódico añadido hasta que la concentración alcanza los 2 mmol/l, pero permanece plana al 95 % aproximadamente más allá del nivel de concentración anterior. Por otra parte, la tasa de desulfuración era del 90 % aproximadamente incluso cuando la concentración de persulfato sódico era

60 cero, para poner de manifiesto una mejora con respecto al Ejemplo de referencia 5 (en donde se añade directamente yodo gaseoso). A continuación, la tasa de desulfuración aumentó gradualmente hasta el 95 % aproximadamente con el incremento de la concentración de Na₂S₂O₈ en el líquido de absorción. Se detectó yodo en los gases de salida procedentes de la segunda sección de contacto gas/líquido sólo a bajas concentraciones (no superior a 1 ppm) cuando la concentración de persulfato sódico era de 6 mmol/l, pero no se detectó yodo cuando la concentración de persulfato sódico era de 0 a 5 mmol/l. Por tanto, parece que el sulfato sódico se añade

65 preferentemente a una concentración de 1 a 5 mmol/l.

La Figura de referencia 8 ilustra la tasa de consumo, o el consumo por unidad de tiempo, del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ a concentraciones no inferiores a 2 mmol/l cuando la tasa de eliminación del mercurio alcanza un nivel constante. Como se observa en la Figura de referencia 8, la tasa de consumo del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ se incrementa con el incremento de la concentración del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en el líquido de absorción. Por tanto, es ventajoso mantener baja la concentración del persulfato sódico añadido cuando la tasa de eliminación del mercurio permanece plana. En este ejemplo, 2 mmol/l es una concentración óptima de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en el líquido de absorción.

Ejemplo de referencia 7

Se llevó a cabo un experimento de la misma forma que en el Ejemplo de referencia 6 excepto por que se sustituyó el persulfato sódico por peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o hipoclorito sódico (NaClO) como agente oxidante y su concentración se mantuvo a 2 mmol/l. La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos. Nótese que la Tabla 1 representa la tasa de eliminación del mercurio observada cuando se utiliza persulfato sódico como referencia (Ejemplo de referencia 6).

Tabla 1

Tipo de agente oxidante	H_2O_2	NaClO	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$
Tasa de eliminación del mercurio (%)	85	95	92

Como se observa en la Tabla 1, mientras que el peróxido de hidrógeno presenta una tasa de eliminación del mercurio ligeramente inferior al persulfato sódico, el hipoclorito sódico proporcionó un resultado equivalente o superior al del persulfato sódico. No obstante, en plantas reales en las que la temperatura de los gases de escape es considerablemente alta, parece que el peróxido de hidrógeno y el hipoclorito sódico se pueden descomponer y/o consumir a una tasa relativamente elevada en la reacción con dióxido de azufre.

Ejemplo de referencia 8

Se realizó un experimento de la misma forma que en el Ejemplo de referencia 6, excepto por que se añadió ácido clorhídrico además del persulfato sódico y el pH del líquido a añadir a los gases de escape simulados se redujo hasta 2,5. No obstante, la concentración del persulfato sódico a añadir se igualó a 1,0 mmol/l. Como consecuencia, la tasa de eliminación del mercurio fue del 90 % aproximadamente, que pone de manifiesto una mejora con respecto al Ejemplo 2 (80 % aproximadamente) en el que se añadió persulfato sódico a la misma concentración.

REIVINDICACIONES

1. Un método de tratamiento de gases de escape, de eliminación de dióxido de azufre procedente de los gases de escape que contienen al menos dióxido de azufre y mercurio mediante la puesta en contacto de los gases de escape con líquido de absorción, en el que se añade peroxodisulfato al líquido de absorción para eliminar el mercurio de los gases de escape; **caracterizado por que** además se añade yodo, bromo o un compuesto de cualquiera de ellos al líquido de absorción.
2. El método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se añade peroxodisulfato para conseguir una concentración de peroxodisulfato igual a entre 500 y 5000 ml/l.
3. El método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que se añade yodo, bromo o un compuesto de cualquiera de ellos para así conseguir que su concentración sea igual de 0,5 a 8,0 mmol/l en términos de átomos de yodo o de bromo.
4. El método de tratamiento de los gases de escape de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se observa de forma continua una concentración de mercurio de los gases de escape después de que los gases de escape se hayan puesto en contacto con el líquido de absorción y se inicia una operación de adición de yodo, bromo o un compuesto de cualquiera de ellos cuando la concentración de mercurio no se reduce más allá de un nivel predeterminado pero que se detiene o se reduce cuando la concentración de mercurio cae hasta o por debajo del nivel predeterminado.
5. El método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que se mantiene una concentración de yodo o de un compuesto de yodo del líquido de absorción de 0,5 a 8,0 mmol/l en términos de átomos de yodo, mientras se observa de forma continua la concentración de mercurio de los gases de escape después de que los gases de escape se hayan puesto en contacto con el líquido de absorción y se detiene una operación de adición de peroxodisulfato cuando la concentración de mercurio cae hasta o por debajo del nivel predeterminado.
6. El método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el líquido de absorción se somete a un tratamiento de aireación después de que se pone en contacto con los gases de escape.
7. El método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el aire se introduce para el tratamiento de aireación de manera que el líquido de absorción presenta un POR de 200 a 800 mV y un valor de pH de 4,0 a 5,5.
8. El método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, en el que el líquido de absorción se conduce para que circule entre el sitio en el que se pone en contacto con los gases de escape y el sitio del tratamiento de aireación.
9. El método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la reivindicación 8, en el que se emplea una torre de absorción de tipo burbujeo de gases que tiene una fase continua del líquido de absorción en la torre y los gases de escape se introducen en una zona superior de la fase continua para que así se pongan en contacto con el líquido de absorción mientras el aire se introduce en una zona inferior de la fase continua con el fin de someter al líquido de absorción al tratamiento de aireación y en el que el líquido de absorción se agita en la torre o se hace circular por medio de una bomba dispuesta en el exterior de la torre.

FIG. 1

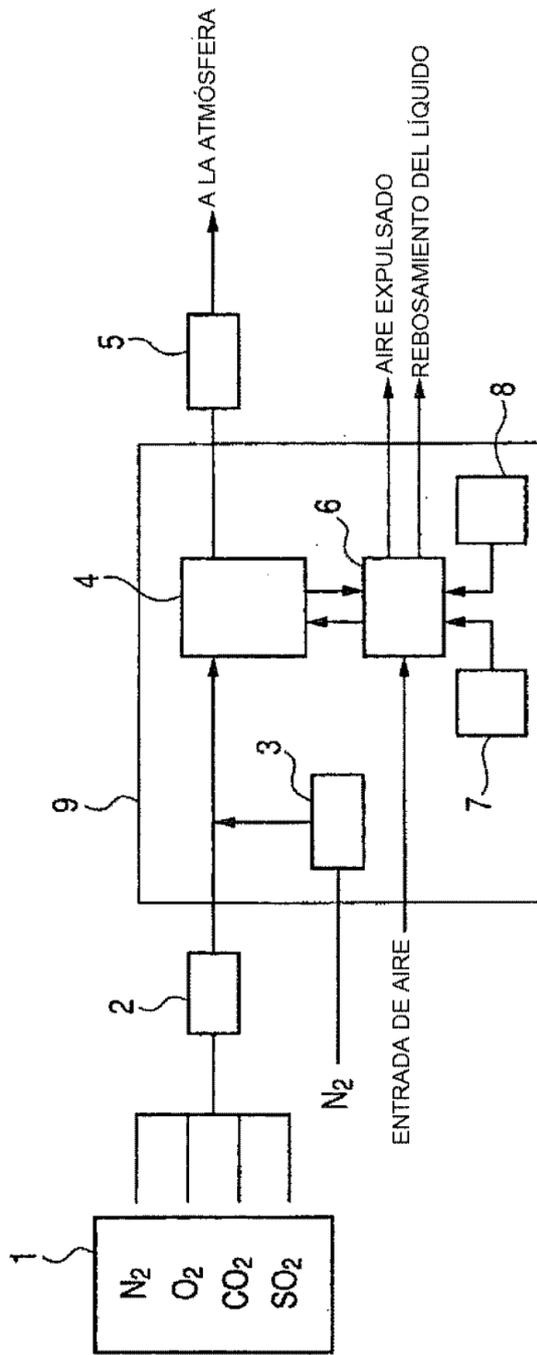


FIG. 2

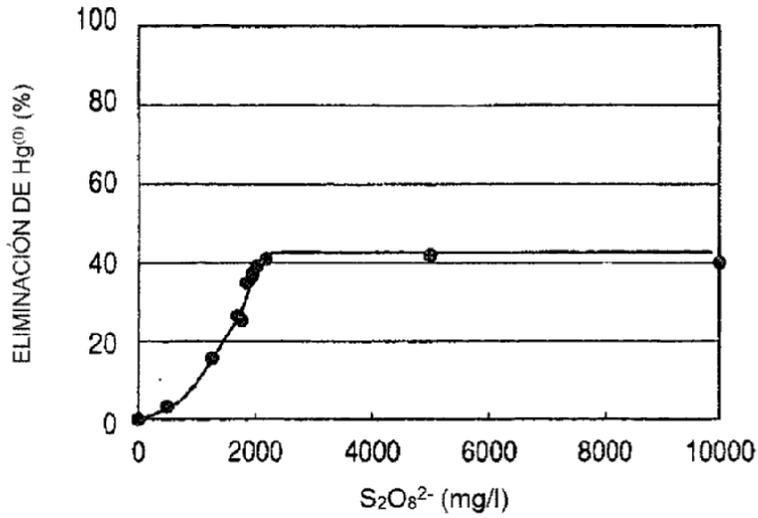


FIG. 3

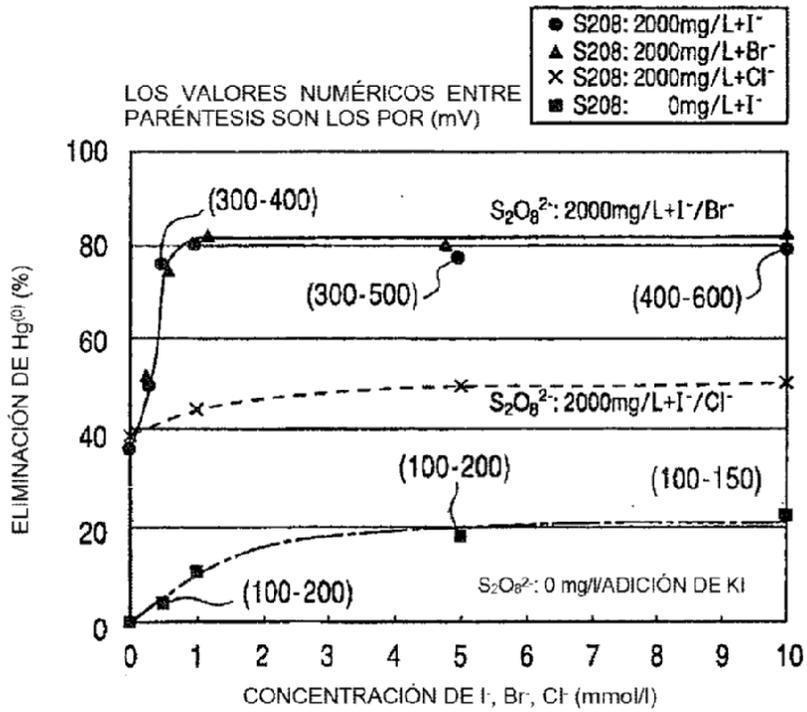


FIG. 4

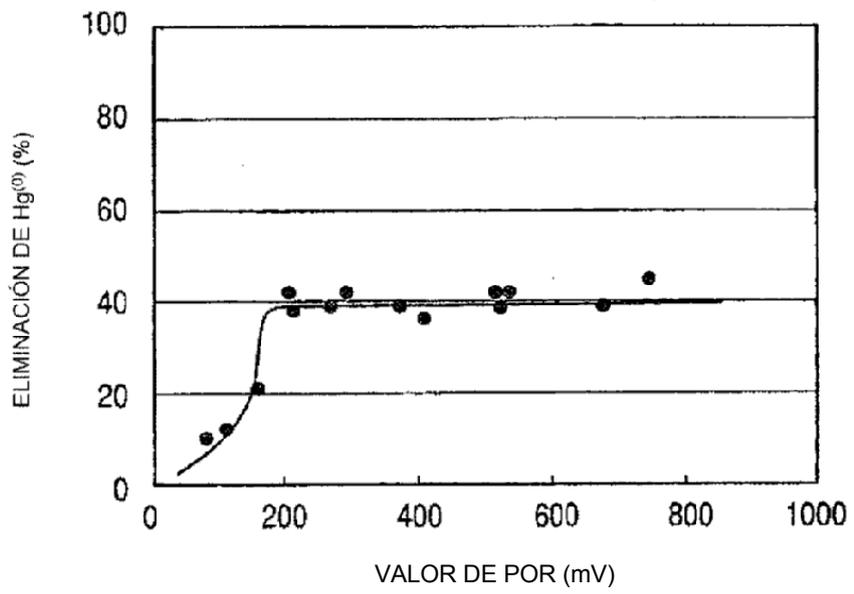


FIG. DE REFERENCIA 5

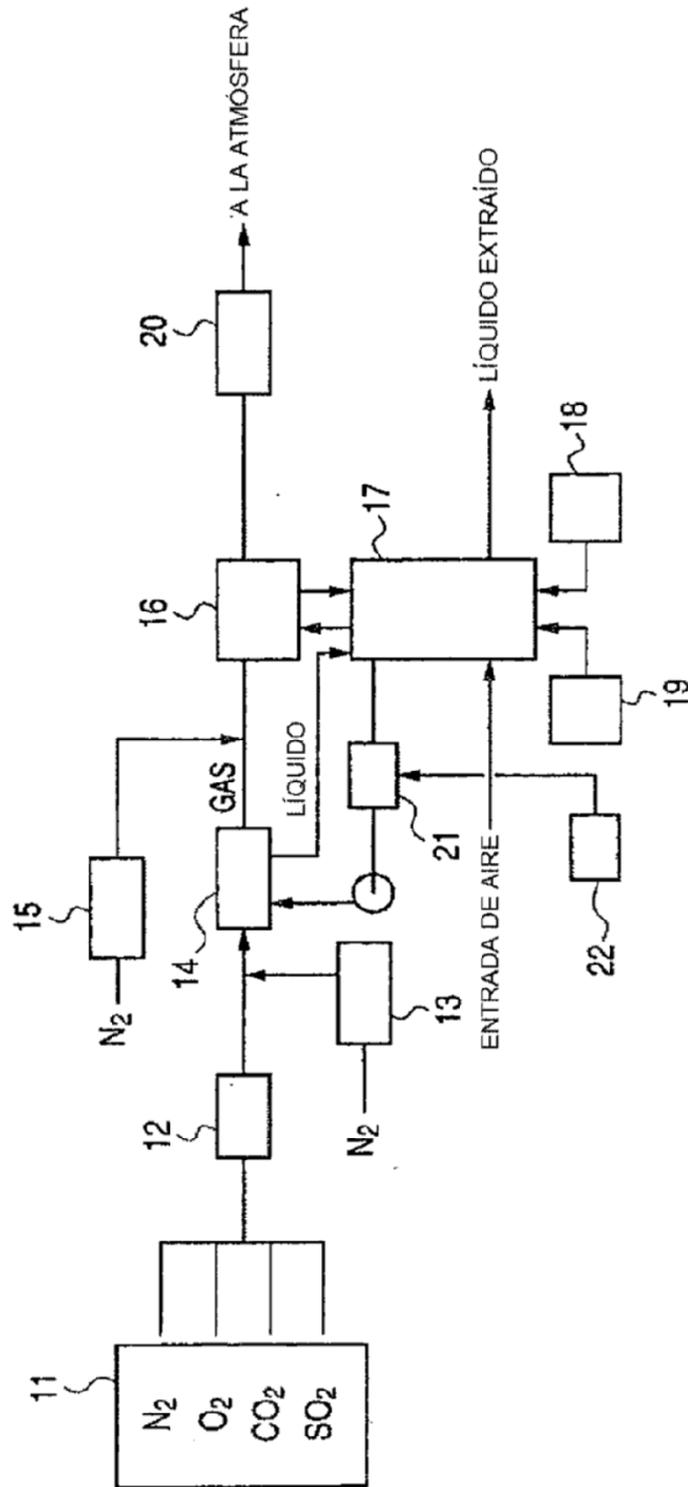


FIG. DE REFERENCIA 6

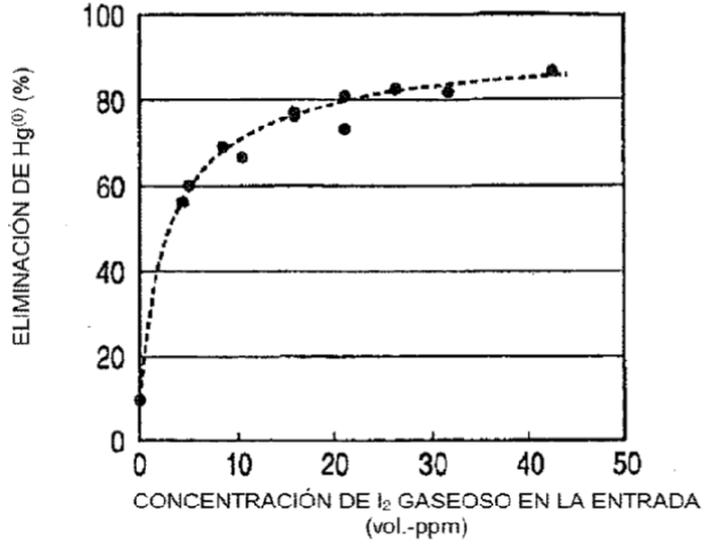


FIG. DE REFERENCIA 7

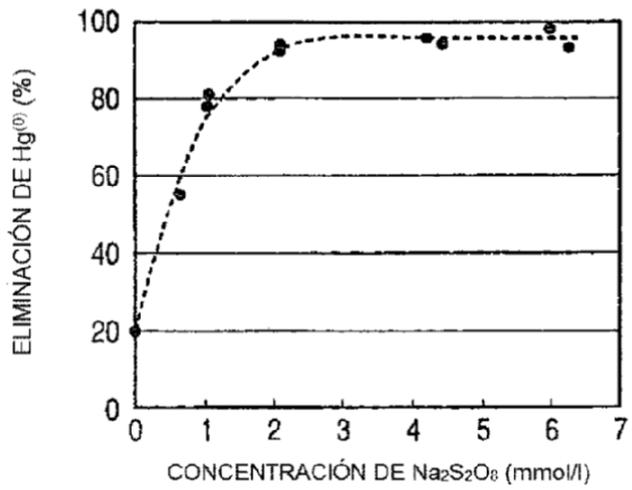


FIG. DE REFERENCIA 8

