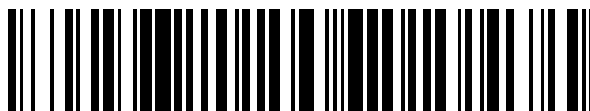


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 629**

51 Int. Cl.:

B01D 53/00 (2006.01)

B01D 53/74 (2006.01)

C02F 1/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2012** **E 12740553 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015** **EP 2734283**

54 Título: **Método para eliminar impurezas de condensado de gas de combustión**

30 Prioridad:

19.07.2011 EP 11174529

29.03.2012 EP 12162016

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

01.12.2015

73 Titular/es:

PURETEQ A/S (50.0%)

Norgesvej 13, Tved

5700 Svendborg, DK y

SØGAARD, DENNIS (50.0%)

72 Inventor/es:

SØGAARD, DENNIS

ES 2 552 629 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 para eliminar impurezas de condensado de gas de combustión

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método y a un sistema para eliminar impurezas de gas de combustión y/o un condensado del mismo. La invención se refiere además a un condensado de gas de combustión purificado que puede obtenerse mediante el uso del método de la invención. La invención también se refiere a un sistema para
10 eliminar impurezas de gas de combustión y/o un condensado del mismo.

Antecedentes

Están disponibles diversos sistemas, métodos y centrales para limpiar gas de combustión. El gas de combustión contiene diversos componentes que incluyen metales y compuestos de los mismos. Resulta deseable limitar la concentración de estas impurezas del gas de combustión antes de la liberación del gas de combustión a la atmósfera.

Normalmente, el gas de combustión contiene metales pesados tóxicos, tales como plomo, cadmio, mercurio, bario. Además, el gas de combustión contiene normalmente componentes sólidos tales como cenizas volantes. Estos compuestos y componentes son tóxicos y altamente indeseables.

Por tanto, resulta deseable extraer estas impurezas del gas de combustión ya que son altamente tóxicas para el medio ambiente.

En centrales eléctricas, el gas de combustión resultante de la quema de combustible fósil se usa con frecuencia para calentar líquidos, tales como agua de calefacción urbana de retorno, con el fin de transferir la energía calorífica presente en el gas de combustión al líquido. Después, el líquido calentado se usa con frecuencia para proporcionar calor a domicilios en la población circundante.

Durante este procedimiento de transferencia de calor, el gas de combustión se condensa, mediante lo cual se produce un condensado de gas de combustión. Este condensado contiene cantidades importantes de los compuestos tóxicos que se originan del gas de combustión. Las centrales grandes pueden producir cantidades muy grandes de condensado de gas de combustión sucio. Normalmente, la producción de energía a partir de 1 tonelada (1.000 kg) de petróleo produce aproximadamente 1 tonelada de agua que se emite con el gas de combustión. La producción de la misma cantidad de energía a partir de madera (madera seca) requiere aproximadamente 2 toneladas de madera seca que producen aproximadamente 2 toneladas de agua que se emite con el gas de combustión. La producción de la misma cantidad de energía a partir, por ejemplo, de sauce requiere 4 toneladas de sauce (el sauce tiene un contenido en agua de normalmente el 50%) y produce aproximadamente 4 toneladas de agua que se emite con el gas de combustión. Por tanto, se producen condensados de gas de combustión en enormes cantidades.

Hasta la presente invención, este condensado se ha descargado de manera rutinaria en el entorno circundante. Sin embargo, esta descarga de condensado presenta un riesgo sustancial para el medio ambiente y por tanto es altamente indeseable.

Con el fin de descargar este condensado de manera segura en el entorno, es necesario eliminar o reducir sustancialmente la cantidad de estos compuestos tóxicos en el condensado.

Sin embargo, con el fin de hacer que tal purificación sea viable para su uso en la purificación de condensado de gas de combustión, el procedimiento debe ser sencillo, eficaz y económico. De ese modo, el condensado puede convertirse en un recurso de una manera sencilla y económica que puede usarse para varios fines incluyendo agua potable para ganado, irrigación de cultivos, producción de hábitats de zonas húmedas, acuicultura y cultivos hidropónicos. De ese modo, el condensado de gas de combustión puede convertirse en un recurso valioso. Sin embargo, tal posible uso requiere una purificación suficiente del condensado con el fin de sostener la idoneidad medioambiental.

En métodos de tratamiento usados de manera convencional, el tratamiento no es lo suficientemente eficaz en cuanto a la purificación del gas de combustión hasta un nivel seguro para el medio ambiente. Especialmente, las cantidades de metales pesados han sido insatisfactorias hasta la presente invención en condensados de gas de combustión tratados de manera convencional (o no tratados). Por consiguiente, siempre existe una necesidad en la técnica de una purificación más eficaz de gas de combustión. Además, existe una necesidad en la técnica de métodos sencillos y económicos de reducción de las cantidades de metales pesados en condensados de gas de combustión.

Además, existe una necesidad en la técnica de producir condensado de gas de combustión con una calidad que lo convierta en un recurso para usos de reciclaje.

Los compuestos tóxicos concentrados que pueden obtenerse a partir del condensado pueden usarse en otras industrias, por ejemplo en la industria del cemento.

5 Divulgación de la invención

Por consiguiente, un objeto de la invención era proporcionar un método sencillo y económico para purificar eficazmente gas de combustión. Un objeto adicional de la invención era proporcionar un método sencillo y económico de purificar eficazmente un condensado de gas de combustión.

El origen del gas de combustión o un condensado del mismo puede proceder de varias fuentes diferentes tales como de la combustión de material residual, combustión de combustibles, quema de material de madera, biogases, producción de petróleo, etc. También debe entenderse que el gas de combustión puede usarse en el método según la presente invención en forma gaseosa o puede ser un condensado líquido que puede ser parcialmente acuoso.

Según la presente invención, un condensado de gas de combustión significa un líquido acuoso formado al menos parcialmente a partir del vapor presente en el gas de combustión. Habitualmente, cuando se producen, los gases de combustión están presentes a una temperatura elevada. Al enfriarse, algunos constituyentes del gas de combustión se condensarán para dar un líquido, que se menciona según la invención como condensado de gas de combustión. Preferiblemente, el condensado según la invención se forma exclusivamente a partir del vapor presente en el condensado de gas de combustión. Preferiblemente, se pretende que un condensado de gas de combustión en la presente divulgación sea un condensado de gas de combustión sucio y no purificado a menos que se mencione específicamente que el condensado de gas de combustión es "neutro" o "alcalino", lo que significa un condensado de gas de combustión purificado o un condensado de gas de combustión en proceso de purificarse. Sin embargo, cuando se forma gas de combustión o un condensado del mismo el pH también puede ser un pH bajo o muy bajo. El condensado de gas de combustión purificado final en la presente divulgación es un condensado de gas de combustión neutro.

Según la presente invención, un condensado de gas de combustión sucio significa un líquido acuoso formado al menos parcialmente a partir del vapor presente en el gas de combustión.

Según la presente invención, un gas de combustión neutro o un condensado del mismo significa un líquido acuoso formado al menos parcialmente a partir del vapor presente en el gas de combustión, en el que el pH se ha ajustado a un pH de por ejemplo aproximadamente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 10, tal como por ejemplo entre aproximadamente 6 y aproximadamente 9, tal como por ejemplo entre aproximadamente 7 y aproximadamente 8, o tal como por ejemplo de aproximadamente 5,0, tal como por ejemplo de aproximadamente 5,5, tal como por ejemplo de aproximadamente 6,0, tal como por ejemplo de aproximadamente 6,5, tal como por ejemplo de aproximadamente 7,0, tal como por ejemplo de aproximadamente 7,5, tal como por ejemplo de aproximadamente 8,0, tal como por ejemplo de aproximadamente 8,5, tal como por ejemplo de aproximadamente 9,0, tal como por ejemplo de aproximadamente 9,5, tal como por ejemplo de aproximadamente 10,0, tal como por ejemplo de aproximadamente 10,5. Preferiblemente, el condensado de gas de combustión neutro tiene un pH de por ejemplo entre aproximadamente 7 y aproximadamente 8.

Según la presente invención, el gas de combustión o un condensado del mismo también puede ser ácido, tal como que tiene un pH en el intervalo de por ejemplo aproximadamente -1 a aproximadamente 5, tal como por ejemplo de aproximadamente 0 a aproximadamente 4, tal como por ejemplo de aproximadamente 1 a aproximadamente 3, tal como por ejemplo de aproximadamente 1 a aproximadamente 2, tal como por ejemplo de aproximadamente 0, tal como por ejemplo de aproximadamente 0,5, tal como por ejemplo de aproximadamente 1,0, tal como por ejemplo de aproximadamente 1,5, tal como por ejemplo de 2,0, tal como por ejemplo de 2,5, tal como por ejemplo de 3,0, tal como por ejemplo de 3,5, tal como por ejemplo de 4,0, tal como por ejemplo de 4,5.

Según la presente invención, un gas de combustión alcalino o un condensado del mismo significa un líquido acuoso formado al menos parcialmente a partir del vapor presente en el gas de combustión que tiene un pH de por ejemplo aproximadamente 9 o más, tal como por ejemplo de aproximadamente 9,5 o más, tal como por ejemplo de aproximadamente 10,0 o más, tal como por ejemplo de aproximadamente 10,5 o más, tal como por ejemplo de aproximadamente 11,0 o más, tal como por ejemplo de aproximadamente 11,5 o más, tal como por ejemplo de aproximadamente 12,0 o más, tal como por ejemplo de aproximadamente 12,5 o más, tal como por ejemplo de aproximadamente 13,0 o más, tal como por ejemplo de aproximadamente 13,5 o más, tal como por ejemplo de aproximadamente 14 o más, tal como por ejemplo de aproximadamente 14,5 o más. Preferiblemente, el condensado de gas de combustión alcalino tiene un pH de por ejemplo entre aproximadamente 10 y aproximadamente 15, tal como por ejemplo entre aproximadamente 11 y aproximadamente 14, por ejemplo entre aproximadamente 11 y aproximadamente 14, por ejemplo entre aproximadamente 12 y aproximadamente 13.

El condensado de gas de combustión contiene las cantidades importantes de las impurezas tóxicas inicialmente presentes en el gas de combustión. La cantidad de condensado producido por volumen de gas de combustión depende del origen del gas de combustión, es decir depende del combustible usado para producir el gas de

combustión. Se alcanzan cantidades sustanciales de condensado cuando se queman combustibles biológicos, tales como madera, paja, virutas y pastillas para producir energía.

Otro objeto de la invención era proporcionar un método que conserve la energía térmica del gas de combustión, al tiempo que simultáneamente proporcione un producto residual líquido suficientemente puro como para descargarse directamente en el entorno o usarse como recurso de agua seguro, al tiempo que proporcione simultáneamente un producto residual sólido concentrado que contenga las cantidades importantes de compuestos tóxicos inicialmente presentes en el gas de combustión.

El documento EP1621520 da a conocer un método y un aparato para generar agua dulce usando diferentes clases de gas de combustión de escape y agua de mar. Los métodos y aparatos descritos en la técnica anterior no son adecuados para tratar gas de combustión condensado y reducir la cantidad de metales tóxicos.

Además, entre otros, el dióxido de azufre (SO_2) es un gas que se crea mediante la oxidación de materiales que contienen azufre tales como carbón, petróleo y gas natural. Por consiguiente, una serie de compuestos que contienen azufre están presentes en el gas de combustión, tales como por ejemplo tioles o mercaptanos (R-SH), dióxido de azufre (SO_2), trióxido de azufre (SO_3), sulfuro de hidrógeno (H_2S), etc. Por tanto, resulta deseable desarrollar procedimientos eficaces para la eliminación de tales compuestos antes de la liberación de gases de combustión o condensados de los mismos al entorno. Durante mucho tiempo, se ha considerado deseable limitar la concentración de dióxido de azufre en gases de combustión que se liberan a la atmósfera. Esto se ha logrado comúnmente tratando los gases de combustión industriales mediante lavado en húmedo con un líquido de lavado alcalino acuoso. Los líquidos de lavado resultantes pueden contener cargas considerables de sulfato, normalmente en forma de sulfato de sodio altamente soluble (NaSO_4). Éste es el caso en particular cuando se usan cantidades comparativamente bajas de carbonato de calcio en el lavado en húmedo para prevenir la formación de precipitados de sulfato de calcio dentro del dispositivo de lavado en húmedo. Las concentraciones de sulfato aumentadas en aguas residuales son generalmente indeseables debido a la capacidad de corrosión del sulfato frente a conductos de cobre y al riesgo de formación reductora de sulfuro de hidrógeno (H_2S) tóxico y corrosivo.

El documento US3873532 da a conocer un método para eliminar dióxido de azufre a partir de gases de combustión mediante lavado en húmedo. Según la memoria descriptiva, los gases que contienen dióxido de azufre se transportan a un dispositivo de lavado de gases, en el que se lavan con un líquido de lavado alcalino acuoso basado en hidróxido de sodio o carbonato de sodio. Se extrae un flujo parcial del líquido a partir del dispositivo de lavado de gases para regenerarse y se transporta a un recipiente para la adición de iones de calcio en forma de Ca(OH)_2 . Se alimenta el líquido a un dispositivo de sedimentación para la sedimentación de sulfato de calcio precipitado que se recircula al recipiente. Se alimenta el sobrenadante de líquido de lavado a un dispositivo para la adición de carbonato de sodio para la reducción adicional de iones de calcio antes de devolver el líquido al dispositivo de lavado. Se da a conocer que este método previene la descamación en el aparato de lavado.

El documento WO94/16797 da a conocer un método para limpiar gases de combustión que contienen dióxido de azufre. Se tratan los gases en un dispositivo de lavado de gases para la absorción de dióxido de azufre en un líquido de lavado alcalino acuoso tal como NaOH . Se extrae un flujo parcial del líquido a partir del líquido de lavado para regenerarse mediante la adición de iones de calcio (por ejemplo Ca(OH)_2) para precipitar sulfato de calcio en un dispositivo de sedimentación. Se recircula el sulfato de calcio precipitado al flujo parcial de líquido de lavado antes de la adición de iones de calcio para fomentar el crecimiento de cristales y eventualmente cristales de yeso puros y grandes. Se alimenta el sobrenadante de líquido de lavado a un recipiente diferente para la adición de carbonato de sodio con el fin de precipitar iones de calcio en forma de carbonato de calcio. Se sedimenta este precipitado antes de redireccionar el líquido de vuelta al interior del dispositivo de lavado. Se recircula el carbonato de calcio precipitado a la etapa de adición de iones de calcio al líquido.

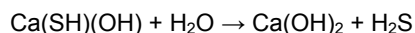
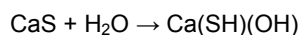
Sin embargo, uno de los inconvenientes de estos dos métodos de la técnica anterior es que el líquido recirculado debe pasar a través de todas las etapas de los procedimientos haciendo tanto que los métodos sean engorrosos como que requieran mucho material y energía. Se desprende que cuanto más grandes son los volúmenes de líquido a tratar, más grandes son los volúmenes de, por ejemplo, productos químicos que deben usarse.

Se dan a conocer métodos adicionales de la técnica anterior en los documentos US-3.985.860, DE-A-4424774 y DE-A-13740615.

Por tanto, la presente invención se dispone a proporcionar un método de tratamiento de gases de combustión que contienen azufre o condensados de los mismos. El compuesto que contiene azufre presente en gases de combustión o condensados de los mismos puede ser, por ejemplo, tioles o mercaptanos (R-SH), trióxido de azufre (SO_3), dióxido de azufre (SO_2) o sulfuro de hidrógeno (H_2S). Por tanto, la presente invención se dispone a proporcionar un método para tratar gases de combustión que contienen azufre tratando con los inconvenientes mencionados anteriormente de los métodos de la técnica anterior. Por consiguiente, la invención proporciona un método sencillo para regenerar el líquido de lavado en una zona fuera del dispositivo de lavado y además, el método puede separar sulfato del líquido en un grado que permite el desecho del líquido al sistema de alcantarillado público (la concentración máxima de sulfato puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 500-1500 mg/l). Además, queda

claro que los compuestos formados en el método según la presente invención son una sal entre calcio y azufre, de tal manera que si, por ejemplo, tiene que eliminarse SO_3 , la sal formada es CaSO_3 , o si, por ejemplo, tiene que eliminarse H_2S , la sal es CaS que se descompone en contacto con agua. Sin embargo, también debe entenderse que aunque se forman sales inestables de manera transitoria, la presente invención todavía puede aplicarse siempre que las sales formadas en el procedimiento se descompongan lentamente (es decir cinética de descomposición lenta).

Por ejemplo, si tiene que eliminarse H_2S del gas de combustión o un condensado del mismo, se forma CaS , que no es estable en contacto con agua y se descompone según el siguiente esquema.



Sin embargo, la descomposición es lenta (normalmente de 1 a 2 días para la descomposición completa) lo que permite mucho tiempo para eliminar CaS de la fase acuosa. Además, también debe entenderse que el pH usado en el método según la invención puede ajustarse para ampliar la estabilidad (es decir para ralentizar la descomposición de cualquier sal) o para realizar un ajuste fino de la solubilidad de cualquier sal formada, por ejemplo de tal manera que se obtiene como resultado una solubilidad peor a un determinado pH lo que permite una eliminación más eficaz de mayores cantidades de sal.

Por tanto, un primer objeto de la presente invención es proporcionar un método de tratamiento de gases de combustión que contienen dióxido de azufre o compuestos de azufre o condensados de los mismos en un dispositivo de lavado en húmedo, método que permite descargar parte del líquido de lavado usado en el dispositivo de lavado en húmedo en el alcantarillado público o similar.

Un segundo objeto de la presente invención es proporcionar un método de tratamiento de gases de combustión que contienen dióxido de azufre o compuestos de azufre o condensados de los mismos en un dispositivo de lavado en húmedo, en el que se reduce la precipitación dentro del dispositivo de lavado en húmedo, en particular en el que se previene o reduce la precipitación de sal de calcio y la descamación, tal como precipitación de sulfato de calcio.

Un tercer objeto de la presente invención es proporcionar un método de tratamiento de gases de combustión que contienen dióxido de azufre o compuestos de azufre o condensados de los mismos en un dispositivo de lavado en húmedo, método que es sencillo, requiere poco mantenimiento y/o es rentable.

Un cuarto objeto de la presente invención es proporcionar un método de tratamiento de gas de combustión que contiene dióxido de azufre o compuestos de azufre o condensados de los mismos en un dispositivo de lavado en húmedo, en el que se realiza la purificación del líquido de lavado en una zona fuera de los dispositivos de lavado.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método de tratamiento de gases de combustión que contienen dióxido de azufre o compuestos de azufre o condensados de los mismos en un dispositivo de lavado en húmedo, método que reduce el consumo de productos químicos y/o agua y/o reduce la cantidad de aguas residuales.

Además, el método de la presente invención no sólo es aplicable para la eliminación de SO_2 a partir de gases de combustión, sino que también puede ser aplicable para eliminar cualquier clase de compuestos que contienen azufre, tales como por ejemplo tioles/mercaptanos, trióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno, etc. Por consiguiente, según la presente invención, un material que contiene azufre puede ser cualquier material, gaseoso, líquido o sólido, que comprende al menos parcialmente cualquier compuesto que comprende átomo de azufre, tal como por ejemplo tioles/mercaptanos, trióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno o cualquier mezcla de los mismos.

Divulgación de la invención

En el procedimiento experimental que condujo a la presente invención, el inventor encontró que la adición de sustancias que contienen calcio alcalino, tales como cal o hidróxido de calcio disuelto, al condensado en una cantidad suficiente para producir un pH de al menos 11, seguido por tratamiento que permite que se forme un precipitado de sales insolubles que contienen calcio, seguido por eliminación del precipitado a partir del condensado es muy fácil de implementar y muy eficaz en la purificación de condensados que se originan a partir de gas de combustión.

Por tanto, los objetos de la presente invención se resolvieron mediante el procedimiento de la invención según la reivindicación 1.

Mediante este procedimiento, se eliminan impurezas y productos tóxicos, tales como metales pesados y cenizas volantes, de manera eficaz del condensado de gas de combustión, y se obtiene un condensado acuoso purificado. Sorprendentemente, el método es más sencillo y más fácil de implementar que métodos de purificación

anteriormente conocidos, aunque la purificación es superior a los métodos conocidos.

Ejemplos de metales o metales pesados que pueden eliminarse del gas de combustión o un condensado del mismo mediante el método según la invención son, por ejemplo, plomo, mercurio, cobre, níquel, estaño, aluminio, zinc, talio, bario, molibdeno, cromo o cadmio, etc. Además, también pueden estar presentes semimetales y no metales y por consiguiente también pueden eliminarse usando el método según la invención. Tales elementos pueden ser, por ejemplo, antimonio o arsénico.

Por tanto, el método es eficaz, económico y sencillo de realizar.

Con el fin de condensar el gas de combustión, se lleva preferiblemente el gas de combustión a un intercambiador de calor, en el que se transfiere la energía térmica del gas de combustión a un líquido. Un dispositivo de lavado en húmedo puede considerarse como un intercambiador de calor, y el líquido de lavado puede considerarse por tanto como el condensado de gas de combustión. Sin embargo, en una realización preferida, el gas de combustión no se trata en un dispositivo de lavado en húmedo antes de la adición del material alcalino al condensado de gas de combustión. Esto se debe a que se mostró sorprendentemente que la presente invención podía proporcionar suficiente purificación tanto del gas de combustión como del condensado sin necesidad de un tratamiento de lavado en húmedo previo.

En una realización preferida de la invención, el condensado de gas de combustión se obtiene llevando el gas de combustión al interior de una zona inicial que comprende un intercambiador de calor. Dicho intercambiador de calor regula la temperatura del gas de combustión hasta aproximadamente 60°C, temperatura a la cual el gas de combustión se condensa, mientras que la energía térmica del gas de combustión se transfiere a un líquido que puede calentarse adicionalmente en la central que produce el gas de combustión.

De ese modo, es posible usar el calor del gas de combustión, por ejemplo para calentar agua de calefacción urbana de retorno desde una temperatura inferior hasta una temperatura superior.

Normalmente, el gas de combustión tiene una temperatura de 120-180°C, tal como 160°C, y se enfría hasta una temperatura de aproximadamente 40-70°C, tal como 60°C, en el intercambiador de calor. Mediante este enfriamiento, el gas de combustión produce cantidades sustanciales de condensado líquido. Debe entenderse que la temperatura a la que se obtiene un condensado puede variar con la constitución del gas de combustión que va a purificarse. Por consiguiente, la temperatura en el intercambiador de calor puede estar en el intervalo de por ejemplo aproximadamente 30°C a aproximadamente 80°C, tal como por ejemplo de aproximadamente 40°C a aproximadamente 70°C, tal como por ejemplo de aproximadamente 50°C a aproximadamente 60°C, o tal como por ejemplo de aproximadamente 30°C, tal como por ejemplo de aproximadamente 35°C, tal como por ejemplo de aproximadamente 40°C, tal como por ejemplo de aproximadamente 45°C, tal como por ejemplo de aproximadamente 50°C, tal como por ejemplo de aproximadamente 55°C, tal como por ejemplo de aproximadamente 60°C, tal como por ejemplo de aproximadamente 70°C, tal como por ejemplo de aproximadamente 75°C, tal como por ejemplo de aproximadamente 80°C, tal como por ejemplo de aproximadamente 85°C, tal como por ejemplo de aproximadamente 90°C, tal como por ejemplo de aproximadamente 95°C.

De ese modo, el gas de combustión ha transferido su energía para calentar agua y la mayor parte de sus impurezas tóxicas al condensado de gas de combustión. El gas de combustión así purificado puede descargarse posteriormente a la atmósfera. Alternativamente, en un aspecto preferido de la presente invención, el gas de combustión así purificado puede purificarse adicionalmente y usarse como material que contiene CO₂ para reducir el pH del condensado alcalino producido posteriormente en el presente procedimiento. De ese modo, se proporciona una purificación más sencilla y más eficaz tanto del gas de combustión como del condensado de gas de combustión.

Según el método de la invención, el condensado de gas de combustión se trata añadiendo un material alcalino que contiene calcio y ajustando el pH del condensado de gas de combustión a un pH de 11-14 mediante, proporcionando de ese modo un condensado de gas de combustión alcalino.

Preferiblemente, el condensado de gas de combustión tiene un pH de aproximadamente 6 o menos.

Incluso más preferiblemente, el condensado de gas de combustión se trata añadiendo el condensado de gas de combustión a un material alcalino que contiene calcio que tiene un pH de 11-14. Preferiblemente, este material alcalino que contiene calcio que tiene un pH de 11-14 es un condensado de gas de combustión alcalino. Preferiblemente, la cantidad de calcio está al, o ligeramente por encima del, límite de solubilidad del compuesto que contiene calcio en el líquido.

Por tanto, en un aspecto preferido de la invención, la segunda etapa de añadir un material alcalino que contiene calcio y ajustar el pH del condensado de gas de combustión proporcionado en la etapa 1 a un pH de 11-14, proporcionando de ese modo un condensado de gas de combustión alcalino, se logra añadiendo el condensado de gas de combustión proporcionado en la etapa 1 a un material alcalino que contiene calcio que tiene un pH regulado

de manera constante de 11-14.

Los metales pesados presentes en el condensado de gas de combustión precipitarán en el condensado de gas de combustión alcalino como sales de hidróxido de metales pesados.

Preferiblemente, el condensado de gas de combustión alcalino se mantiene con agitación constante.

Posteriormente, el condensado de gas de combustión alcalino se trata en una cuarta etapa ajustando el pH del condensado de gas de combustión alcalino a pH neutro, es decir un pH de 6-9, añadiendo un segundo material. Mediante este tratamiento, se forma un condensado de gas de combustión neutro que comprende un precipitado que contiene calcio. Se encontró sorprendentemente que este precipitado atrapa o captura otras impurezas o precipitados, es decir componentes de cenizas volantes y precipitados de metales pesados formados a partir de sales de metales pesados e iones hidroxilo en el condensado de gas de combustión alcalino.

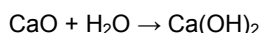
Posteriormente, los precipitados del condensado de gas de combustión neutro se separan de la parte líquida del condensado. Esto puede realizarse mediante medios convencionales.

En la segunda etapa del método, se añade un material que contiene calcio alcalino al condensado de gas de combustión, y se ajusta el pH del condensado desde un nivel de pH bajo hasta un pH de 11-14. Preferiblemente, el ajuste del pH se logra exclusivamente añadiendo el material que contiene calcio alcalino. Preferiblemente, el material que contiene calcio alcalino es hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u óxido de calcio CaO o una mezcla de los mismos. La etapa de aumentar el pH puede llevarse a cabo, por ejemplo, produciendo una disolución/suspensión de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), por ejemplo mediante la adición de cal a agua. Posteriormente, puede añadirse esta disolución/suspensión al condensado de gas de combustión.

En el método según la invención, se añade un material básico, habitualmente un óxido, hidróxido o carbonato de metal. Tales metales pueden ser por ejemplo hidróxidos, óxidos o carbonatos de sodio o potasio. Más preferiblemente, pueden usarse hidróxidos, carbonatos u óxidos de metales alcalinotérreos. Por ejemplo, pueden estar presentes berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario en forma de sus respectivos hidróxidos, carbonatos u óxidos o cualquier combinación de los mismos. Puede usarse cualquier combinación de un determinado metal o metales, por ejemplo MgCO_3 en combinación con MgO y/o CaO y/o CaCO_3 . Por tanto, debe entenderse que se pretende que el término material que contiene calcio usado a lo largo de toda la invención sea un sólido, suspensión o disolución, en particular disolución o suspensión acuosa de cualquier concentración, que comprende hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, óxido de calcio CaO o carbonato de calcio (CaCO_3) o cualquier mezcla de los mismos.

Incluso más preferiblemente, en la segunda etapa del método, el condensado de gas de combustión se añade a un material que contiene calcio alcalino que tiene un pH de 11-14. De ese modo, el pH del condensado de gas de combustión se aumenta de manera instantánea hasta altamente alcalino. Preferiblemente, el material que contiene calcio alcalino es una disolución de hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u óxido de calcio CaO o una mezcla de los mismos. Preferiblemente, el material que contiene calcio alcalino comprende o consiste en condensado de gas de combustión alcalino que contiene calcio.

El hidróxido de calcio es sólo escasamente soluble en agua, con una solubilidad de aproximadamente 1,5 g por litro a 25°C. Agua de cal es el nombre común para una disolución subsaturada o saturada de hidróxido de calcio, mientras que lechada de cal es el nombre común para una suspensión (supersaturada) de cal en agua. Mientras que el agua de cal es una disolución transparente, la lechada de cal es una suspensión de partículas hidróxido de calcio en agua (saturada con hidróxido de calcio) que le da un aspecto lechoso. Comúnmente, el agua de cal y la lechada de cal se producen haciendo reaccionar óxido de calcio (CaO o cal viva) con un exceso de agua, habitualmente de 4 a 8 veces la cantidad de agua con respecto a la cantidad de cal viva. Algunas veces, hacer reaccionar agua con cal viva se denomina "apagar" la cal. Tras la adición de agua, el óxido de calcio se convertirá en el hidróxido según el siguiente esquema de reacción:



Se necesita agitar la mezcla para garantizar que la disolución se satura con hidróxido de calcio. Entonces se deja sedimentar y se recoge la disolución "saturada" transparente (agua de cal).

Por tanto, en una realización preferida de la invención, el material alcalino que contiene calcio es $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o CaO o una mezcla y disolución acuosa de los mismos. Usar un material alcalino de este tipo provoca que los metales en el líquido acuoso reaccionen con OH^- y formen compuestos de hidróxido de metal.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ tiene una solubilidad en agua de aproximadamente 1,7 g/l (20°C).

Se observó sorprendentemente que se lograba una purificación significativamente mejorada añadiendo CaO y/o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en forma de una disolución acuosa saturada o suspensión sobresaturada de CaO y/o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en agua. En una realización preferida, se añaden preferiblemente CaO y/o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al condensado de gas de combustión sucio

en forma de una disolución o suspensión acuosa de CaO y/o Ca(OH)_2 en agua. Por tanto, en una realización preferida se añaden CaO y/o Ca(OH)_2 en forma de una disolución acuosa casi saturada o suspensión sobresaturada de CaO y/o Ca(OH)_2 en agua que contiene entre aproximadamente 1,4 g y aproximadamente 170 g por litro de agua (a aproximadamente 20°C). Incluso más preferiblemente, se añaden CaO y/o Ca(OH)_2 en forma de una suspensión sobresaturada de CaO y/o Ca(OH)_2 en agua que contiene entre aproximadamente 50 g y aproximadamente 150 g por litro de agua. Incluso más preferiblemente, se añaden CaO y/o Ca(OH)_2 en forma de una suspensión sobresaturada de CaO y/o Ca(OH)_2 en agua que contiene entre aproximadamente 80 g y aproximadamente 120 g por litro de agua.

En la realización más preferida, la suspensión de CaO y/o Ca(OH)_2 en agua contiene aproximadamente 100 gramos de Ca(OH)_2 por litro de agua.

Cuando el condensado de gas de combustión contiene compuestos de azufre, la adición de calcio alcalino puede dar como resultado una precipitación de sulfato de calcio CaSO_4 y/o sulfito de calcio CaSO_3 . Este precipitado también se elimina o reduce según el método de la presente invención.

Cuando se aumenta el pH del condensado a un pH de 11-14, las impurezas de metales pesados reaccionarán con los grupos hidroxilo y crearán sales de metales insolubles o ligeramente solubles, tales como hidróxido de plomo, hidróxido de cadmio, hidróxido de mercurio, hidróxido de bario.

Sin embargo, se observó sorprendentemente durante los experimentos que condujeron a la presente invención que los hidróxidos de metales pesados precipitados formados en las condiciones alcalinas proporcionadas no volvían a disolverse (en un grado significativo) en el condensado de gas de combustión neutro producido posteriormente en el procedimiento. Incluso se observó sorprendentemente que el precipitado que contenía calcio formado en el condensado de gas de combustión neutro podía "atrapar" hidróxidos de metales pesados precipitados de manera que estos coprecipitaban. Esto era una ventaja significativa ya que eliminaba la necesidad de más de una etapa de separar el condensado líquido para dar un precipitado y un retenido. Además, el "atrapamiento" del precipitado de hidróxido de metal pesado en las micropartículas de precipitado que contiene calcio se consideró como una manera conveniente y eficaz de controlar estos compuestos altamente tóxicos.

Por tanto, la etapa de separar el precipitado que contiene calcio del condensado de gas de combustión neutro, proporcionando de ese modo un condensado de gas de combustión purificado, es preferiblemente la primera etapa de separar un precipitado del gas de combustión condensado. Por consiguiente, en una realización, la etapa de separar el precipitado que contiene calcio del condensado de gas de combustión neutro es una primera etapa de separación.

Preferiblemente, al menos el condensado de gas de combustión alcalino se mantiene con agitación constante. Preferiblemente, el condensado de gas de combustión neutro se mantiene con agitación constante antes de realizar la etapa de separar el precipitado que contiene calcio del condensado de gas de combustión neutro.

El precipitado puede descartarse o reutilizarse para un fin diferente, por ejemplo en la industria del cemento.

El líquido se lleva posteriormente a la segunda zona, en la que se ajusta el pH a 6-9. A este nivel de pH, los compuestos que contienen calcio precipitarán y formarán micropartículas porosas. Preferiblemente el pH se ajusta a aproximadamente 7.

Incluso más preferiblemente, en la cuarta etapa del método, se añade el condensado de gas de combustión alcalino a una disolución que contiene calcio neutra que tiene un pH de 6-9. Preferiblemente, esta disolución se regula a pH neutro mediante la adición del segundo material, preferiblemente un ácido débil y más preferiblemente un gas que contiene CO_2 . De ese modo, el pH del condensado de gas de combustión alcalino se reduce a neutro de manera instantánea. Preferiblemente, el material que contiene calcio neutro comprende o consiste en condensado de gas de combustión neutro que contiene calcio.

Por consiguiente, en un aspecto preferido de la invención, la cuarta etapa de ajustar el pH del condensado de gas de combustión alcalino proporcionado en la etapa 2 a un pH de 6-9 añadiendo un segundo material, formando de ese modo un condensado de gas de combustión neutro que comprende un precipitado que contiene calcio, se logra añadiendo el condensado de gas de combustión alcalino proporcionado en la etapa 2 a una disolución que tiene un pH regulado de manera constante de 6-9. Esta disolución se regula mediante la adición del segundo material.

Se prefiere que el segundo material usado para neutralizar el condensado de gas de combustión alcalino sea un ácido débil. No se prefieren ácidos fuertes ya que el uso de los mismos puede proporcionar una regulación del pH difícil. Aunque se establezca tal regulación, el uso de ácidos fuertes proporcionará microentornos con un pH ácido (por debajo de un pH de 6). Esto es altamente indeseable ya que un pH ácido puede proporcionar la redisolución de hidróxido de metal y precipitados que contienen calcio formados en el condensado de gas de combustión neutro.

Añadir el ácido al condensado alcalino que contiene calcio provoca que el calcio precipite. La composición del

precipitado depende del ácido añadido. Si el ácido añadido es CO_2 el precipitado principal es CaCO_3 .

Se cree que el método según la presente invención purifica el condensado de gas de combustión atrapando sustancias contaminantes en el precipitado de calcio.

Se encontró que el precipitado formado añadiendo CO_2 (calcio precipitado como carbonato de calcio) era superior en cuanto a la purificación del condensado. Además de ser superior en cuanto a proporcionar el carbonato de calcio precipitado superior, el CO_2 está fácilmente disponible y puede proporcionarse sometiendo el agua producida que comprende hidróxido de calcio disuelto a una corriente de aire atmosférico.

Preferiblemente, el pH se reduce usando CO_2 gaseoso. Por tanto, en una realización preferida adicional de la invención, el segundo material es CO_2 gaseoso, burbujeándose dicho CO_2 a través del condensado alcalino. En otra realización preferida, el gas es aire atmosférico o CO_2 puro o mezclas de los mismos.

En una realización preferida adicional de la invención, el gas de contacto de CO_2 contiene al menos 1.000 ppm en volumen de CO_2 .

Debe entenderse que el término "segundo material" según la presente invención puede ser cualquier material que provoque que el calcio presente en el material que contiene calcio forme un precipitado. Por ejemplo, puede usarse cualquier material que pueda producir un precipitado con calcio, en el que el precipitado es escasamente soluble en agua. Por tanto el segundo material puede ser CO_2 gaseoso o una disolución acuosa del mismo que está en forma de una disolución acuosa de ácido carbónico. El segundo material según la presente invención también puede ser cualquier material adecuado para reducir el pH de disoluciones o suspensiones en diversas fases del procedimiento/método según la presente invención.

Además, también se descubrió sorprendentemente que el gas de combustión era una excelente fuente de dióxido de carbono, y que la calidad del condensado purificado no se veía significativamente afectada sometiéndolo a una corriente de gas de combustión.

Por consiguiente, el suministro de dióxido de carbono por medio de gas de combustión proporcionó sorprendentemente un método que podía purificar adicionalmente tanto el gas de combustión como el condensado de gas de combustión al mismo tiempo.

Por tanto, en una realización preferida, el gas usado para este fin es gas de combustión. Usando gas de combustión, se purifica una cantidad aumentada de gas de combustión. En otra realización preferida, el gas usado para este fin es gas de combustión proporcionado tras haberse purificado en un dispositivo de lavado en húmedo. En otra realización altamente preferida, el gas usado para este fin es gas de combustión proporcionado tras haberse condensado, por ejemplo en un intercambiador de calor.

En otra realización altamente preferida, el gas de combustión enfriado, a partir del cual se obtuvo el condensado de gas de combustión según la presente invención, se usa para reducir el pH del condensado de gas de combustión alcalino. Esto da como resultado un gas de combustión altamente puro que puede descargarse de manera segura en el entorno.

De ese modo, el método según la invención resuelve sorprendentemente los problemas de transferir energía térmica desde gas de combustión hasta una fuente reutilizable, de purificar el condensado de gas de combustión producido, y de purificar gas de combustión en un único procedimiento sencillo y económico que produce productos fácilmente descargables en el entorno o que pueden usarse como recursos para otros fines.

Resulta importante que cuando se precipita el hidróxido de calcio disuelto en el condensado usando CO_2 , el valor de pH del agua producida debe controlarse preferiblemente de tal manera que el pH no disminuya por debajo de un pH de 6,0.

A este valor de pH, tiene lugar la siguiente reacción: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Debe evitarse la formación de bicarbonato de calcio ya que puede perjudicar al procedimiento de purificación.

Por consiguiente, cuando se facilita la precipitación del hidróxido de calcio disuelto en el condensado mediante la adición de dióxido de carbono, el pH del agua producida debe ser de aproximadamente 6,0 o más, y preferiblemente debe mantenerse a un pH de aproximadamente 7,0 o más. Alternativamente, el pH puede estar en el intervalo de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 6,5, tal como por ejemplo de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 7,5, o tal como por ejemplo de aproximadamente 5,5, tal como por ejemplo de aproximadamente 6,0, tal como por ejemplo de aproximadamente 6,5, tal como por ejemplo de 7,0, tal como por ejemplo de aproximadamente 7,5.

Sorprendentemente, se observó que el gas de combustión o aire atmosférico era sorprendentemente eficaz y útil como fuente de dióxido de carbono ya que se observó que incluso la adición en exceso del mismo no daba como resultado que el pH disminuyera por debajo de 6. Por tanto, mediante este método no es posible proporcionar una

sobredosis de la cantidad de CO₂ añadida en el procedimiento lo que también puede eliminar la necesidad de monitorizar la cantidad de CO₂ añadida.

5 Normalmente, la separación de las impurezas precipitadas a partir del condensado purificado se logra usando un decantador. Sin embargo, también puede usarse un tanque de precipitación, en el que el precipitado se sedimenta debido a fuerzas gravitacionales, tras lo cual puede aislarse el condensado purificado. Usar un decantador reducirá el tiempo necesario para la separación.

10 Además, el aislamiento del precipitado mediante una centrifugadora puede ser más eficiente en cuanto al tiempo cuando tienen que manipularse grandes cantidades de condensado.

Debido a la simplicidad del método y a los constituyentes fácilmente disponibles y económicos (cal, agua y CO₂), el método según la invención es fácilmente adecuado para su implementación en diversas instalaciones.

15 Cada vez más, el agua purificada (o sustancialmente pura) también se valora como recurso. El condensado de gas de combustión purificado según la invención tiene una pureza notable y sin precedentes.

20 Por consiguiente, se observó que era posible lograr un condensado de gas de combustión que tiene cantidades traza mínimas de impurezas que son características para el origen del gas de combustión, en el que por ejemplo el condensado está sustancialmente libre de materia en suspensión, y que tiene una concentración de sulfato inferior a 2.000 mg/l, una concentración de cadmio inferior a 0,5 µg/l y una concentración de bario inferior a 50 µg/l.

25 En comparación, en Dinamarca, se permite que el agua potable natural tenga un contenido de cadmio de 2 µg/l a partir de la fuente, y se permite que el agua corriente tenga un contenido de cadmio de hasta 5 µg/l. Sin embargo, la mayoría de las fuentes de agua corriente en Dinamarca no cumplen con el límite de cadmio permitido de 5 µg/l.

30 Además, el condensado de gas de combustión purificado está saturado con respecto a las sales de calcio solubilizadas. Además es estéril ya que el condensado se ha destilado y se ha sometido a tratamiento con material altamente alcalino y gases que contienen CO₂ estériles. Tal condensado de gas de combustión purificado tiene muchas aplicaciones, tales como por ejemplo agua potable para ganado, irrigación de cultivos, producción de hábitats de zonas húmedas, acuicultura y cultivos hidropónicos.

35 Además, el condensado de gas de combustión purificado según la invención puede descargarse de manera segura en el entorno. Esto es un elemento esencial de la implementación de la invención, por ejemplo en grandes instalaciones de producción de gas de combustión, en las que la descarga segura de condensado de gas de combustión purificado no ha sido posible hasta la presente invención.

40 Por consiguiente, la invención se refiere a un método para tratar gases de combustión o condensados de los mismos, comprendiendo el método:

una primera etapa de proporcionar un gas de combustión y/o un condensado del mismo;

45 una segunda etapa de poner en contacto el gas de combustión o condensado del mismo con un material que contiene calcio;

una tercera etapa, someter el líquido resultante en la etapa dos a una etapa de enfriamiento, en la que la temperatura de la mezcla resultante entre material que contiene calcio y gases o condensados que contienen azufre se fija a 60°C o menos;

50 una cuarta etapa en la que se regula el pH a 6-9 mediante la adición de un segundo material, permitiendo de ese modo la precipitación de un primer precipitado que contiene calcio y azufre y un primer sobrenadante de líquido;

una quinta etapa en la que el primer precipitado se separa del primer sobrenadante de la cuarta etapa.

55 Además, con respecto a la eliminación de material que contiene azufre en gases de combustión, se ha encontrado que uno o más de estos objetos se abordan eficazmente mediante un método de tratamiento de un gas de combustión que contiene dióxido de azufre o un condensado del mismo o gas de combustión o condensado del mismo que comprende un material que contiene azufre, comprendiendo el método

60 - una primera etapa de poner en contacto el gas de combustión con un líquido de lavado acuoso en una zona de lavado que conduce a la absorción de dióxido de azufre en el líquido,

- una segunda etapa de establecer un flujo al menos parcial del líquido que emana de la primera etapa desde la zona de lavado al interior de una primera zona de regeneración,

65 - una tercera etapa de enfriar el líquido hasta por debajo de 60°C,

- una cuarta etapa de ajustar el pH del líquido a 6-8 añadiendo CaO , CaCO_3 , Ca(OH)_2 y/o una mezcla de los mismos para formar un primer precipitado que contiene azufre y un primer sobrenadante de líquido,
- 5 - una quinta etapa de separar el primer precipitado del primer sobrenadante de líquido,
- una sexta etapa de recircular un primer flujo parcial del primer sobrenadante de líquido que emana de la quinta etapa al interior de la zona de lavado para la absorción adicional de dióxido de azufre, en el que el método comprende además
- 10 - una séptima etapa de establecer un segundo flujo parcial del primer sobrenadante de líquido que emana de la quinta etapa al interior de una segunda zona de regeneración,
- 15 - una octava etapa de añadir CaO , CaCO_3 , Ca(OH)_2 y/o una mezcla de los mismos al líquido en la segunda zona de regeneración para ajustar el pH del líquido a 9-14 para formar un segundo precipitado que contiene azufre y un segundo sobrenadante de líquido,
- una novena etapa de separar el segundo precipitado del segundo sobrenadante de líquido,
- 20 - una décima etapa de poner en contacto el segundo sobrenadante de líquido que emana de la novena etapa con un gas que contiene CO_2 para reducir el pH del líquido a 5-8,
- una decimoprimer etapa de descargar el líquido resultante que emana de la décima etapa al interior de un sistema de alcantarillado.
- 25 Durante el trabajo que condujo a la presente invención, el inventor encontró sorprendentemente que es posible cumplir todos los objetos anteriores en un método muy sencillo en el que el líquido de lavado se regenera en dos secuencias de tratamiento en zonas de regeneración separadas.
- 30 Por tanto, la invención se refiere a un método de tratamiento de un gas de combustión que contiene dióxido de azufre o compuesto de azufre o condensados del mismo, comprendiendo el método
- una primera etapa de poner en contacto el gas de combustión con un líquido de lavado acuoso en una zona de lavado que conduce a la absorción de dióxido de azufre en el líquido,
- 35 - una segunda etapa de establecer un flujo al menos parcial del líquido que emana de la primera etapa desde la zona de lavado al interior de una primera zona de regeneración,
- una tercera etapa de enfriar el líquido hasta por debajo de 60°C ,
- 40 - una cuarta etapa de ajustar el pH del líquido a 6-8 añadiendo CaO , CaCO_3 , Ca(OH)_2 y/o una mezcla de los mismos para formar un primer precipitado que contiene azufre y un primer sobrenadante de líquido,
- 45 - una quinta etapa de separar el primer precipitado del primer sobrenadante de líquido,
- una sexta etapa de recircular un primer flujo parcial del primer sobrenadante de líquido que emana de la quinta etapa al interior de la zona de lavado para la absorción adicional de dióxido de azufre, en el que el método comprende además
- 50 - una séptima etapa de establecer un segundo flujo parcial del primer sobrenadante de líquido que emana de la quinta etapa al interior de una segunda zona de regeneración,
- una octava etapa de añadir CaO , CaCO_3 , Ca(OH)_2 y/o una mezcla de los mismos al líquido en la segunda zona de regeneración para ajustar el pH del líquido a 9-14 para formar un segundo precipitado que contiene azufre y un
- 55 segundo sobrenadante de líquido,
- una novena etapa de separar el segundo precipitado del segundo sobrenadante de líquido,
- una décima etapa de poner en contacto el segundo sobrenadante de líquido que emana de la novena etapa con un gas que contiene CO_2 para reducir el pH del líquido a 5-8,
- 60 - una decimoprimer etapa de descargar el sobrenadante de líquido resultante que emana de la décima etapa al interior de un sistema de alcantarillado.
- 65 Por consiguiente, debe entenderse que el método de la invención es aplicable a un compuesto que contiene azufre presente en gases de combustión o condensados de los mismos que son por ejemplo tioles o mercaptanos (R-SH),

trióxido de azufre (SO_3), dióxido de azufre (SO_2), ácido sulfúrico (H_2SO_4), H_2SO_3 o sulfuro de hidrógeno (H_2S). También debe observarse que en el texto se menciona SO_2 como un ejemplo de un compuesto de azufre presente en gases de combustión o condensados de los mismos. Sin embargo, el método puede usarse para la eliminación de cualquier compuesto que contiene azufre o mezclas de los mismos, tal como por ejemplo tioles o mercaptanos (R-SH), trióxido de azufre (SO_3), dióxido de azufre (SO_2) o sulfuro de hidrógeno (H_2S) o cualquier mezcla de los mismos. El radical R según la invención puede ser cualquier radical orgánico, tal como por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, tienilo, etc. Un material que contiene azufre según la invención también puede tener dos o más átomos de azufre presentes, tal como por ejemplo tener dos grupos mercaptano tal como por ejemplo etano-ditiol. Además, también pueden estar presentes otros compuestos tales como por ejemplo tiofano, tiaciclohexano, 1,1,4a,6-tertamil-9-alkil-1,2,3,4,4a,9b-hexahidrodibenzotiofenos, sulfuro de metil-3,4,5-trimetiltienilo, tiofeno, benzotiofeno, etc. y por consiguiente también puede eliminarse mediante el método de la presente invención. Debe observarse que aunque los compuestos que contienen azufre pueden no tener ningún grupo funcional reactivo, todavía pueden adherirse al precipitado formado, por ejemplo precipitados de sulfato de calcio en la disolución. Alternativamente, tales compuestos también pueden encapsularse mediante la sustancia que forma un precipitado.

El objetivo global del procedimiento de absorción en la primera etapa es eliminar impurezas en fase gaseosa tales como por ejemplo SO_2 del gas de combustión. Normalmente, la zona de lavado comprenderá uno o más dispositivos de lavado en húmedo convencionales que facilitan o maximizan el contacto entre el líquido de lavado y el gas de combustión. Normalmente, el líquido de lavado se recirculará dentro de la zona de lavado para potenciar la absorción de SO_2 .

Según la presente invención, el líquido de lavado puede ser inicialmente agua corriente. La presente invención elimina la necesidad de añadir compuestos alcalinos tales como NaOH a la zona de lavado ya que cualquier ajuste de pH de este tipo se "externaliza" a las zonas de regeneración. A medida que avanza el procedimiento, obviamente la composición del líquido de lavado en la zona de lavado cambiará a lo largo del tiempo debido a la absorción de SO_2 y otros compuestos gaseosos en el líquido así como debido a la etapa de recirculación inherente de la presente invención.

Sin limitarse a ninguna teoría, se cree que a medida que la composición del líquido de lavado cambia a lo largo del tiempo debido a la absorción de los gases o compuestos que contienen azufre, la solubilidad de compuestos que contienen azufre aumenta en el líquido de lavado permitiendo un procedimiento incluso más suficiente.

Al menos una parte del líquido de lavado se extrae de la zona de lavado y se alimenta al interior de una primera zona de regeneración, en la que el líquido de lavado se regenera mediante precipitación de un precipitado que contiene azufre tal como sulfato de calcio. Al menos parte del líquido de lavado puede recircularse desde la primera zona de regeneración al interior de la zona de lavado. Otra parte puede alimentarse desde la primera zona al interior de una segunda zona de regeneración para la precipitación adicional de sulfato hasta un nivel que permite la descarga del líquido al interior de un sistema de alcantarillado. Por tanto, la primera zona regenera y purifica el líquido con respecto a sulfato hasta un nivel que permite que el líquido sea eficaz para tratar adicionalmente el gas de combustión en la zona de lavado, es decir un nivel que permite recircular el líquido a la zona de lavado. Sorprendentemente, se ha encontrado que la reintroducción del sobrenadante de líquido al interior del dispositivo de lavado en esta etapa y por tanto el uso del sobrenadante como líquido de lavado en el dispositivo de lavado en húmedo conduce a una disminución significativa en la precipitación de sales de calcio dentro del dispositivo de lavado en comparación con métodos de la técnica anterior.

Normalmente, los precipitados que contienen azufre de la cuarta y la octava etapa, respectivamente, contendrán sulfato de calcio (CaSO_4) y/o sulfito de calcio (CaSO_3). El precipitado puede descartarse o puede reutilizarse para un fin diferente, por ejemplo puede usarse sulfato en la industria del cemento. En las respectivas etapas quinta y novena, se separa el precipitado del líquido, preferiblemente mediante sedimentación por gravedad.

El líquido alimentado desde la zona de lavado al interior de la primera zona de regeneración se enfría hasta por debajo de 60°C . Preferiblemente, el líquido se enfría hasta por debajo de 50°C en la tercera etapa; lo más preferiblemente hasta $20-40^\circ\text{C}$. La etapa de enfriamiento puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante medios de intercambio de calor habituales. El enfriamiento produce una solubilidad inferior de precipitados que contienen sulfato y también se encontró que daba como resultado una suspensión espesa de precipitado que tenía una viscosidad inferior en comparación con temperaturas superiores. Esto facilita la extracción mediante bombeo de la suspensión espesa de precipitado. Además, por debajo de 60°C , se produjo menos corrosión en la zona de regeneración posterior. Por consiguiente, durante el procedimiento de enfriamiento, el líquido se enfría hasta una temperatura de aproximadamente 80°C o menos, tal como por ejemplo aproximadamente 75°C o menos, aproximadamente 70°C o menos, aproximadamente 65°C o menos, aproximadamente 60°C o menos, aproximadamente 55°C o menos, aproximadamente 50°C o menos, aproximadamente 45°C o menos, aproximadamente 40°C o menos, aproximadamente 35°C o menos, aproximadamente 30°C o menos, aproximadamente 25°C o menos o aproximadamente 20°C o menos. La temperatura también puede regularse en un intervalo de por ejemplo aproximadamente 80°C a aproximadamente 20°C , tal como por ejemplo en un intervalo de 70°C a aproximadamente 30°C , tal como por ejemplo en un intervalo de 60°C a aproximadamente 40°C , o tal como

por ejemplo en un intervalo de 50°C a aproximadamente 20°C, tal como por ejemplo en un intervalo de 40°C a aproximadamente 20°C, tal como por ejemplo en un intervalo de 30°C a aproximadamente 20°C.

El pH en estado estacionario del líquido que abandona el dispositivo de lavado es ácido, normalmente un pH de aproximadamente 0-2. Preferiblemente, el método de la presente invención se lleva a cabo como un método continuo. En este caso, el pH del líquido dentro de la zona de lavado se volverá relativamente constante, lo cual se denomina en el presente documento estado estacionario.

En la primera zona de regeneración, el pH del líquido se ajusta a aproximadamente 6-8 añadiendo CaO, CaCO₃ y/o Ca(OH)₂, mediante lo cual se obtiene un precipitado que contiene azufre. Además, el pH puede ajustarse a un pH de por ejemplo aproximadamente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 14, tal como por ejemplo entre aproximadamente 6 y aproximadamente 9, tal como por ejemplo entre aproximadamente 7 y aproximadamente 8, o tal como por ejemplo de aproximadamente 5,0, tal como por ejemplo de aproximadamente 5,5, tal como por ejemplo de aproximadamente 6,0, tal como por ejemplo de aproximadamente 6,5, tal como por ejemplo de aproximadamente 7,0, tal como por ejemplo de aproximadamente 7,5, tal como por ejemplo de aproximadamente 8,0, tal como por ejemplo de aproximadamente 8,5, tal como por ejemplo de aproximadamente 9,0, tal como por ejemplo de aproximadamente 9,5, tal como por ejemplo de aproximadamente 10,0, tal como por ejemplo de aproximadamente 10,5, tal como por ejemplo de aproximadamente 11,0, tal como por ejemplo de aproximadamente 11,5, tal como por ejemplo de aproximadamente 12,0, tal como por ejemplo de aproximadamente 13,0, tal como por ejemplo de aproximadamente 13,5, tal como por ejemplo de aproximadamente 14,0. Según una realización de la invención, esto puede realizarse dirigiendo el líquido al interior de al menos un reactor, preferiblemente dos o más reactores tal como cuatro reactores conectados mediante conexión de fluido en serie por ejemplo usando un sistema de rebosamiento habitual. Tener múltiples reactores conectados en serie conduce a condiciones de funcionamiento más constantes, porque se minimizan las variaciones del primer al segundo reactor y así sucesivamente. En tales realizaciones, preferiblemente sólo se añade CaO, CaCO₃ y/o Ca(OH)₂ al primer reactor de la serie.

El efecto de la adición de CaO, CaCO₃ y/o hidróxido de calcio en la cuarta etapa es que se neutraliza el líquido (aproximadamente pH 7) y que precipitan sulfato de calcio (CaSO₄) y/o sulfito de calcio (CaSO₃) para formar una suspensión de líquido. Sin embargo, normalmente todavía quedarán aproximadamente 2 g/l de CaSO₄ disueltos en la fase acuosa. Esto es una concentración demasiado alta de sulfato como para la descarga de la disolución en el alcantarillado público; pero se ha encontrado que tal disolución puede reutilizarse eficazmente para absorber SO₂ adicional del gas de combustión. Por tanto, el avance clave de la presente invención se encuentra en el hecho de que sólo se purifica una parte del flujo de procedimiento total para la descarga final en la segunda zona de regeneración, mientras que la otra parte se recircula en el sistema.

En la segunda zona de regeneración, se obtiene un aumento de la precipitación de precipitado que contiene azufre en vista de la menor solubilidad de sulfato de calcio y/o sulfito de calcio a niveles de pH básicos. Además, normalmente precipitarán los hidróxidos de metales pesados si estaban presentes metales pesados en el gas de combustión original. Por consiguiente, en el método según la invención, el líquido puede canalizarse al interior de una segunda zona de regeneración si la concentración de sales se vuelve demasiado alta. Tales sales pueden ser, por ejemplo, sales de calcio en forma de sulfato o cloruro. En general, la concentración de sales en la 1ª zona de regeneración no debe ser tan alta como para provocar la cristalización/precipitación en los tubos/tuberías del aparato de procedimiento lo cual puede provocar obstrucciones. Adicionalmente, tienen que cumplirse todos los requisitos medioambientales. El inventor de la presente invención ha encontrado que la concentración de sales no debe superar aproximadamente el 4%. Si la concentración de sales supera el 4%, el fluido se pasa total o parcialmente a la segunda zona de regeneración. En la segunda zona de regeneración puede aumentarse el pH por ejemplo a un pH de aproximadamente 11-14, tal como por ejemplo de aproximadamente 11 a aproximadamente 13, tal como por ejemplo de 11 a aproximadamente 12. Se ha encontrado que en este intervalo de pH, por ejemplo el sulfato de calcio muestra una peor solubilidad en agua, lo cual a su vez da como resultado una precipitación de la eliminación en la segunda zona de regeneración.

En la décima etapa, se usa un gas que contiene CO₂ para el ajuste del pH ya que el dióxido de carbono es un ácido débil que hace más fácil prevenir valores de pH demasiado bajos. Tales valores de pH demasiado bajos pueden alcanzarse si se usa, por ejemplo, HCl para reducir el pH. En cambio, el presente sistema de burbujeo constante de CO₂ combinado con precipitación de CaCO₃ está tamponado de manera excelente con respecto al pH. Tales condiciones controladas son altamente deseables en particular si el método se lleva a cabo como un procedimiento continuo.

Normalmente, el tratamiento de la presente invención dará como resultado un líquido que tiene una concentración final de sulfato disuelto que está por debajo de 200 mg/l y un pH de aproximadamente 7, tal como por ejemplo de aproximadamente 5, tal como por ejemplo de aproximadamente 5,5, tal como por ejemplo de aproximadamente 6, tal como por ejemplo de aproximadamente 6,5, tal como por ejemplo 7,5 tal como por ejemplo de aproximadamente 8. Una disolución acuosa de este tipo puede descargarse entonces al interior del sistema de alcantarillado público porque tiene un pH sustancialmente neutro y una concentración de sulfato por debajo del límite regulatorio. El precipitado puede reutilizarse para cualquier fin adecuado o puede desecharse como residuo.

Opcionalmente, cualquier precipitado creado en la décima etapa se separa del sobrenadante de líquido antes de la descarga del mismo en la decimoprimer etapa. Tal separación puede llevarse a cabo mediante sedimentación por gravedad.

En una realización de la presente invención, no se introduce ninguna base al interior de la zona de lavado excepto por lo que se recircula en la sexta etapa. En procedimientos de la técnica anterior, normalmente se añade material alcalino al dispositivo de lavado, por ejemplo cal o NaOH. Sin embargo, según la presente invención, se ha encontrado sorprendentemente que también puede lograrse una eliminación satisfactoria de compuesto que contiene azufre o SO₂ del gas de combustión o un condensado del mismo simplemente usando agua corriente como líquido de lavado en combinación con el esquema de regeneración y recirculación único de la presente invención. Esto facilita enormemente el funcionamiento de unidades de lavado en húmedo porque se evitan precipitados indeseados que contienen calcio y/o cantidades excesivas de formación de sal de sodio dentro de la zona de lavado. Según la presente invención, puede haber un pequeño remanente de base (material alcalino) desde la primera zona de regeneración de vuelta al interior de la zona de lavado. Sin embargo, estas cantidades son pequeñas en comparación con sistemas de desulfurización de la técnica anterior.

Según otra realización, el líquido de lavado acuoso en la zona de lavado tiene un pH promedio en estado estacionario de 3-6, preferiblemente de 3-5 o tal como por ejemplo de aproximadamente 2-7, tal como por ejemplo de aproximadamente 3-6, tal como por ejemplo de aproximadamente 4-5, o tal como por ejemplo de aproximadamente 3, o tal como por ejemplo de aproximadamente 3,5, o tal como por ejemplo de aproximadamente 4, o tal como por ejemplo de aproximadamente 4,5, o tal como por ejemplo de aproximadamente 5, o tal como por ejemplo de aproximadamente 5,5, o tal como por ejemplo de aproximadamente 6, o tal como por ejemplo de aproximadamente 6,5, o tal como por ejemplo de aproximadamente 7, o tal como por ejemplo de aproximadamente 7,5, o tal como por ejemplo de aproximadamente 8. Según esta realización, se mantiene un líquido de lavado ligeramente ácido. En cambio, los sistemas de la técnica anterior funcionan con frecuencia a valores de pH de estado estacionario neutros, haciendo obligatorio el uso de grandes cantidades de material alcalino dentro de la zona de lavado. Evitando esto según la presente invención, se evita la formación de precipitado no deseado dentro de la zona de lavado.

Preferiblemente, el método de la presente invención es continuo en cuanto a que se establece un flujo continuo de líquido de lavado al interior de la primera zona de regeneración, un flujo de recirculación continuo de líquido desde la primera zona de regeneración al interior de la zona de lavado, un flujo continuo de líquido desde la primera hasta la segunda zona de regeneración, una descarga continua de líquido desde la segunda zona de regeneración, un flujo continuo de gas de combustión a través de la zona de lavado, y un flujo continuo de líquido de lavado nuevo, por ejemplo agua corriente nueva, al interior de la zona de lavado.

Según otra realización, el gas que contiene CO₂ de la décima etapa contiene al menos 1000 ppm en volumen de CO₂. Más preferiblemente, contiene al menos 10000 ppm en volumen de CO₂, tal como por ejemplo al menos 8000 ppm, tal como por ejemplo al menos 6000 ppm, o tal como por ejemplo al menos 4000 ppm en volumen de CO₂. Usando estos niveles de CO₂, el ajuste del pH de la décima etapa funciona de manera particularmente ventajosa.

Según otra realización, el líquido de la decimoprimer etapa tiene una concentración de por debajo de 250 mg de sulfato por litro. Más preferiblemente, el líquido de la decimoprimer etapa tiene una concentración de por debajo de 200 mg de sulfato por litro, tal como por ejemplo por debajo de 150 mg, tal como por ejemplo por debajo de 100 mg, tal como por ejemplo por debajo de 50 mg, tal como por ejemplo por debajo de 25 mg, tal como por ejemplo por debajo de 15 mg, tal como por ejemplo por debajo de 10 mg, tal como por ejemplo por debajo de 5 mg, tal como por ejemplo por debajo de 2 mg, tal como por ejemplo por debajo de 0,1 mg. El objetivo global es reducir el nivel de sulfato del líquido finalmente regenerado hasta un nivel que permita la descarga al interior del alcantarillado público.

Según otra realización, el valor del pH se ajusta a 6,5 - 7,5 en la cuarta etapa, o tal como por ejemplo se ajusta a de aproximadamente 5 a aproximadamente 8, tal como por ejemplo de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 7,5, tal como por ejemplo de 6 a aproximadamente 7. Se ha encontrado que el método de la presente invención funciona de manera particularmente eficaz en este intervalo de pH.

Según una realización preferida, se usa Ca(OH)₂ en las etapas cuarta y octava. Se ha encontrado que esto da como resultado un procedimiento de precipitación particularmente estable y eficaz.

Según otra realización, la quinta etapa se lleva a cabo mediante sedimentación de precipitado en dos o más tanques de sedimentación conectados mediante conexión de fluido.

Según otra realización, el líquido se enfría hasta 25-35°C en la tercera etapa o tal como por ejemplo una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 50°C, tal como por ejemplo de aproximadamente 25°C a aproximadamente 45°C, tal como por ejemplo de aproximadamente 30°C a aproximadamente 40°C. En este intervalo de temperatura se encontró que la suspensión espesa de precipitado resultante mostraba una viscosidad particularmente baja. Además, en este intervalo de temperatura se minimizan los problemas de corrosión.

Según otra realización, el gas que contiene CO_2 de la décima etapa es gas de escape de un dispositivo de combustión, opcionalmente mezclado con aire ambiental. Esto es una manera muy sencilla y rentable de reutilizar parte del gas de escape y absorber parte del CO_2 contenido en el mismo.

Según otra realización, el primer flujo parcial de la sexta etapa es al menos igual a la cantidad del segundo flujo parcial de la séptima etapa expresado en volumen a lo largo del tiempo. En otras palabras, una parte considerable del flujo se recircula al interior de la zona de lavado, en vez de regenerarse en última instancia para su descarga en la segunda zona de regeneración. Esto hace que el presente método sea particularmente rentable y eficaz ya que se reduce enormemente el uso de material alcalino tal como $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Preferiblemente, el primer flujo parcial de la sexta etapa es al menos el doble de, lo más preferiblemente al menos cinco veces, la cantidad del segundo flujo parcial de la séptima etapa expresándose en volumen a lo largo del tiempo. Según otra realización, la cuarta etapa comprende además burbujear el líquido con un gas que contiene CO_2 tras ajustar el pH del líquido a 6-8 añadiendo CaO , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y/o una mezcla de los mismos.

En una realización preferida, el flujo parcial de la segunda etapa constituye al menos el 10% en volumen, tal como al menos el 20% en volumen, del líquido de lavado en la zona de lavado por hora. Si, por ejemplo, el volumen total de líquido de lavado en la zona de lavado es de 7000 litros, se establece un flujo de al menos 700 litros por hora al interior de la primera zona de regeneración. Se ha encontrado que esto da como resultado un procedimiento particularmente estable y eficaz.

Descripción de los dibujos

Algunas de las realizaciones de esta invención se describirán en detalle con referencia a las figuras 1-3.

La figura 1 es un diagrama de flujo esquemático de una realización del método y el sistema de la invención.

Se produce gas de combustión en una central 2 y se conduce a través de un intercambiador 3 de calor con el fin de enfriar el gas de combustión hasta una temperatura por debajo de 60°C . De ese modo se produce un condensado de gas de combustión sucio. Se dirige el condensado al interior de un reactor 4. En el reactor 4, se añade el condensado de gas de combustión sucio a una disolución alcalina que tiene un pH de 11-14 producida a partir de la adición de CaO y/o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de un recipiente 7 a la disolución. Preferiblemente, se añaden CaO y/o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de un recipiente 7 a la disolución en forma de una disolución o suspensión acuosa de CaO y/o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en agua. En una realización preferida, la suspensión de CaO y/o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en agua contiene 1 kg de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en 10 kg de agua. El flujo entrante de CaO y/o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ del recipiente 7 se regula mediante un bucle de retroalimentación que implica un sensor 6 de pH, una válvula y una bomba (no mostradas). El sensor 6 de pH mide el valor de pH de la mezcla en el reactor 4. Si el pH alcanza un valor de corte inferior, por ejemplo un pH por debajo de 11, preferiblemente por debajo de 12, se aumenta el flujo entrante de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y/o CaO . El pH se regula para estar en el intervalo de 11-14. La disolución en el reactor 4 se mantiene con agitación constante con el fin de prevenir que sedimenten precipitados en el fondo del reactor.

Adicionalmente el condensado de gas de combustión alcalino del reactor 4 se dirige, opcionalmente a través de un reactor 5 (que puede ser un tanque de bombeo), al interior de un reactor 9 que comprende una disolución de condensado de gas de combustión neutra. Tener múltiples reactores conectados en serie conduce a condiciones de funcionamiento más constantes, porque se minimizan las variaciones del primer al segundo reactor y así sucesivamente. El reactor 9 está conectado a una bomba 8 de aire que puede inyectar aire o aire enriquecido en CO_2 , o gas de combustión en la mezcla. Preferiblemente, la salida de gas de combustión del intercambiador 3 de calor está conectada a la bomba 8 de aire, mediante lo cual el gas de combustión enfriado del procedimiento de intercambio de calor se inyecta al interior del reactor 9. Mediante este procedimiento, el valor de pH se regula en un intervalo neutro, es decir a un nivel de pH de entre 6-9, preferiblemente un pH de 7-8. Un regulador del pH (no mostrado) equilibra la inyección de gas que contiene CO_2 con el flujo entrante de condensado de gas de combustión alcalino de tal manera que se mantiene el nivel de pH deseado. Preferiblemente, el condensado de gas de combustión neutro presente en el reactor 9 se mantiene con agitación constante, de tal manera que el precipitado de sales de carbonato y los precipitados de compuesto metálico se mantienen en suspensión. Esta agitación puede lograrse mediante burbujeo de un gas a través del condensado de gas de combustión neutro.

A partir de ahí, la suspensión se dirige al interior de una tercera zona que comprende unos medios de separación adecuados tales como una centrifugadora o un tanque 10 de sedimentación. En la tercera zona, se deja sedimentar el precipitado, por ejemplo mediante sedimentación por gravedad. El precipitado contiene principalmente carbonato de calcio y contiene además sulfato de calcio y/o sulfito de calcio e hidróxidos de metal o metaloide, tales como hidróxido de cadmio, hidróxido de plomo, hidróxido de mercurio, hidróxido de bario e hidróxido de arsénico. El precipitado puede eliminarse de los tanques, por ejemplo a través de una salida apropiada (no mostrada). El sobrenadante/la disolución acuosa resultante se extrae y puede o bien descargarse al interior del alcantarillado público o bien usarse como agua técnicamente pura para cualquier fin adecuado para tal agua 11. El condensado purificado producido tiene un pH sustancialmente neutro, y la concentración de metales y/o sulfatos en el líquido acuoso se reduce hasta límites seguros. Los componentes de cenizas volantes se reducen hasta sustancialmente

nada. El precipitado puede reutilizarse para cualquier fin adecuado o puede desecharse como residuo.

La figura 2 muestra un diagrama de flujo esquemático de una realización del método y el sistema 1 de la invención. Se trata gas de combustión en un dispositivo 2 de lavado en húmedo usando un líquido de lavado acuoso con un pH inicial de entre 6 y 8. La disolución que contiene sulfato ácida resultante se conduce a través de un intercambiador 3 de calor para enfriarla hasta por debajo de 50°C antes de dirigirse al interior del reactor 4. Aquí, se mezcla la disolución con CaCO_3 y/o Ca(OH)_2 de un recipiente 7. El flujo entrante de CaCO_3 y/o Ca(OH)_2 del recipiente 7 se regula mediante un bucle de retroalimentación que implica un sensor 8a de pH, una válvula y una bomba (no mostradas). El sensor 8a de pH mide el valor de pH de la mezcla en el reactor 4. Si el pH alcanza un valor de corte superior próximo al neutro, por ejemplo pH 7,5, el flujo entrante de Ca(OH)_2 se detiene hasta que el pH disminuye por debajo de un valor de corte inferior, por ejemplo pH 6,5.

La mezcla se dirige adicionalmente a través de un reactor 5 al interior de un recipiente 6a regulador de volumen que está conectado a una bomba 9a de aire que puede inyectar aire o aire enriquecido en CO_2 en la mezcla. A partir de ahí, la suspensión se dirige al interior de tanques 10a, 11a, 12a de sedimentación. En los tanques 10a, 11a, 12a de sedimentación, se deja sedimentar el precipitado, que puede contener sulfato de calcio y/o sulfato de calcio, mediante sedimentación por gravedad. El precipitado sedimentado puede eliminarse de los tanques, por ejemplo a través de una salida apropiada (no mostrada). El sobrenadante resultante se extrae y puede o bien recircularse al interior del dispositivo 2 de lavado en húmedo para purificar gas de combustión o bien dirigirse al reactor 13.

En este último, puede añadirse Ca(OH)_2 a la disolución desde un recipiente 16, en el que el flujo entrante se regula de nuevo mediante un bucle de retroalimentación que implica un sensor 17 de pH, una válvula y una bomba (no mostradas). El sensor de pH mide el valor de pH de la mezcla y acciona el flujo entrante de Ca(OH)_2 hasta un valor de corte de por ejemplo pH 11. Se transfiere la mezcla al tanque 14 de sedimentación, en el que la suspensión que contiene precipitados de sulfato de calcio, sulfato de calcio, carbonato de calcio y/o metales pesados se separa para dar un precipitado y un sobrenadante mediante sedimentación por gravedad. Se transfiere el sobrenadante al recipiente 15, en el que se airea con aire enriquecido en CO_2 usando una bomba 18 de aire. La disolución resultante tiene concentraciones suficientemente bajas de sulfato y metales pesados disueltos y puede descargarse al interior del alcantarillado público.

La figura 3 ilustra el método según la presente invención en comparación con procedimientos convencionales para purificar gases de combustión. El método convencional se ilustra mediante reactores G1 y G2, en los que se introduce gas de combustión al interior de la cámara G1 que contiene una disolución acuosa que se recircula de vuelta a G1 mediante boquillas de pulverización para maximizar la superficie de contacto mediante gas de combustión y agua. Después, se transfiere el gas a G2, en el que se repite el mismo procedimiento y después se emite el gas purificado a la atmósfera. Después, se somete la fase acuosa resultante de este procedimiento a una etapa de purificación de agua que consiste en la regulación del pH mediante la adición de NaOH y o HCl para proporcionar un pH neutro. Después, se transfiere la fase acuosa a un baño de floculación usando habitualmente sulfato férrico, cloruro férrico, etc. Finalmente, se deja sedimentar la fase acuosa, y se decanta el agua purificada antes de descargarla al interior del sistema de alcantarillado. Se toman muestras tras cada etapa del procedimiento, y posteriormente se analizan las muestras con respecto a contenidos de metales/metales pesados, cloruro, arsénico, sulfato y talio.

Ejemplo 1 - condensado de gas de combustión

Se trató un gran volumen (un flujo de aproximadamente 3000 l/hora) de condensado de gas de combustión sucio usando el método según la invención y tal como se explicó con referencia a la figura 1. Inicialmente, el condensado de gas de combustión contenía las siguientes impurezas:

Elementos en suspensión (principalmente cenizas volantes)	aproximadamente 5 g/l
Cd	80 µg/l
Ba	1000 µg/l
SO_4	1.000 mg/l

Se condujo el condensado de gas de combustión al interior del reactor 4, en el que se mezcló con una disolución de CaO añadida desde el recipiente 7. El pH de la disolución era de entre 13 y 14. Se reguló la cantidad de álcali mediante un sensor de pH que medía el pH y se ajustó para aumentar el flujo del material alcalino siempre que se alcanzaba un pH de menos de 12 (debido a la adición de condensado de gas de combustión sucio). Tanto metales pesados como los compuestos de SO_4 precipitaron, pero se mantuvieron en suspensión mediante agitación constante de la disolución. A partir de ahí, se condujo el condensado de gas fluido alcalino al interior de un recipiente regulador que se aireó con gas que contenía CO_2 , y en el que el pH se ajustó constantemente a un valor de aproximadamente 7 equilibrando la entrada de gas con el flujo entrante de condensado de gas de combustión alcalino. Se observó la formación de un precipitado de carbonato de calcio y se observó que los metales pesados y los compuestos de SO_4 coprecipitaban. Se mantuvieron los precipitados en suspensión mediante agitación constante de la disolución. Se dirigió el condensado de gas de combustión neutro producido al interior de un

decantador para separarlo en una parte sólida que contenía el precipitado y una parte líquida que consistía en el condensado de gas de combustión purificado.

Se observó que el condensado de gas de combustión sucio era marrón, turbio y no transparente. El gas de combustión neutro purificado era un líquido transparente.

Se analizó el condensado de gas de combustión purificado, y se midió la siguiente concentración de las impurezas en el condensado purificado:

Materia sólida en suspensión	no detectada
Cd	menos de 0,045 µg/l (límite de detección)
Ba	19 µg/l
SO ₄	160 mg/l

Tal como se observa mediante estos resultados, el procedimiento de purificación según la invención da como resultado una reducción significativa de compuestos no deseados.

Ejemplo 2 - Lavado en húmedo de gas de combustión a partir de la incineración de residuos

Se trató gas de combustión a partir de la incineración de residuos en un sistema según la invención. Aproximadamente 40.000 m³ normales de gases de combustión entraron en la zona de lavado por hora. Se pulverizó el líquido de lavado a partir de boquillas dentro del dispositivo de lavado en contacto con el gas. Para obtener una superficie de contacto superior entre el líquido y el gas, se recirculó continuamente el líquido de lavado en un bucle que circunvalaba la zona de regeneración. El flujo de este bucle era de aproximadamente 330 m³ por hora.

El volumen de líquido en la zona de lavado era de aproximadamente 7 m³. Inicialmente, este líquido era agua corriente, pero a medida que se llevó a cabo el procedimiento, se recirculó el líquido sobrenadante de la primera zona de regeneración y se mezcló con el agua corriente. Este líquido tenía un pH próximo al neutro antes de entrar en contacto con los ácidos (por ejemplo dióxido de azufre) del gas de combustión.

Se condujo un flujo de 1.500 litros por hora del líquido de lavado al interior de la primera zona de regeneración, entrando en primer lugar en un intercambiador de calor para enfriarlo hasta aproximadamente 30°C, y desde ahí se dirigió el líquido al interior del primer reactor. Se añadió Ca(OH)₂ al primer reactor. Se reguló la cantidad de Ca(OH)₂ mediante un bucle de retroalimentación que implicaba un sensor de pH, una válvula y una bomba. El sensor de pH medía el valor de pH de la mezcla en el reactor y se ajustó para detener el flujo de Ca(OH)₂ al interior del primer reactor, cuando el pH alcanzaba 7. De esta manera, se añadieron aproximadamente 25 kg de Ca(OH)₂ cada hora. Se conectó el primer reactor mediante un sistema de rebosamiento regular a un segundo reactor y así sucesivamente para terminar en un cuarto reactor.

A partir de ahí, se dirigió el líquido al interior de un recipiente que se aireó con un gas que contenía CO₂.

A partir de este recipiente, se bombeó el líquido al interior de una tubería de distribución que distribuyó el líquido al interior de 28 tanques que tenían cada uno un área superficial de 1 m² en los que se dejó sedimentar por gravedad el sulfato de calcio precipitado. Se prensó el producto de filtración y se recirculó el líquido resultante, junto con el líquido sobrenadante de los tanques de sedimentación, al interior del dispositivo de lavado como líquido de lavado regenerado.

Ejemplo 3 - Purificación de líquido de lavado para permitir la descarga al interior del alcantarillado

Se trató gas de combustión tal como se describió en el ejemplo 1, pero parte del líquido sobrenadante se dirigió al interior de un recipiente para su purificación adicional para permitir la descarga al interior del alcantarillado. El propósito de este tratamiento es reducir adicionalmente el contenido de sulfato disuelto hasta un nivel por debajo de los límites umbral para la descarga al interior del alcantarillado.

Se dirigió un flujo de aproximadamente 200 litros por hora del sobrenadante que emanaba de los tanques de sedimentación al interior de una segunda zona de regeneración. Se dirigió el líquido al interior de un reactor, en el que se añadió Ca(OH)₂ a la disolución. Un sensor de pH midió el valor de pH de la mezcla y accionó el flujo entrante de Ca(OH)₂ hasta un valor de corte de pH 11. Se transfirió la mezcla a otro recipiente en el que se aireó con aire enriquecido en CO₂ usando una bomba de aire para reducir el pH a pH 7. Entonces se condujo la suspensión resultante que contenía sulfato de calcio y carbonato de calcio precipitados al interior de un tanque de sedimentación para separar la fase sólida de la fase líquida por gravedad. El líquido resultante tenía una concentración de sulfato disuelto de 200 mg por litro y un pH neutro y por tanto era aceptable para su descarga al interior del alcantarillado público.

Ejemplo 4 - Comparación ilustrativa del método de la presente invención y el método convencional usando NaOH/HCl y floculación con referencia a la figura 3.

Se introduce gas de combustión en una primera cámara G1 que contiene inicialmente agua. En la prueba de comparación, se trata una parte del contenido de G1 según los ejemplos 2 ó 3 anteriores. En el procedimiento convencional, se introduce gas de combustión en la cámara G1 que contiene una disolución acuosa (normalmente 400 l) que se recircula de manera continua de vuelta al interior de G1 mediante boquillas de pulverización para maximizar la superficie de contacto mediante gas de combustión y agua. Después, se hace pasar adicionalmente el gas a G2, en el que se repite el mismo procedimiento y después se emite el gas purificado a la atmósfera. Después, se somete la fase acuosa resultante de este procedimiento (aproximadamente 200 l) a una etapa de purificación de agua que consiste en la regulación del pH mediante la adición de NaOH (aproximadamente 6 M) y/o HCl (aproximadamente 6 M) para proporcionar un pH neutro, de tal manera que el pH de la disolución es de aproximadamente 6-7. Después, se transfiere la fase acuosa a un baño de floculación usando habitualmente sulfato férrico (normalmente 1-5 kg por 100 l de agua) con agitación/remoción durante algunos minutos. Finalmente, se deja sedimentar la fase acuosa con el fin de eliminar el floculante, y se decanta el agua purificada antes de la descarga al interior del sistema de alcantarillado. Tras los procedimientos respectivos, se emprendió el análisis del agua para monitorizar la eficacia de los procedimientos respectivos (muestras denominadas muestra 1 para el procedimiento convencional y muestra 2 para el procedimiento según la invención). Se realizó el análisis del agua de procedimiento usando métodos normalizados y especificados por su número de identificación de norma ISO y bien conocidos por un experto en la técnica.

Resultados (con referencia a la figura 3):

Tabla 1 (análisis de agua de la muestra 1 basándose en muestra de agua del procedimiento convencional/habitual usando reactores G1 y G2 y NaOH/HCl y floculación):

Elemento	Método de análisis	Unidad	Cantidad
Materia en suspensión	DS/EN 872	mg/l	1400
Cloruro, filtrado	SM 17.udg. 500	mg/l	24000
Sulfato, filtrado	SM 17.udg. 4500	mg/l	2800
Arsénico	ISO17294m-ICPMS	µg/l	55
Plomo	ISO17294m-ICPMS	µg/l	960
Cadmio	ISO17294m-ICPMS	µg/l	36
Cromo	ISO17294m-ICPMS	µg/l	3400
Cobre	ISO17294m-ICPMS	µg/l	130
Mercurio	ISO17294m-ICPMS	µg/l	6800
Níquel	ISO17294m-ICPMS	µg/l	9000
Talio	ISO17294m-ICPMS	µg/l	0,71
Zinc	ISO17294m-ICPMS	µg/l	2300

Tabla 2 (análisis de agua de la muestra 2 basándose en muestra de agua del procedimiento según la presente invención):

Elemento	Método de análisis	Unidad	Cantidad
Materia en suspensión	DS/EN 872	mg/l	380
Cloruro, filtrado	SM 17.udg. 4500	mg/l	67000
Sulfato, filtrado	SM 17.udg. 4500	mg/l	730
Arsénico	ISO17294m-ICPMS	µg/l	<0,80
Plomo	ISO17294m-ICPMS	µg/l	190
Cadmio	ISO17294m-ICPMS	µg/l	0,16
Cromo	ISO17294m-ICPMS	µg/l	230
Cobre	ISO17294m-ICPMS	µg/l	4,9
Mercurio	ISO17294m-ICPMS	µg/l	530
Níquel	ISO17294m-ICPMS	µg/l	210
Talio	ISO17294m-ICPMS	µg/l	<0,40
Zinc	ISO17294m-ICPMS	µg/l	99

Por tanto, puede observarse claramente que el método según la presente invención ofrece un método mucho mejor de purificación de gas de combustión o un condensado del mismo.

En un aspecto, la invención también se refiere a los siguientes elementos.

REIVINDICACIONES

1. Método para tratar gases de combustión o condensados de los mismos, comprendiendo el método:
 - 5 una primera etapa de proporcionar un gas de combustión y/o un condensado del mismo que comprende compuestos que contienen azufre;
 - una segunda etapa de poner en contacto el gas de combustión y/o condensado del mismo con un material que contiene calcio;
 - 10 una tercera etapa, someter el líquido resultante en la etapa dos a una etapa de enfriamiento y mediante lo cual el enfriamiento se realiza hasta una temperatura de 60°C o menos;
 - una cuarta etapa en la que se regula el pH a 6-9 mediante la adición de un segundo material, permitiendo de ese modo la precipitación de un primer precipitado que contiene azufre y calcio y un primer sobrenadante de líquido;
 - 15 una quinta etapa en la que se separa el primer precipitado mediante sedimentación por gravedad o centrifugación del primer sobrenadante de la cuarta etapa.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el pH en la segunda etapa se ajusta mediante la adición de material que contiene calcio alcalino de tal manera que el pH está en un intervalo de aproximadamente 11 a aproximadamente 14, proporcionando de ese modo un condensado de gas de combustión alcalino.
- 25 3. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el gas de combustión se obtiene a partir de la quema de biocombustible, tal como virutas, paja, madera, incineración de residuos, escape de motores de combustión, combustión de gas, producción de petróleo y pastillas para producir energía.
- 30 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas de combustión o condensado del mismo proporcionado en la etapa 1 contiene una o más impurezas seleccionadas del grupo que comprende cenizas volantes, sales de azufre y metales pesados, tales como sales de plomo, cadmio, mercurio y bario.
- 35 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas de combustión o condensado se proporciona reduciendo la temperatura del gas de combustión hasta por debajo de 90°C por medio de intercambio de calor entre el gas de combustión y un líquido que debe calentarse por medio de la quema de combustibles que produce el gas de combustión.
- 40 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material que contiene calcio o material alcalino que contiene calcio es una suspensión o disolución acuosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO o CaCO_3 o una mezcla de los mismos.
- 45 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo material es un gas que comprende CO_2 , burbujeándose dicho gas a través del condensado de gas de combustión alcalino proporcionado en la etapa 2.
8. Método según la reivindicación 7, en el que el gas de contacto de CO_2 contiene al menos 1000 ppm en volumen de CO_2 .
- 50 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la segunda etapa de añadir un material alcalino que contiene calcio y ajustar el pH del condensado de gas de combustión proporcionado en la etapa 1 a un pH de 11-14, proporcionando de ese modo un gas de combustión alcalino o un condensado del mismo, se logra añadiendo el gas de combustión o un condensado del mismo proporcionado en la etapa 1 a un material alcalino que contiene calcio que tiene un pH regulado de manera constante de 11-14.
- 55 10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el gas de combustión o condensado del mismo se pone en contacto con un material que contiene calcio que es un líquido de lavado acuoso en una zona de lavado que conduce a la absorción de gases que contienen azufre en el líquido.
- 60 11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la segunda etapa va seguida directamente por establecer un flujo al menos parcial de líquido que emana de la segunda etapa al interior de una primera zona de regeneración para regenerar de ese modo el líquido de lavado.
- 65 12. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-9 y 10-11, comprendiendo el método además:

- una sexta etapa de recircular un primer flujo parcial del primer sobrenadante de líquido que emana de la quinta etapa al interior de la zona de lavado según la reivindicación 11 para la absorción adicional de gas que contiene azufre;
- 5 una séptima etapa de establecer un segundo flujo parcial del primer sobrenadante de líquido que emana de la quinta etapa al interior de una segunda zona de regeneración para regenerar de ese modo el líquido de lavado;
- 10 una octava etapa de añadir CaO , CaCO_3 , Ca(OH)_2 y/o una mezcla de los mismos al líquido en la segunda zona de regeneración para ajustar el pH del líquido a 9-14 para formar un segundo precipitado que contiene azufre y un segundo sobrenadante de líquido;
- una novena etapa de separar el segundo precipitado del segundo sobrenadante de líquido;
- 15 una décima etapa de poner en contacto el segundo sobrenadante de líquido que emana de la novena etapa con un gas que contiene CO_2 para reducir el pH del líquido a un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 8;
- 20 una decimoprimer etapa de descargar el sobrenadante de líquido resultante que emana de la décima etapa al interior de un sistema de alcantarillado.
13. Método según la reivindicación 12, en el que se usa Ca(OH)_2 en las etapas cuarta y octava.
- 25 14. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 12-13, en el que la quinta etapa se lleva a cabo mediante sedimentación del precipitado en dos o más tanques de sedimentación conectados mediante conexión de fluido.
- 30 15. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 12-14, en el que el gas que contiene CO_2 de la décima etapa es gas de escape de un dispositivo de combustión, opcionalmente mezclado con aire ambiental.
- 35 16. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 12-15, en el que el primer flujo parcial de la sexta etapa es al menos cinco veces la cantidad del segundo flujo parcial de la séptima etapa expresado en volumen a lo largo del tiempo.
17. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-9, en el que la cuarta etapa comprende además burbujear el líquido con un gas que contiene CO_2 tras ajustar el pH del líquido a 6-8 añadiendo CaO , CaCO_3 , Ca(OH)_2 y/o una mezcla de los mismos.

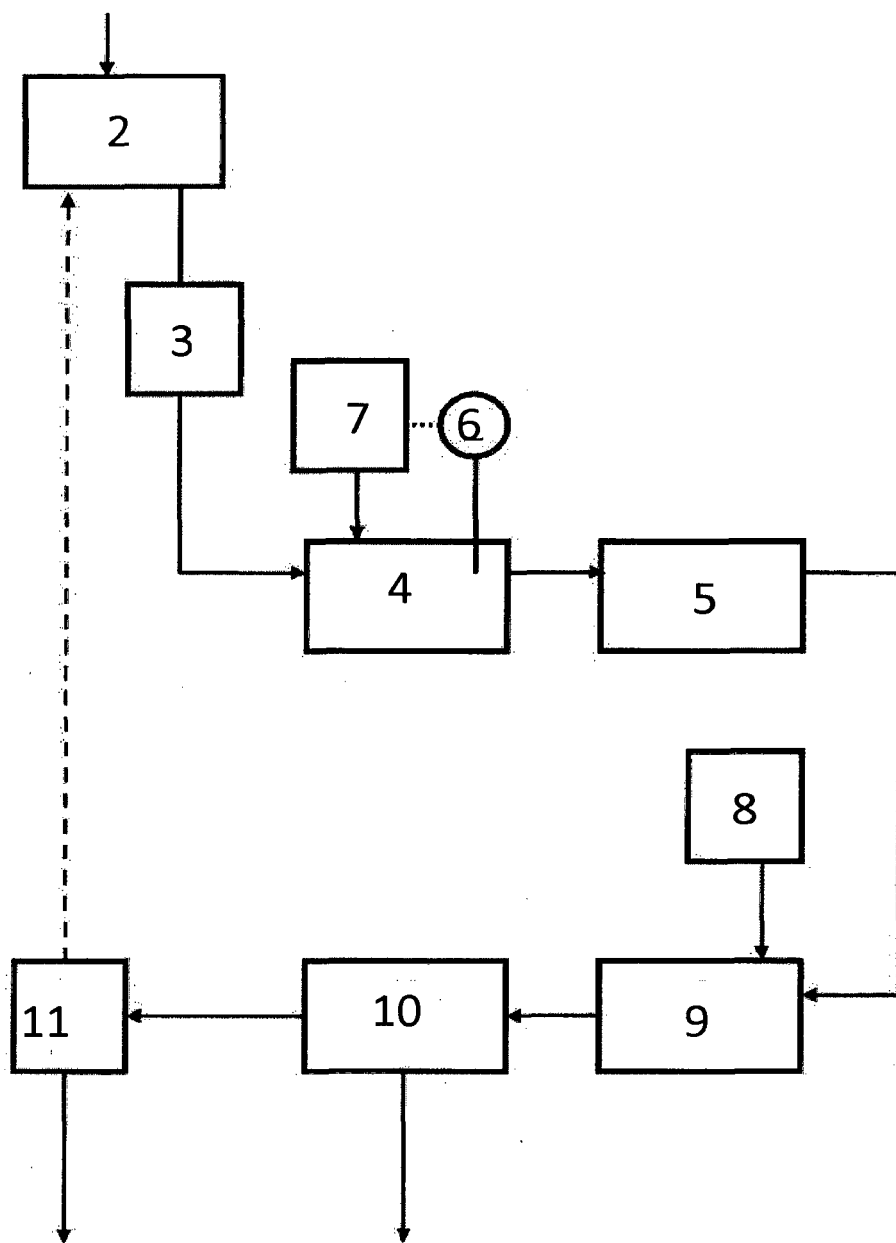


Fig. 1

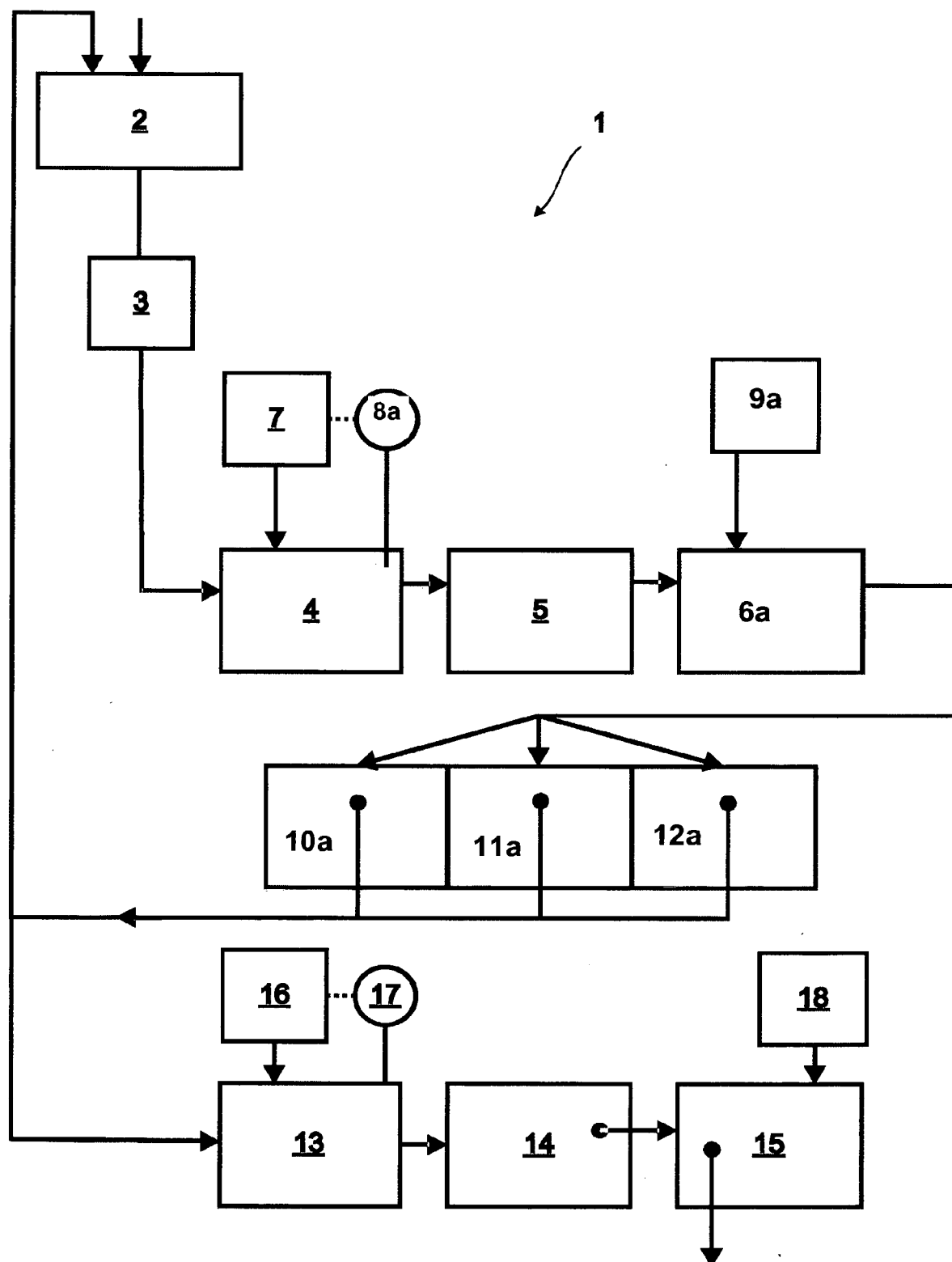


Fig. 2

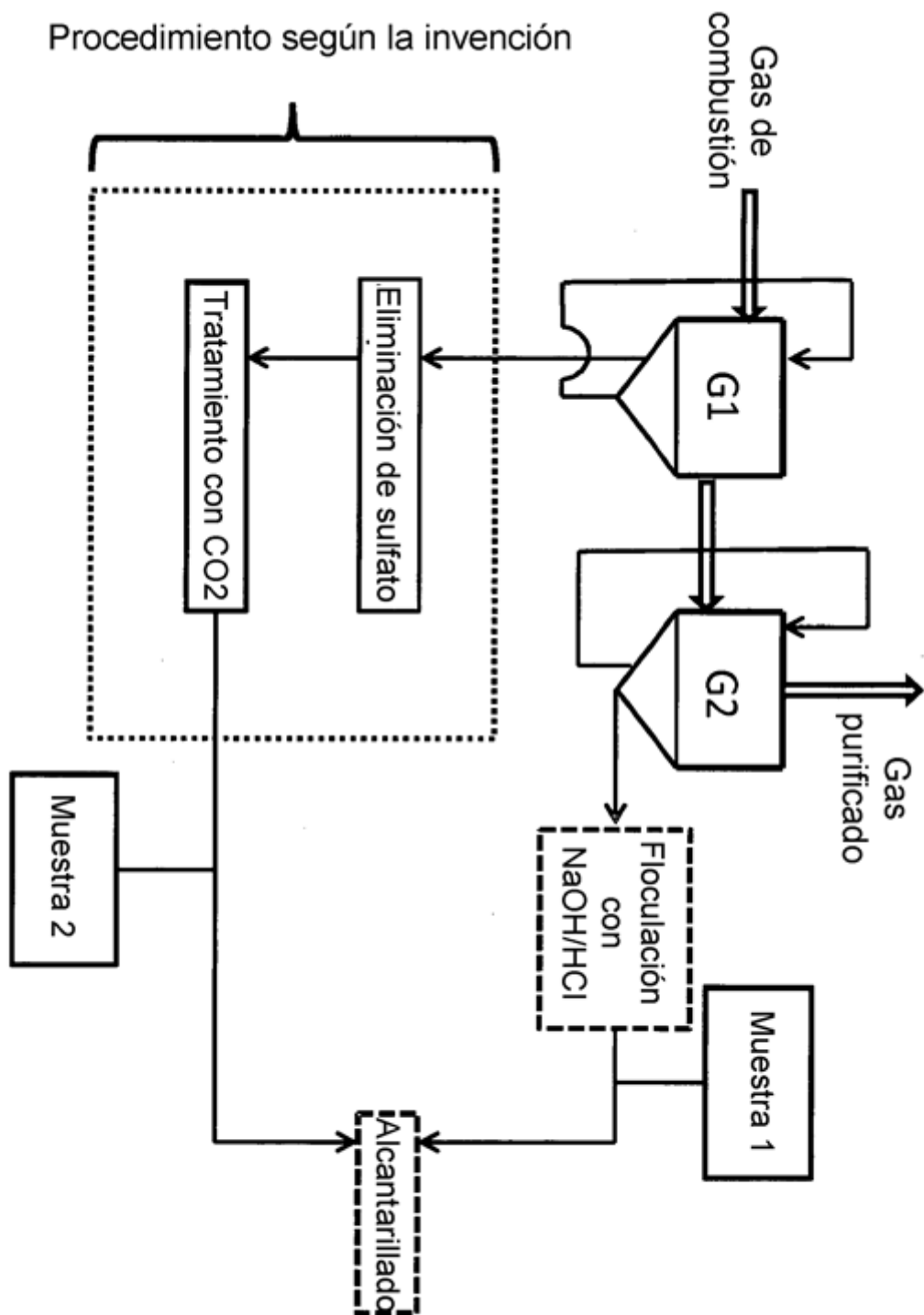


Fig. 3