

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 668**

51 Int. Cl.:

B01D 53/64 (2006.01)

A62D 3/33 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2009 E 09710862 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2242558**

54 Título: **Un método para reducir la contaminación del aire y una composición para ello**

30 Prioridad:

13.02.2008 US 28242 P

27.02.2008 US 31730 P

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

14.09.2016

73 Titular/es:

**CYLENCHAR LIMITED (100.0%)
11 The Nyetimbers, Nyetimber
Bognor Regis, West Sussex PO21 3LD, GB**

72 Inventor/es:

HURLEY, PETER J.

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 582 668 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

Un método para reducir la contaminación del aire y una composición para ello

5 **Antecedentes**

La presente invención se refiere a una composición para controlar la cantidad de contaminación del aire emitida de los gases de combustión, y en particular a polisulfuros de metales alcalinotérreos para retirar mercurio de gases de chimenea. La invención también se refiere al uso de las composiciones para reducir la contaminación del aire retirando mercurio y otros contaminantes de gases de escape de combustión, y los métodos empleados para llevar a cabo dicha reducción de la contaminación del aire.

Los gases de combustión de los incineradores, centrales eléctricas y hornos de carbón típicamente contienen óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x) y metales pesados volátiles tales como mercurio. En la combustión, el mercurio se volatiliza y se transporta en los gases de escape de combustión a la atmósfera.

Las centrales eléctricas de combustión de carbón son la mayor fuente de emisiones de mercurio, que representa un 40 por ciento del mercurio total emitido de todas las fuentes artificiales. Los quemadores de carbón representan el otro 10 por ciento. Las centrales térmicas de carbón que queman gases de combustión de carbón subbituminoso y bituminoso de alto contenido en azufre típicamente descargan gases de combustión que contienen 10-20 µg/Nm³ de mercurio total y de 1 a 3 µg/Nm³ de mercurio elemental (Hg⁰) a partir de sus sistemas de precipitación electrostática (ESP). Al entrar en un sistema de DGC en húmedo, la parte ionizada y oxidada del mercurio total (Hg^x) se disuelve en gran parte en el medio de absorción de SO_x del depurador, haciendo pasar aproximadamente un 5 % del Hg^x de entrada a través del sistema. Los medios de absorción de DGC en húmedo son típicamente dispersiones de sólidos al 25-30 % p/p de carbonato de calcio, carbonato de magnesio, o una mezcla de los mismos y sus respectivos sulfitos y sulfatos.

El mercurio constituye un serio problema para los seres humanos y el medio ambiente y, como tal, la protección contra la exposición a la contaminación por mercurio ha sido el objeto de la legislación estadounidense dando como resultado la norma The Clean Air Mercury Rule del 15 de marzo de 2005 y la norma Clean Air Interstate Rule de la EPA (CAIR). El mercurio, símbolo atómico Hg, es un metal tóxico persistente bioacumulable que se emite en los gases de combustión de tres formas: Mercurio elemental, Hg⁰, mercurio oxidado, compuestos de Hg²⁺, y mercurio unido a partículas. Después de que el mercurio haya precipitado desde el aire y se haya depositado en masas de agua o sobre la tierra, se forma metilmercurio por acción microbiana en las capas superiores de sedimentos y suelos. Una vez formado, el metilmercurio se absorbe por organismos acuáticos y se bioacumula en la cadena alimentaria acuática. El metilmercurio es un neurotóxico humano bien establecido. El metilmercurio que se ingiere por los seres humanos se absorbe fácilmente en el tubo gastrointestinal y puede provocar efectos en varios sistemas de órganos.

El objetivo de estas regulaciones es el de reducir significativamente las emisiones de las centrales eléctricas de carbón, las mayores fuentes restantes de emisiones de mercurio en los EE.UU. Cuando estén totalmente implementadas, estas normas reducirán las emisiones de mercurio de las instalaciones de 48 toneladas al año a 15 toneladas, una reducción casi de un 70 por ciento. Las concentraciones de mercurio típicas en carbón son de 0,05 a 0,25 mg/kg. Las concentraciones de descarga de mercurio total típicas, principalmente en su forma elemental están en el intervalo de 2 a 6 µg/Nm³ (donde Nm³ es nomenclatura distinta de la IUPAC. N o "normal" se refiere a volúmenes de gas convertidos a 0 °C y una presión de 1,013 bar (1,013x10⁵ Pa)).

Los esfuerzos anteriores para controlar las emisiones de mercurio, además de otros procesos, han empleado la adición de reactivos de sulfuro a los depuradores de desulfuración de gases de chimenea (DGC). Estos sulfuros han sido sulfuros de metales alcalinos. Los metales alcalinos se enumeran en el grupo 1 de la tabla periódica e incluyen litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y francio. Los compuestos de sulfuros de metales alcalinos empleados previamente para retirar mercurio eran típicamente sulfuro de sodio, Na₂S, sulfuro de potasio, K₂S, y tetrasulfuro de sodio, Na₂S₄, así como los polisulfuros de metales alcalinos, MS_n. Véase, por ejemplo, la patente de los EE.UU. n.º 6.214.304, y la publicación técnica de Babcock Power Environmental Inc., "Multi-Pollutant Emissions Control & Strategies, Coal-Fired Power Plant Mercury Control by Injecting Sodium Tetrasulfide"; Licata A, Beittel R, Ake T, ICAC Forum, Nashville, Tenn. Oct. 14-15, 2003 y la solicitud de patente de los EE.UU. 2006/0094920. Sin embargo, también se han usado combinaciones de sulfuros de metales alcalinos/metales alcalinotérreos y dispersiones de metales alcalinotérreos. Algunos enfoques utilizan adsorbentes tales como carbono activado, silicatos, zeolitas, arcillas y cenizas en polvo como soportes sólidos para unir el mercurio sobre las superficies del sólido. Por ejemplo, la patente de los EE.UU. n.º 4.474.896 divulga un adsorbente para mercurio que es una composición adsorbente que contiene polisulfuro de una zeolita que se ha tratado para contener un catión metálico que puede formar polisulfuros insolubles cuando se expone a sulfanos en forma de vapor o bien en una solución orgánica. En estos adsorbentes, en primer lugar el vapor de mercurio queda atrapado en los poros de un soporte heterogéneo que puede incorporar compuestos que contienen azufre para su reacción con el mercurio. Sin embargo, cada uno de estos métodos implica el uso de un soporte en fase sólida, tal como resinas de intercambio iónico o zeolitas, y no implica reacciones en fase homogénea entre el mercurio y los reactivos en solución. Estos adsorbentes, sin

- embargo, se basan en el área de superficie del soporte para proporcionar una mejora en la dispersión de los compuestos de azufre. Los materiales de soporte preferentes tienen características de intercambio iónico, y emplean metales de transición como el catión para el polisulfuro insoluble. Las superficies disponibles para adsorber el mercurio finalmente se saturan, y se deben desechar o regenerar. El método empleado con estos adsorbentes
- 5 implica pasar el gas o líquido en contacto con el soporte para permitir la adsorción del mercurio. La patente de los EE.UU. 6.719.828 divulga un adsorbente similar usando un sustrato sólido para soportar un sulfuro de metal polivalente, y usando sulfuros y metales de transición para unirse al mercurio sobre las superficies adsorbentes. El adsorbente se inyecta en el gas de chimenea para sufrir una interacción heterogénea con el vapor de mercurio.
- 10 Otra forma de adsorbente se divulga en la solicitud de patente de los EE.UU. 2007/0092418, que utiliza partículas absorbentes microporosas obtenidas a partir de sulfatos metálicos y sulfitos metálicos por un proceso de reducción a alta temperatura que forma sulfuros metálicos. Estas son partículas en fase sólida que actúan como un sustrato de soporte heterogéneo para la interacción entre el mercurio en el gas de chimenea y los sulfuros en las partículas, donde el mercurio se difunde desde la masa de gas de chimenea a la superficie sólida de las partículas para
- 15 reaccionar con los sulfuros. La patente de los EE.UU. 7.081.434 divulga la impregnación de cenizas volantes con materiales absorbentes para retirar mercurio del gas de chimenea a través de una interacción heterogénea. Muchos de estos enfoques, sin embargo, no han tenido mucho éxito.
- Los iones de mercurio, Hg^{2+} reaccionan con azufre, S^{2-} para formar compuestos de sulfuro, HgS . Este compuesto precipita desde la solución, como metacínabrio, un compuesto negro, o cinabrio, un compuesto rojo. Ambas formas son insolubles, sin embargo el metacínabrio es inestable con respecto al cinabrio, y se convertirá en cinabrio lentamente con el tiempo.
- 20 El sulfuro de mercurio precipitado, en su forma negra o beta-cristalina, $\beta-HgS$, se puede oxidar fácilmente por reacciones inducidas por redox o pH si no se estabiliza, haciendo de este modo que el precipitado de sulfuro de mercurio sea vulnerable a una reoxidación y resolubilización en agua. Esta reoxidación de los residuos de reacción se potencia en gran medida si el proceso contiene sales de metales alcalinos, tales como sulfato de sodio, sulfito de sodio o cloruro de sodio. La presencia de iones de metales alcalinos hace que el sulfuro de metal pesado negro resultante sea más amorfo y menos estable para la reoxidación y/o resolubilización de un sulfuro de metal pesado
- 25 preparado únicamente en presencia de iones alcalinotérreos, tales como calcio o magnesio. Esta resolubilización tiene el potencial de incrementar la biodisponibilidad.
- Los iones de mercurio disueltos pueden reaccionar con cantidades mínimas de hierro elemental y óxidos de hierro II transportados con el polvo de los gases de combustión. El Hg^{x+} presente se reduce en parte al mercurio metálico, Hg^0 , que como es poco soluble en agua y altamente volátil a temperaturas moderadamente altas, se descarga como vapor de Hg^0 con los gases de chimenea de salida. Este proceso en el que la concentración de Hg^0 de salida del depurador de DGC excede su concentración de entrada se denomina 'reemisión de mercurio'.
- 30 Para superar los problemas de estabilidad del producto del proceso anterior, se ideó un proceso para incorporar componentes basados exclusivamente en alcalinotérreos. Véase la solicitud de patente de los EE.UU. 2005/0244319 y la publicación de solicitud internacional PCT WO/2008/008475. Este proceso tiene un gran inconveniente. Debido a la relativa insolubilidad y reactividad lenta consecuyente de los componentes basados en alcalinotérreos usados es necesario llevar a cabo una preparación costosa del reactivo por molienda fina de la mezcla de reactivos a un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 3 micrómetros antes de la adición al sistema de depurador. Esto se realiza de tal modo que su área de superficie de sus componentes activos pueda reaccionar con el mercurio que
- 35 entra en el depurador de gases en los pocos segundos de tiempo de residencia del gas disponibles. Este sistema de reactivos tiene una utilidad limitada debido a la tendencia de los reactivos basados en alcalinotérreos a recrystalizar y aglomerarse, con el resultado de que el tamaño de partícula puede duplicarse en unos pocos días dando lugar a una pérdida de eficacia química y problemas de manipulación debido a la sedimentación del reactivo en una torta densa por debajo de un licor sobrenadante transparente. Además, el contacto prolongado de los componentes de sulfuros y fosfatos da lugar a una pérdida del contenido de sulfuros atribuida a la oxidación acelerada catalizada por fosfato. Esta oxidación puede ser de hasta un 20 % en los 2 días de preparación para un lodo acuoso de un 20 % p/p de una combinación de carbonato de calcio, sulfuro de calcio, trisuperfosfato (en las proporciones 4:4:1 o 3:2:1) y la sedimentación puede ser de hasta un 60 % a las pocas horas de su preparación. Adicionalmente, el sulfuro de calcio técnico es de naturaleza extremadamente abrasiva lo que da lugar a un desgaste excesivo de los medios de molienda, así como a un desgaste y daños significativos provocados a las válvulas de retención de las bombas usadas para movilizar los lodos que contienen sulfuro de calcio. Para superar la dificultad de manipular dichos materiales, se requieren medios de molienda caros y equipos costosos, por ejemplo, bombas de acero inoxidable de calidad 316 equipadas con válvulas de retención de cerámica resistentes pero caras.
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60 Al entrar en un sistema de DGC en húmedo, la parte ionizada y oxidada del mercurio total (Hg^x) se disuelve en gran parte en el medio de absorción de SO_x del depurador, haciendo pasar aproximadamente un 5 % del Hg^x de entrada a través del sistema. Los medios de absorción de DGC en húmedo son típicamente dispersiones de carbonato de calcio, carbonato de magnesio, o una mezcla de los mismos y sus respectivos sulfitos y sulfatos. A partir del
- 65 documento US 5877393 se conoce un proceso para tratar residuos contaminados. Los residuos se ponen en contacto con una mezcla de sulfuro, un fosfato inorgánico y una base que incluye al menos hidróxido de calcio. Sería

deseable disminuir adicionalmente la cantidad de Hg^x de entrada que simplemente pasa a través del sistema. Además, sería deseable proporcionar productos químicos y sistemas más eficaces para la retirada de mercurio de los gases de combustión en general. La presente invención satisface ahora estos deseos y necesidades.

5 Sumario de la invención

La invención proporciona una composición para retirar uno o más metales de los gases de escape que comprende un primer componente de una solución acuosa de al menos un polisulfuro alcalinotérreo soluble en agua en una cantidad suficiente para reaccionar con dicho(s) metal(es) y un segundo componente de al menos un agente tamponador redox, teniendo la solución inicialmente un pH de 7 o más para evitar la precipitación de los componentes.

Ventajosamente, el polisulfuro alcalinotérreo tiene un pH de más de 10 y está presente a una concentración de un 20 a un 35 % p/p. El polisulfuro alcalinotérreo es preferentemente un polisulfuro de magnesio, un polisulfuro de calcio o una mezcla de polisulfuros de magnesio y calcio, estando presente cada polisulfuro, o su mezcla, en una cantidad de un 25 a un 29 %.

Preferentemente, el agente tamponador redox es una sal de metal alcalinotérreo monobásico soluble en agua de ácido fosfórico, tiene un pH de 3 a 3,5 y está presente en la solución acuosa a una concentración de un 0,5 a un 5 % p/p. Al entrar en el entorno ácido del depurador, el pH de la composición desciende a de 4,5 a 6,5, con la coprecipitación resultante de los componentes para formar una emulsión o forma finamente dispersa de un agente que reacciona con el/los metal(es) en el gas de escape.

El polisulfuro alcalinotérreo y la solución tampón redox se pueden mezclar conjuntamente e introducirse en el sistema de depurador donde el pH bajo del gas de escape hace que el polisulfuro y el tampón coprecipiten para formar el agente de reacción para la retirada del/de los metal(es). Alternativamente, el polisulfuro y el tampón se pueden coinyectar independientemente en el sistema de depurador, de modo que se deja que se mezclen estrechamente en el mismo, de modo que cuando se alcanza un pH de 4,5 a 6,5 coprecipitan para formar una emulsión o microdispersión del agente reactivo dentro del recipiente de depurador. A la mezcla de reactivos así formada no se le da tiempo para flocular y aglomerarse antes de que se encuentre con el licor de depurador y se vuelve totalmente dispersa dentro del licor de depurador. De forma alternativa, una solución de polisulfuro alcalinotérreo soluble y una solución tampón redox soluble se mezclan rápidamente en una solución acuosa a un pH preferente de 7-9 de modo que los componentes se mezclan estrechamente para formar una cosolución que en 1 minuto o menos se inyecta en el recipiente de depurador, de modo que al entrar en el depurador y exponerse a un entorno ácido, la solución alcanza un pH de 4,5 a 6,5, en el que la composición precipita *in situ* para formar una emulsión o microdispersión activa de reactivo de fosfato de calcio-polisulfuro. Fundamentalmente, a la mezcla no se le da tiempo para flocular y aglomerarse antes de encontrarse con el licor de depurador y se dispersa completamente. Fundamentalmente, el mezclado rápido de los reactivos dentro del depurador permite un contacto íntimo suficiente entre los componentes para formar una microdispersión o emulsión del reactivo de reacción. Cuando va seguido por una dilución máxima posible por la adición inmediata en el depurador, se garantiza la conservación del tamaño de partícula mínimo posible y el área de superficie máxima posible disponible para la reacción con el mercurio disponible sin la necesidad de una molienda de reactivo costosa o del bombeo de lodos abrasivos.

La composición puede comprender además un tensioactivo o hiperdispersante en una cantidad suficiente para facilitar la dispersión del reactivo precipitado al entrar en el depurador. Los tensioactivos e hiperdispersantes ventajosos son copolímeros de bloque de poli(óxido de etileno) - polietileno y los ésteres de fosfato de estos copolímeros de bloque.

La invención también se refiere a un método de retirada de metales de un gas de escape que comprende poner en contacto el gas de escape con una de las composiciones divulgadas en el presente documento. Este contacto se puede llevar a cabo de varias formas diferentes. Por ejemplo, la composición se puede pulverizar en un conducto que transporta el gas de escape de modo que las gotitas de la composición que contienen el agente reactivo entren en contacto con el/los metal(es) en el gas de escape para la reacción y la retirada del mismo. La composición se puede preparar proporcionando una primera solución de al menos un polisulfuro de metal alcalinotérreo soluble en agua; proporcionando una segunda solución de al menos un agente tamponador redox; y combinando las soluciones conjuntamente antes de pulverizar para formar la composición. Las composiciones preferentes tienen un pH de entre 7 y 9 y las soluciones se combinan menos de un minuto antes de pulverizarse en el conducto del gas de escape para evitar cualquier precipitación o sedimentación de los componentes. Al entrar en el conducto e interactuar con los gases presentes, la pulverización de reactivo logra un pH de mezclado práctico de 4,5 a 6,5 dentro de las gotitas de pulverización.

De forma alternativa, la composición se puede preparar proporcionando una primera solución de al menos un polisulfuro de metal alcalinotérreo soluble en agua; proporcionando una segunda solución del al menos un agente tamponador redox; y pulverizando o inyectando por separado cada solución en el conducto de tal modo que se cruzan, se combinan, interaccionan o confluyen en el conducto para formar la composición *in situ* y de modo que el

gas reduce el pH de la solución, coprecipitando el polisulfuro y el agente tamponador a un pH de 4,5 a 6,5 para formar el agente en gotitas de la solución, haciendo reaccionar el agente con el/los metal(es) en el gas de escape para la retirada desde el mismo.

- 5 Otro modo de realización de la invención es el uso de una de las composiciones divulgadas en el presente documento para el tratamiento de un gas de escape para retirar uno o más metales del mismo.

Breve descripción de los dibujos

- 10 La invención se entenderá mejor cuando se hace referencia a los dibujos que se acompañan, en los que:

la figura 1 es una ilustración esquemática de una configuración de central eléctrica de carbón típica;

- 15 la figura 2 es una ilustración esquemática de un sistema de depurador de DGC en húmedo para retirar mercurio de un gas de combustión de acuerdo con un modo de realización de la presente invención; y

la figura 3 es una ilustración esquemática de un sistema de depurador en seco para retirar mercurio de un gas de combustión que incorpora un colector de mezclado rápido de acuerdo con otro modo de realización de la presente invención:

20

Descripción detallada de la invención

- Se ha descubierto que el uso de un polisulfuro de metal alcalinotérreo es una mejora significativa sobre los otros compuestos y adsorbentes que se usan en la técnica. De forma esencialmente insoluble y sólida, los sulfuros y polisulfuros de metales alcalinotérreos son mucho menos malolientes que los sulfuros y polisulfuros de metales alcalinos. Además, los polisulfuros metálicos son menos volátiles y malolientes que sus correspondientes sulfuros. Como los polisulfuros alcalinotérreos son los menos malolientes de estos materiales, son los más fáciles de manipular por el personal operativo. Además, debido al efecto del impedimento estérico de la cadena de polisulfuro, estos materiales son menos susceptibles a la oxidación degradativa debilitante que se experimenta por los sulfuros de metales alcalinos, sulfuros de metales alcalinotérreos y mezclas de sulfuros de metales alcalinos/metales alcalinotérreos.

- Los componentes de reactivo de proceso utilizados dentro de la presente invención, que son totalmente solubles en agua, son fáciles de procesar, enviar, manipular y bombear con mínimo esfuerzo usando un equipo fácilmente disponible que es obtenible a un coste relativamente bajo.

- La invención se refiere a composiciones que se pueden usar para retirar el mercurio y otros contaminantes de los gases de combustión para reducir la cantidad de metal u otros contaminantes de la contaminación del aire liberados a la atmósfera por los gases de chimenea de los incineradores, centrales eléctricas y hornos de carbón. Específicamente, la invención se refiere al uso de dichas composiciones para reducir la cantidad de mercurio y otros contaminantes en los gases de chimenea o gases de escape de combustión, y al método empleado para llevar a cabo dicha reducción de la contaminación del aire. La composición comprende un polisulfuro de metal alcalinotérreo, en el que los alcalinotérreos se enumeran en el grupo 2 de la tabla periódica e incluye berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario y radio. Los modos de realización preferentes de la presente invención utilizan magnesio y calcio.

- El polisulfuro comprende cadenas de átomos de azufre que pueden variar de S_2 a S_{30} , y reaccionarán con los cationes de los metales alcalinotérreos para formar los polisulfuros metálicos. El modo de realización preferente incluye polisulfuros de metales alcalinotérreos seleccionados de polisulfuro de magnesio, MgS_n , y polisulfuro de calcio, CaS_n y mezclas de los mismos.

- Estos polisulfuros de metales alcalinotérreos son autosolubilizantes en una solución acuosa. Las concentraciones a las que los polisulfuros de metales alcalinotérreos demuestran estas características autosolubilizantes dependen del pH de la solución, donde el valor inferior del intervalo de pH aceptable desciende a medida que se reduce la concentración de polisulfuro de metal alcalinotérreo que se solubiliza. La concentración y el pH, por lo tanto, están relacionados, y los dos valores se ajustan para permitir que el polisulfuro permanezca en solución. Para que sea autosolubilizante en una solución acuosa, el polisulfuro de calcio, CaS_n , preferentemente tiene una concentración de un 25 a un 29 % p/p, y un pH mayor que 8. Una solución con un pH inferior a 8 provocará que la solución de polisulfuro de calcio pierda sus propiedades autosolubilizantes y precipite como una emulsión de polisulfuro de calcio.

- La composición también puede incluir un agente tamponador redox que incluye preferentemente sales de ácidos fosfóricos alcalinotérreos mono, di o tribásicas. Un agente tamponador redox más preferente es dihidrogenofosfato de calcio, $Ca(H_2PO_4)_2$. La solución acuosa de dihidrogenofosfato de calcio tiene preferentemente una concentración de un 2 % p/p, y un pH de 3 a 3,5, sin embargo, la solución puede tener una concentración de menos de un 2 % p/p.

- La composición también puede incluir un tensioactivo o hiperdispersante polimérico para facilitar la dispersión del

reactivo y mejorar la transferencia de mercurio elemental a la fase líquida. Los tensioactivos e hiperdispersantes preferentes son copolímeros de bloque de poli(óxido de etileno) - polietileno y los ésteres de fosfato de estos copolímeros de bloque. Estos copolímeros de bloque de poli(óxido de etileno) - polietileno y los ésteres de fosfatos son preferentes porque imitan el comportamiento de los lípidos y de este modo permiten que el mercurio metálico no iónico esté en contacto con el agente reactivo en gotitas de solución para su reacción y retirada. Los hiperdispersantes comercialmente disponibles de estos tipos incluyen Brij 500[®] o Sulplus D540[®] (de Noveon Specialty Additives, Noveon Division, Lubrizol Ltd., Manchester, Reino Unido). Las concentraciones de adición preferentes de hiperdispersante son de aproximadamente 1 parte por 1000 de Sulplus D540[®] en la solución del agente tamponador redox, pero la concentración puede estar entre aproximadamente 1 parte por millón y 9 partes por mil. La concentración real depende de las características globales de la solución, incluyendo la concentración y el pH.

Las soluciones de polisulfuros de metales alcalinotérreos y agente tamponador redox forman una solución con un pH de 7 a 9 cuando se combinan. En la exposición a gases de combustión, una vez que el pH de la solución desciende a de pH 4,5 a 6,5, los componentes del reactivo comienzan a coprecipitar y forman el agente reactivo como un sólido activo. Por lo tanto, es preferente que el reactivo activo tenga el máximo posible de área de superficie activa disponible y potencial para una reacción en superficie favorable con cualquier compuesto de mercurio disponible.

Se apreciará que, además de mercurio, pueden ser recuperables otros metales pesados presentes en gases de combustión, a través de la práctica de la presente invención. La mayoría de los metales pesados forman precipitados de sulfuros metálicos estables. Algunos metales pesados se deben estabilizar frente a la posterior oxidación y resolubilización como consecuencia de la exposición a fosfatos o agentes tamponadores redox similares presentes en el agente de descontaminación. A continuación, se pueden recuperar plomo, selenio y otros metales pesados en una forma estable en agua.

La presente invención aborda, por tanto, el problema de los costes de molienda y estabilidad de los reactivos mientras que todavía mantiene la estabilidad de los residuos del proceso tal como el problema del mercurio, y de hecho, otros metales pesados, en los gases de combustión que surgen de centrales eléctricas de carbón, hornos o incineradores, proporcionando un proceso mejorado para retirar dichos contaminantes, usando reactivos, técnicas y aparatos fácilmente obtenibles, y que se puede usar con o en depuradores de gases de combustión convencionales, por ejemplo, depuradores de desulfuración de gases de chimenea (DGC). La invención implica el uso de las composiciones divulgadas en el presente documento solas o preferentemente, pero no esencialmente, en combinación con un sistema de DGC de carbonato de metal alcalinotérreo convencional.

El polisulfuro preferente, polisulfuro de calcio (CaS_x), está comercialmente disponible como una solución de un 25-29 % p/p. Como es un líquido, se espera que ofrezca numerosas ventajas sobre el uso de la técnica anterior de sulfuro de calcio sólido. Es ventajoso utilizar una solución libre de sólidos de este material, pero en dilución en entornos ácidos por debajo de un pH de 7, la solución de polisulfuro de calcio de un 25 a un 29 % p/p, al perder sus propiedades autosolubilizantes beneficiosas, precipitará como una emulsión de polisulfuro de calcio o sulfuro de cal. A continuación, este sulfuro de cal pasa rápidamente a flocular, aglomerarse y sedimentar, reduciendo en gran medida de este modo su área de superficie activa disponible y su potencial para una reacción en superficie favorable con cualquier compuesto de mercurio disponible. Además, los fosfatos alcalinotérreos, tales como fosfatos de calcio son insolubles a pH 4,5 y superior. Sin embargo, cuando los fosfatos ácidos tales como dihidrogenofosfato de calcio se neutralizan por polisulfuro de calcio en exceso, debido a la naturaleza tensioactiva del polisulfuro líquido alcalino y su efecto de interferencia sobre la cristalización, el hidrogenofosfato de calcio dibásico resultante forma momentáneamente una solución sobresaturada que típicamente tarda un minuto en precipitar. Esto se puede usar para diseñar el sistema de pulverización de modo que se use la solución antes de dicha precipitación para una retirada óptima de los contaminantes metálicos.

Otro modo de realización de la invención se refiere a un método de reducción de metal u otros contaminantes o agentes contaminantes en los gases de combustión. El método comprende proporcionar una solución separada de al menos un polisulfuro de metal alcalinotérreo soluble y una solución separada de al menos una sal de ácido fosfórico alcalinotérreo mono-básica soluble, combinando las dos soluciones durante la pulverización de las soluciones separadas en un depurador de desulfuración de gases de chimenea o combinando las soluciones justo antes de pulverizar la solución mezclada en un depurador de desulfuración de gases de chimenea, y pulverizando la solución en un depurador de desulfuración de gases de chimenea en húmedo o bien en seco de modo que las gotitas de la pulverización que contienen el agente reactivo puedan entrar en contacto con los contaminantes en el gas de chimenea.

Cuando las dos soluciones se introducen en el depurador como pulverizaciones separadas, las soluciones se deben inyectar en una región del depurador en la que se puedan mezclar estrechamente. Esto se puede lograr disponiendo boquillas de pulverización de modo que las corrientes pulverizadas se crucen y se mezclen *in situ*.

La invención también se refiere a un uso de una solución que comprende al menos un polisulfuro de metal alcalinotérreo soluble y al menos una sal de ácido fosfórico alcalinotérreo mono-básica soluble para retirar contaminantes de los gases de escape de combustión. El uso comprende combinar soluciones separadas del

5 polisulfuro de metal alcalinotérreo soluble y sal de ácido fosfórico alcalinotérreo monobásica soluble, y pulverizar la solución combinada en una corriente de gas de escape para absorber el/los metal(es) u otros contaminantes a través del contacto de los gases con las gotitas de pulverización y los sólidos aglomerados formados por la coprecipitación de polisulfuro de metal alcalinotérreo y sal de ácido fosfórico alcalinotérreo monobásica en la solución mezclada.

10 Las dos soluciones se pueden combinar antes de la inyección en el depurador de DGC mezclando las corrientes de solución externamente en un colector que alimenta las boquillas de inyección. El colector puede consistir en una simple unión en "T" que une las dos corrientes de solución inmediatamente antes de la entrada al depurador. Las soluciones mezcladas deben entrar preferentemente en el depurador en menos de un minuto para evitar que los reactivos se separen por precipitación de la solución antes de entrar en contacto con los gases de chimenea. Por lo tanto, la ubicación preferente del punto de unión está dentro de diez (10) metros del depurador, y el diámetro interno de la tubería que suministra la solución no debe exceder de 0,75 pulgadas (1,9 cm) o 2 cm.

15 La solución mezclada se convierte en aerosol tras la inyección en un depurador. La formación de pequeñas gotitas de agente reactivo incrementa en gran medida el área de superficie disponible para el contacto con los gases de chimenea y el vapor de mercurio. El mercurio y otros metales pueden reaccionar con el agente en la superficie de las gotitas o entrar en la gotita para reaccionar en la misma con el polisulfuro de metal alcalinotérreo y el agente tampón redox para formar el sulfuro de mercurio estable. La presencia del hiperdispersante incrementa la cantidad de mercurio metálico que pasa al interior de las gotitas para reaccionar con los reactivos. También ayuda dispersar el agente reactivo en la solución antes de que se formen las gotas pulverizando la solución en el conducto.

25 En otro modo de realización, los reactivos no se mezclan conjuntamente en el aire antes de la adición al sistema de DGC cerrado. Preferentemente, se mezclan conjuntamente dentro de un colector seguro y se instalan sistemas de seguridad apropiados de modo que no se permite que los reactivos o cualquier vertido se mezclen en el aire o en cualquier punto antes de la inyección en el DGC o colector de mezcla cerrado. En condiciones óptimas, los métodos descritos en el presente documento son suficientes para suprimir el fenómeno de reemisión de Hg^0 a través de la capacidad del reactivo para secuestrar el hierro y sus óxidos. Adicionalmente, la tasa de captura de Hg^x dentro del DGC se eleva de aproximadamente un 95 % a un >99 % y las descargas de Hg^0 de la pila son reducibles en un >40 % de los niveles de entrada al DGC en húmedo. Por tanto, las descargas globales de mercurio total se pueden reducir al intervalo 0,5-1,5 $\mu g/Nm^3$ permitiendo de este modo el pleno cumplimiento de la Clean Air Interstate Rule de la EPA.

35 La invención es adaptable a una amplia gama de equipos de procesamiento o control de contaminación. Aunque es posible introducir simplemente las gotitas finas de composición líquida en un conducto de gas de escape o de chimenea por pulverización o inyección, también es posible introducir la composición en un depurador convencional. Los depuradores para el control de la contaminación del aire son bien conocidos. Los ejemplos no limitantes de dichos depuradores son los sistemas de desulfuración de gases de chimenea (DGC) en húmedo vendidos por Babcock y Wilcox (filial de McDermott International), y Alstrom Corp. Estos depuradores tienen al menos un nivel de pulverización para introducir reactivos, e incluyen una o más boquillas de pulverización.

45 Se apreciará también que la retirada de mercurio y otros metales de un gas de combustión de acuerdo con la invención es compatible con el equipo y los métodos de control de contaminación del aire existentes para retirar los gases SO_x y NO_x del gas de combustión. Adicionalmente, el proceso no interfiere con la química de la formación de yeso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, dentro del DGC en húmedo y el yeso producido de ninguna manera demuestra ser invendible por la alteración en sus propiedades químicas, apariencia física u olor.

50 Dentro de un depurador de DGC en húmedo, el proceso de transferencia de oxígeno es crítico para la conversión de sulfito de calcio, $CaSO_3$, en sulfato de calcio, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, (yeso), que es vendible. La conversión del subproducto sigue la ecuación; $CaSO_3 + \frac{1}{2} O_2 + 2 H_2O = CaSO_4 \cdot 2 H_2O$. Cualquier interferencia con este proceso da lugar a la unión del carbonato de calcio, $CaCO_3$ dentro del depurador, una reducción en la capacidad de retirada de SO_2 y un deterioro consecuente de la calidad del subproducto de yeso. En el peor de los casos, una vez que es vendible, el subproducto de yeso se convierte en complejos de sulfito-sulfato de calcio hidratados, que son físicamente difíciles de manipular y en un residuo gelatinoso no vendible que se debe desechar en vertederos costosos. De forma importante, la eliminación de oxígeno por sulfuros metálicos puede ser una fuente de interferencia en el proceso de formación de yeso. Fundamentalmente, el polisulfuro de calcio es menos susceptible a la oxidación y tiene menos capacidad de interferir negativamente con el proceso de formación de yeso que cualquier sulfuro de calcio o tetrasulfuro de sodio.

60 Por el contrario, la incorporación de sales de metales alcalinos tales como sodio al depurador dará como resultado una acumulación de sulfatos y haluros de metales alcalinos solubles, por ejemplo, sulfato de sodio y cloruro de sodio en el licor de depurador. Estos agentes se concentrarán en el reciclado del licor de depurador. En consecuencia, el yeso aislado a partir de un proceso de DGC en húmedo que incorpora la adición de un reactivo basado en metal alcalino se contaminará con los sulfatos de metales alcalinos solubles y sales de haluro afectado de este modo al uso y la capacidad de venta del yeso como material para la fabricación de paneles de cartón y yeso o uso agrícola. Por tanto, el único uso de reactivos de metales alcalinotérreos es de mayor importancia para la mejora en el

rendimiento proporcionado por la presente invención.

5 De forma alternativa, las dos soluciones se pueden inyectar independientemente en el depurador usando sistemas de alimentación. A continuación, las soluciones se combinan cuando las gotitas de las diferentes soluciones entran en contacto entre sí y confluyen. Esto reduce la cantidad de tiempo que los reactivos tienen para precipitar o aglomerarse antes de reaccionar con el mercurio y otros metales presentes en los gases de chimenea, sin embargo, también incrementa el coste y la complejidad del sistema de suministro debido a la necesidad de dos sistemas de alimentación separados para las soluciones.

10 El componente de fosfato se puede añadir de varias formas. Además de pulverización o inyección como una corriente separada, se puede añadir al depósito de retención que suministra el lodo de absorción de SO₂ al DGC.

15 Típicamente, la combinación de soluciones tiene un pH de 4,5 a 6,5 después de la mezcla. Esto provoca que se forme un precipitado del sólido activo. No es práctico intentar incrementar el pH por encima de 6,5 o por debajo de 4,5. El pH dentro de la bomba de sumidero y el depósito de recirculación del depurador puede estar dentro del intervalo de 5,5 a 6,5, durante el tiempo de residencia de la solución de aproximadamente 10 minutos.

20 Las soluciones se pueden inyectar en un depurador en seco o bien en húmedo. Cuando se usa con un depurador en húmedo, la solución se inyecta típicamente a través de boquillas de pulverización. Los depuradores en seco usan típicamente atomizadores giratorios para inyectar y dispersar las soluciones.

25 De acuerdo con un modo de realización particular de la invención, el método comprende bombear el reactivo (A) una solución de un 29 % de polisulfuro de calcio (CaS_x) (comercialmente disponible como BSP Cascade® de Best Sulfur Products de Fresno, CA) a pH de 11,3 a 11,5 por medio de una línea de presión de 0,75 pulgadas (1,9 cm) a través de una bomba dosificadora de desplazamiento positivo en el depurador a través de una válvula situada en el lado de vacío de la bomba de recirculación del licor de depurador. Simultáneamente el reactivo (B) una solución de un 2 % p/p de dihidrogenofosfato de calcio a un pH aproximado de 3-3,5 se bombea por medio de una segunda válvula situada también en el lado de vacío de la bomba de recirculación, pero situada corriente arriba de la válvula de adición de polisulfuro de calcio. Idealmente, el puerto de adición para el reactivo (B) se sitúa a varios pies de distancia del puerto del reactivo (A) de modo que se minimiza la posibilidad de encuentro de los 2 reactivos en su estado concentrado y la mezcla resultante queda incorporada totalmente dentro del DGC a pH de 4,5 a 6,5. De forma alternativa, el componente de fosfato del reactivo (B) en forma de cualquier sal de fosfato alcalinotérreo mono, di o tribásica o ácido fosfórico se puede añadir al depósito de retención que suministra el lodo de absorción de SO_x al DGC. Adicionalmente, del reactivo (B) puede contener un hiperdispersante polimérico o hiperdispersante tensioactivo para facilitar la dispersión de reactivo y facilitar la transferencia de mercurio elemental a la fase líquida.

40 La solución de polisulfuro de metal alcalinotérreo y la solución de agente tamponador redox se bombean preferentemente en el sistema de depurador de DGC a una proporción de 1:1 en peso, y a una tasa de 2,200 lbs (1000 kg) por hora para cada solución, por 20 millones de pies cúbicos estándar (scf) del gas de chimenea que entra en el sistema de DGC, (en el que "scf" se refiere a volúmenes de gas a 15,5 °C/60 F y 1.000 bar (100 MPa). Equivaliendo 1,0 scf a aproximadamente 0,0265 /NM³).

REIVINDICACIONES

1. Un método para retirar uno o más metales de un gas de escape que comprende componentes ácidos, dicho método comprende poner en contacto el gas de escape con una composición que comprende una solución acuosa de al menos un polisulfuro alcalinotérreo soluble en agua y al menos un agente tamponador redox, dicha composición tiene un pH de 7 o más para evitar la precipitación de los componentes, y tras entrar en contacto con el gas de escape el pH de la composición se reduce a entre 4,5 a 6,5 de modo que el polisulfuro y el agente tamponador coprecipitan para formar un agente que reacciona con el uno o más metales en el gas de escape.
2. El método de la reivindicación 1 comprende pulverizar la composición en un conducto que transporta el gas de escape y en el que el polisulfuro y el agente tamponador coprecipitan para formar el agente en gotitas.
3. El método de la reivindicación 2, en el que la composición se introduce en el conducto añadiéndole una solución de desulfuración de gases de chimenea convencional que se pulveriza en el conducto.
4. El método de la reivindicación 1 o 2, que comprende además:
- proporcionar una primera solución del al menos un polisulfuro de metal alcalinotérreo soluble en agua;
 - proporcionar una segunda solución del al menos un agente tamponador redox;
 - combinar las soluciones conjuntamente para formar la composición un minuto o menos antes de que entre en contacto con el gas de escape para formar el agente que reacciona con el/los metal(es) en el gas de escape.
5. El método de la reivindicación 1, que comprende además:
- proporcionar una primera solución del al menos un polisulfuro de metal alcalinotérreo soluble en agua;
 - proporcionar una segunda solución del al menos un agente tamponador redox;
 - pulverizar o inyectar por separado cada solución en un conducto que transporta el gas de escape o depurador de tal manera que se crucen, se combinen, interaccionen o confluyan en el conducto o depurador para formar la composición *in situ*.
6. Un método de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en el que la primera solución del al menos un polisulfuro de metal alcalinotérreo soluble en agua tiene un pH de más de 10 y está presente a una concentración de un 20 a un 35 % p/p.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el polisulfuro alcalinotérreo es un polisulfuro de magnesio o bien de calcio presente en la solución en una cantidad de un 25 a un 29 % p/p.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el polisulfuro alcalinotérreo es una mezcla de polisulfuros de magnesio y polisulfuros de calcio, en el que los polisulfuros están presentes está presente en la solución en una cantidad de un 25 a un 29 % p/p.
9. Un método de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en el que la segunda solución del al menos un agente tamponador redox es una sal de metal alcalinotérreo monobásica soluble en agua de ácido fosfórico.
10. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el agente tamponador redox tiene un pH de 3 a 3,5 antes de añadirse a la composición y está presente en la composición a una concentración de un 0,5 a un 5 % p/p, y la composición tiene un pH de entre 7 y 9.
11. Una composición para su uso en el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 10, en la que la composición comprende una solución acuosa de al menos un polisulfuro alcalinotérreo soluble en agua y al menos un agente tamponador redox, dicha composición tiene un pH de 7 o más para evitar la precipitación de los componentes.
12. La composición de la reivindicación 11, en la que la composición comprende además un tensioactivo o hiperdispersante para ayudar a mantener el agente de reacción en la solución antes de la reacción con los metales.
13. La composición de la reivindicación 12, en la que el tensioactivo o hiperdispersante es un copolímero de bloque de poli(óxido de etileno) - polietileno y los ésteres de fosfato del mismo.
14. Uso de la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, para el tratamiento de un gas de escape para retirar mercurio en dicho gas de escape.

FIGURA 1
Configuración de central eléctrica típica

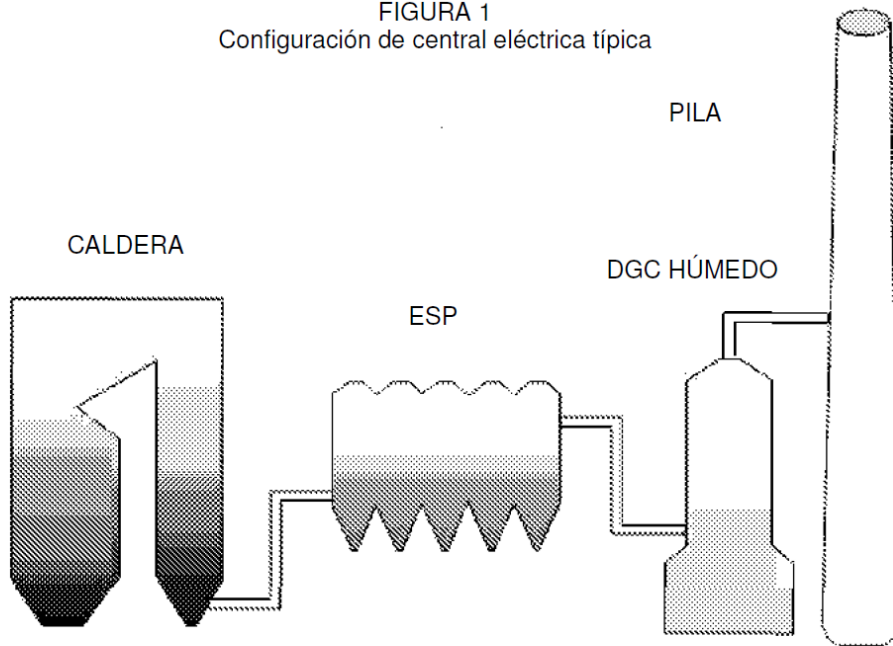


FIGURA 2 - Detalle de DGC HÚMEDO
GAS DE CHIMENEA LIMPIO A LA CHIMENEA

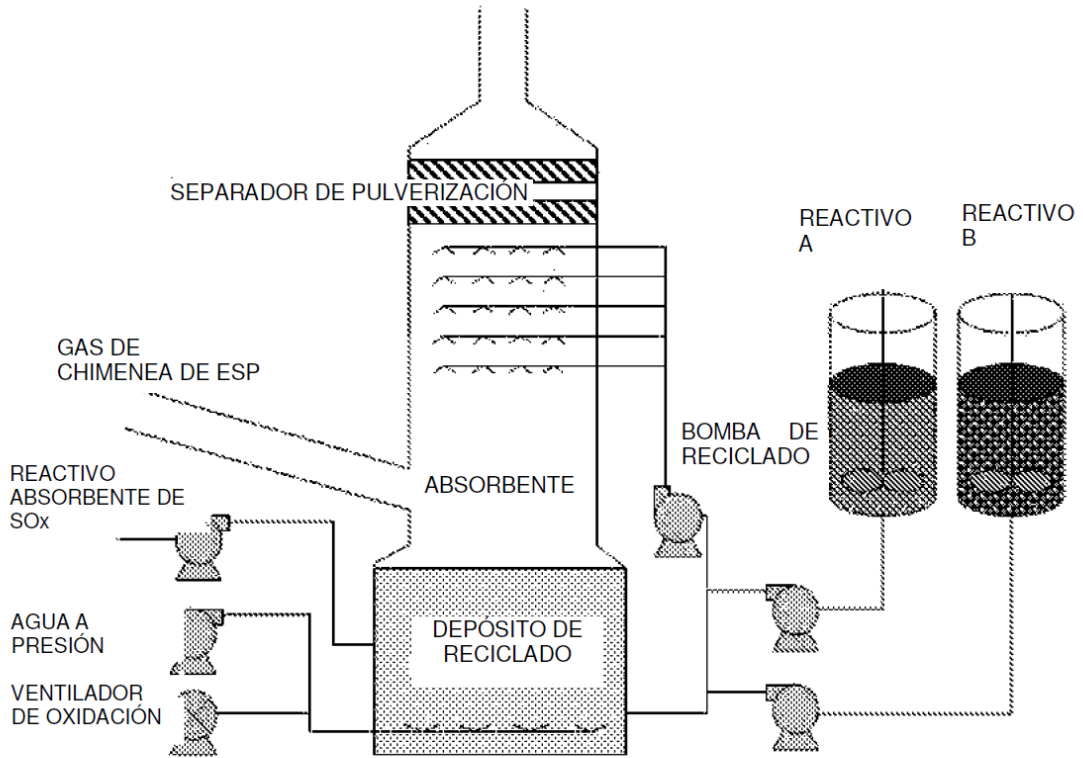


FIGURA 3 - Detalle del depurador en seco

