

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 359**

51 Int. Cl.:

B01D 53/50 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 3/34 (2006.01)

C02F 1/66 (2006.01)

C02F 103/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2011** **E 11153959 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2016** **EP 2486969**

54 Título: **Un método y un dispositivo para tratar agua de mar efluente de un lavador de gases de agua de mar**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2016

73 Titular/es:
**GENERAL ELECTRIC TECHNOLOGY GMBH
(100.0%)
Brown Boveri Strasse 7
5400 Baden, CH**

72 Inventor/es:
**LARSSON, MIKAEL y
BROGAARD, FREDRIK JENS**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 590 359 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 y un dispositivo para tratar agua de mar efluente de un lavador de gases de agua de mar

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a un método de tratamiento de agua de mar efluente generada en la eliminación de dióxido de azufre de un gas de proceso poniendo en contacto el gas de proceso que contiene dióxido de azufre con agua de mar.

La presente invención se refiere además a un sistema de limpieza de gas de proceso basado en agua de mar que comprende un lavador de gases en húmedo en el que un gas de proceso se pone en contacto con agua de mar para la eliminación de dióxido de azufre de dicho gas de proceso.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 En muchos procesos industriales se genera un gas de proceso que contiene contaminantes. Un proceso industrial tal es la combustión de un combustible, tal como carbón, petróleo, turba, residuo, etc., en una planta de combustión, tal como una planta de energía, por lo que se genera un gas de proceso caliente, frecuentemente denominado un gas de escape, que contiene contaminantes que incluyen gases ácidos, tales como dióxido de azufre, SO₂. Es necesario eliminar tanto de los gases ácidos como sea posible del gas de escape antes de que el gas de escape pueda ser emitido al aire ambiente. Otro ejemplo de un proceso industrial en el que un gas de proceso que contiene contaminantes se genera es la producción electrolítica de aluminio a partir de alúmina. En ese proceso, un gas de proceso que contiene dióxido de azufre, SO₂, se genera dentro de las campanas de ventilación de las celdas electrolíticas.

20 El documento US 5.484.535 desvela un lavador de gases de agua de mar. En el lavador de gases de agua de mar el agua de mar tomada del océano se mezcla con gas de escape de una caldera. En el lavador de gases de agua de mar, el dióxido de azufre, SO₂, se absorbe en el agua de mar y forma iones sulfito y/o bisulfito. El agua de mar efluente del lavador de gases de agua de mar se conduce a un estanque de aireación. Se burbujea aire a través del agua de mar efluente en el estanque de aireación con el fin de oxidar, por medio del gas oxígeno contenido en el
25 aire, iones sulfito y/o bisulfito a iones sulfato que pueden ser liberados de nuevo al océano junto con el agua de mar efluente.

30 Del documento WO 01/41902 A1 se conoce un método para la oxidación de dióxido de azufre disuelto en agua de mar, en el que la velocidad de oxidación se aumenta usando material de hierro, por ejemplo, en forma de sales de hierro solubles añadidas al agua de mar. El material de hierro o las sales de hierro permanecen en el producto final o el agua de mar final, de manera que aumenta la cantidad de partículas de hierro.

35 En el documento WO 88/07023 se desvela un reactor de oxidación con el fin de una purificación de un medio acuoso de dióxido de azufre. En el reactor de oxidación, una cantidad considerable de las partículas de un material de enzima y partículas de intercambiador iónico se cargan dentro. Después de la reacción, las partículas respectivas son, debido a la mayor densidad, recogidas en el fondo del reactor de oxidación y tienen que eliminarse para la recirculación o uso adicional.

SUMARIO DE LA INVENCION

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un método de tratamiento de agua de mar efluente de un proceso de desulfurización de gas utilizando agua de mar, siendo el método más eficaz que el del estado de la técnica.

40 El objetivo anteriormente indicado se logra por medio de un método de tratamiento de agua de mar efluente generada en la eliminación de dióxido de azufre de un gas de proceso poniendo en contacto el gas de proceso que contiene dióxido de azufre con el agua de mar. El método comprende poner el agua de mar efluente en contacto con oxígeno en presencia de una enzima activa para catalizar la oxidación de iones bisulfito y/o sulfito del agua de mar efluente para formar iones sulfato.

45 Una ventaja de este método es que la oxidación de iones bisulfito y/o sulfito se realiza bajo condiciones catalizadas por enzima. Por tanto, puede reducirse la cantidad de oxígeno suministrada al agua de mar efluente. Una reducción en la cantidad de oxígeno suministrada al agua de mar efluente reduce los costes de operación e inversión del sistema de limpieza de gas basado en agua de mar.

50 Según una realización, el método comprende insuflar un gas que contiene oxígeno dentro del agua de mar efluente, para formar una región de mezcla en la que el gas que contiene oxígeno y agua de mar efluente se mezcla con dicha enzima presente adyacente a dicha región de mezcla. Una ventaja de esta realización es que la eficiencia de la reacción de oxidación se potencia adicionalmente proporcionando enzima adyacente a la región de mezcla en la que está disponible una gran concentración de oxígeno.

El método comprende además pasar el agua de mar efluente a través de una cubeta de oxidación en la que está fijado al menos un soporte en forma de al menos una estructura de soporte de enzima fijo que lleva dicha enzima en un estado inmovilizado. Una ventaja de tener soportes de enzima fijo es que se obtiene un diseño simple y robusto.

5 Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un sistema de limpieza de gas de proceso basado en agua de mar que sea más eficiente que el del estado de la técnica.

10 El objetivo anteriormente indicado se logra por medio de un sistema de limpieza de gas de proceso basado en agua de mar que comprende un lavador de gases en húmedo en el que un gas de proceso se pone en contacto con agua de mar para la eliminación de dióxido de azufre de dicho gas de proceso, y un sistema de cubeta de oxidación para recibir agua de mar efluente generada en el lavador de gases en húmedo conjuntamente con la eliminación de dióxido de azufre del gas de proceso. El sistema de cubeta de oxidación comprende una cubeta de oxidación para contener el agua de mar efluente durante el tratamiento de la misma, un sistema de suministro de oxígeno para suministrar oxígeno al agua de mar efluente en la cubeta de oxidación, y un sistema de puesta en contacto con enzima para poner el agua de mar efluente en contacto con una enzima que cataliza la oxidación de iones bisulfito y/o sulfito del agua de mar efluente a iones sulfato.

15 Una ventaja de este sistema de limpieza de gas es que los costes de inversión y operación relacionados con el tratamiento oxidativo de agua de mar efluente pueden reducirse en comparación con los del estado de la técnica.

20 Según una realización, el sistema de puesta en contacto con enzima del sistema de cubeta de oxidación comprende al menos un vehículo sobre el que se inmoviliza dicha enzima, estando el soporte sumergido en la cubeta de oxidación. Una ventaja de esta realización es que puede obtenerse un buen contacto entre las enzimas y el agua de mar efluente, mientras que todavía se mantienen las enzimas en la cubeta de oxidación.

Objetivos y características adicionales de la presente invención serán evidentes a partir de la descripción y las reivindicaciones.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La invención se describirá ahora en más detalle con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

25 La Fig. 1 es una vista en sección transversal lateral esquemática de una planta de energía con un sistema de limpieza de gas basado en agua de mar;

la Fig. 2 es una vista en sección transversal lateral esquemática que ilustra un sistema de cubeta de oxidación según la invención;

30 la Fig. 3 es una vista en sección transversal lateral esquemática que ilustra un sistema de cubeta de oxidación que no forma parte de la invención; y

la Fig. 4 es una vista en sección transversal lateral esquemática que ilustra un sistema de cubeta que no forma parte de la invención.

DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES PREFERIDAS

35 La Fig. 1 es una vista en sección transversal lateral esquemática que ilustra una planta de energía 1. La planta de energía 1 comprende una caldera 2 en la que un combustible, tal como carbón o petróleo, suministrado mediante la tubería de alimentación 4 arde en presencia de oxígeno, suministrado mediante el conducto de suministro de oxígeno 6. El oxígeno puede, por ejemplo, suministrarse en forma de aire, y/o en forma de una mezcla de gas oxígeno y gases recirculados, en el caso de la caldera 2 sería una llamada caldera de oxi-combustible. La combustión del combustible genera un gas de proceso caliente en forma de un gas de escape. Las especies de azufre contenidas en el carbón o petróleo tras la combustión forman dióxido de azufre, SO₂, que formarán parte del gas de escape.

40 El gas de escape puede circular de la caldera 2, mediante un conducto fluidamente conectado 8, a un dispositivo de eliminación de polvo opcional en forma de un precipitador electrostático 10. El precipitador electrostático 10, un ejemplo del cual se describe en el documento US 4.502.872, sirve para eliminar partículas de polvo del gas de escape. Como alternativa, puede usarse otro tipo de dispositivo de eliminación de polvo, por ejemplo un filtro de tela, un ejemplo del cual se describe en el documento US 4.336.035.

45 El gas de escape, del que se han eliminado la mayoría de las partículas de polvo, circula del precipitador electrostático 10, mediante un conductor fluidamente conectado 12, a un lavador de gases de agua de mar 14. El lavador de gases de agua de mar 14 comprende una torre lavadora de gases en húmedo 16. Una entrada 18 está dispuesta en una porción inferior 20 de la torre lavadora de gases en húmedo 16. El conducto 12 está fluidamente conectado a la entrada 18, de forma que el gas de escape que circula del precipitador electrostático 10 mediante el conducto 12 puede entrar en el interior 22 de la torre lavadora de gases en húmedo 16 mediante la entrada 18.

Después de entrar en el interior 22, el gas de escape circula verticalmente hacia arriba a través de la torre lavadora de gases en húmedo 16, como se indica por la flecha F. La porción central 24 de la torre lavadora de gases en húmedo 16 está equipada con varias disposiciones de pulverización 26 dispuestas verticalmente una sobre la otra. En el ejemplo de la Fig. 1, hay tres de tales disposiciones de pulverización 26, y normalmente hay 1 a 20 de tales disposiciones de pulverización 26 en una torre lavadora de gases en húmedo 16. Cada disposición de pulverización 26 comprende una tubería de suministro 28 y varias boquillas 30 fluidamente conectadas con la tubería de suministro 28 respectiva. El agua de mar suministrada mediante las tuberías de suministro 28 respectivas a las boquillas 30 se atomiza por medio de las boquillas 30 y se pone en contacto, en el interior 22 de la torre lavadora de gases en húmedo 16, con el gas de escape para absorber el dióxido de azufre, SO₂, del gas de escape.

- 5
- 10 Una bomba 32 está dispuesta para bombear el agua de mar mediante la tubería de succión fluidamente conectada 34 del océano 36, y hacer avanzar el agua de mar mediante la tubería de presión fluidamente conectada 38 con las tuberías de suministro fluidamente conectadas 28.

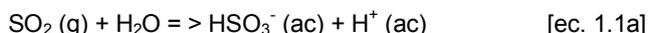
Según una realización alternativa, el agua de mar suministrada por la bomba 32 a las tuberías 28 puede ser agua de mar previamente utilizada como agua de refrigeración en los sistemas de turbina de vapor asociados a la caldera 2 antes de que tal agua de mar se utilice como agua de lavado de gases en el lavador de gases de agua de mar 14.

15 El agua de mar atomizada por medio de boquillas 30 en el interior 22 de la torre lavadora de gases en húmedo 16 circula hacia abajo en la torre lavadora de gases en húmedo 16 y absorbe dióxido de azufre del gas de escape F que circula verticalmente hacia arriba en el interior 22 de la torre lavadora de gases en húmedo 16. Como resultado de tal absorción de dióxido de azufre, el agua de mar se convierte gradualmente en el agua de mar efluente mientras que se mueve hacia abajo en el interior 22 de la torre lavadora de gases en húmedo 16. El agua de mar efluente se recoge en la porción inferior 20 de la torre lavadora de gases en húmedo 16 y se hace avanzar, mediante la tubería de efluente fluidamente conectada 40, de la torre lavadora de gases en húmedo 16 a un sistema de cubeta de oxidación 42.

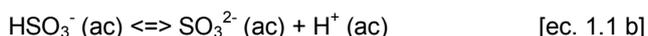
25 Según una realización alternativa, el lavador de gases de agua de mar 14 puede comprender una o más capas de un material de relleno 39 dispuesto en el interior 22 de la torre lavadora de gases en húmedo 16. El material de relleno 39, que puede estar hecho de plástico, acero, madera u otro material adecuado, potencia el contacto gas-líquido. Con el material de relleno 39, las boquillas 30 distribuirían simplemente el agua de mar sobre el material de relleno 39, en vez de atomizar el agua de mar. Ejemplos de material de relleno 39 incluyen Mellapak™ disponible de Sulzer Chemtech AG, Winterthur, CH, y anillos Pall™ disponibles de Raschig GmbH, Ludwigshafen, DE.

30 Opcionalmente, el agua de mar fresca puede añadirse al agua de mar efluente antes del tratamiento adicional del agua de mar efluente. Para este fin, una tubería 49 puede estar conectada fluidamente a la tubería de presión 38 para hacer avanzar un flujo de agua de mar fresca a la tubería de efluente fluidamente conectada 40 que hace avanzar el agua de mar efluente al sistema de cubeta de oxidación 42. Por tanto, se produce una entremezcla de agua de mar fresca y agua de mar efluente en la tubería 40. Como alternativa, el agua de mar fresca que se hace avanzar mediante la tubería 49 puede hacerse avanzar directamente al sistema de cubeta de oxidación 42 para mezclarse con el agua de mar efluente en su interior. Como una opción todavía adicional, las aguas residuales y/o condensados generados en la caldera 2 o sistemas de turbina de vapor asociados con la misma podrían mezclarse con el agua de mar efluente.

40 La absorción de dióxido de azufre en el interior 22 de la torre lavadora de gases en húmedo 16 se supone que se produce según la siguiente reacción:

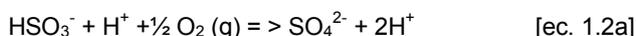


Los iones bisulfito, HSO₃⁻, pueden, dependiendo del valor de pH del agua de mar efluente, disociarse adicionalmente para formar iones sulfito, SO₃²⁻, según la siguiente reacción de equilibrio:



45 Por tanto, como un efecto de la absorción del dióxido de azufre, el agua de mar efluente tendrá un menor valor de pH como efecto de los iones hidrógeno, H⁺, generados en la absorción, que el del agua de mar fresca del océano 36, y contendrá iones bisulfito y/o sulfito, HSO₃⁻ y SO₃²⁻, respectivamente. Los iones bisulfito y/o sulfito son sustancias demandantes de oxígeno, y la liberación de los mismos al océano 36 está limitada.

50 En el sistema de cubeta de oxidación 42, los iones bisulfito y/o sulfito, HSO₃⁻ y/o SO₃²⁻, se oxidan, al menos parcialmente, haciendo reaccionar los mismos con oxígeno, según las siguientes reacciones:



Opcionalmente, el sistema de cubeta de oxidación 42 puede comprender un compresor o una soplante 44 que está dispuesta para soplar, mediante conductos fluidamente conectados 46, un gas que contiene oxígeno, tal como aire,

dentro del agua de mar efluente. La soplante 44 y los conductos 46 forman juntos un sistema de suministro de oxígeno 47 para suministrar oxígeno al agua de mar efluente. Una descripción más detallada del sistema de cubeta de oxidación 42 se dará en lo sucesivo con referencia a la Fig. 2.

5 El agua de mar efluente se hace avanzar, opcionalmente, mediante una tubería de inundación fluidamente conectada 48, del sistema de cubeta de oxidación 42 a una cubeta de neutralización 50. Un almacenamiento 52 de agente de neutralización está, opcionalmente, dispuesto para suministrar agente de neutralización, mediante la tubería fluidamente conectada 54, a la cubeta de neutralización 50. El agente de neutralización puede, por ejemplo, ser caliza o agua de mar fresca del océano, que sirve para neutralizar, al menos parcialmente, los iones hidrógeno, H^+ , generados en el agua de mar efluente como efecto de la absorción de dióxido de azufre, y como efecto de la oxidación de iones bisulfito a dióxido de azufre según las ecuaciones 1.1a-b y 1.2a. La neutralización podría producirse según el siguiente esquema;



15 El agua de mar efluente se hace avanzar, finalmente, mediante una tubería de inundación fluidamente conectada 56 de la cubeta de neutralización 50 y de nuevo al océano 36. Según una realización alternativa, el agua de mar efluente hecha avanzar mediante la tubería de inundación 48 se hace avanzar directamente al océano 36 sin pasar por ninguna cubeta de neutralización. Según otra realización alternativa, el agua de mar efluente se mezcla con agua de mar fresca antes de descargarse en el océano 36. Para este fin, una tubería 51 puede estar fluidamente conectada con la tubería de presión 38 para hacer avanzar un flujo de agua de mar fresca a la tubería de inundación fluidamente conectada 48. Por tanto, una entremezcla de agua de mar fresca y agua de mar efluente se produce en la tubería 48.

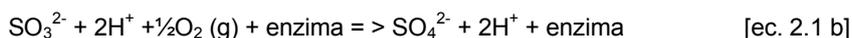
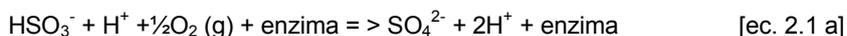
20 La Fig. 2 ilustra el sistema de cubeta de oxidación 42 en más detalle. El agua de mar efluente se suministra a una cubeta de oxidación 43 del sistema de cubeta de oxidación 42 mediante el conducto fluidamente conectado 40 en un primer extremo 58, que es un extremo de entrada, de la cubeta de oxidación 43. El agua de mar efluente circula, generalmente horizontalmente como se indica por la flecha S, del primer extremo 58 a un segundo extremo 60, que es un extremo de salida, de la cubeta de oxidación 43. En el segundo extremo 60, el agua de mar efluente inunda la tubería de inundación fluidamente conectada 48 y abandona la cubeta 43.

25 El sistema de cubeta de oxidación 42 incluye adicionalmente el sistema de suministro de oxígeno 47 que tiene los conductos 46. Los conductos 46 comprenden varias tuberías de distribución de aire 62, que están conectadas fluidamente con un conducto de distribución central 64. La soplante 44 sopla aire dentro del conducto de distribución central 64 y adicionalmente dentro de las tuberías de distribución de aire 62. Los extremos inferiores 66 de las tuberías de distribución de aire 62 están abiertos y están dispuestos por debajo de la superficie del líquido 67 de la cubeta de oxidación 43. Las tuberías de distribución de aire 62 están distribuidas a lo largo de la cubeta de oxidación 43, entre el primer extremo 58 y el segundo extremo 60 de las mismas. El aire soplado por la soplante 44 se hace avanzar, mediante el conducto de distribución central 64 y las tuberías de distribución de aire 62, a extremos inferiores abiertos 66. En los extremos abiertos 66, el aire se dispersa y se mezcla con el agua de mar efluente. Al menos una porción del contenido de oxígeno del aire así disperso y mezclado con agua de mar efluente se disuelve en el agua de mar efluente y reacciona para oxidar iones sulfito y/o bisulfito.

30 Según una realización alternativa, el sistema de suministro de oxígeno 47 puede estar operativo para insuflar un gas rico en oxígeno, que comprende más del 21 % en volumen de oxígeno, por ejemplo, que comprende 75-100 % en volumen de oxígeno, dentro del agua de mar efluente de la cubeta de oxidación 43.

35 El sistema de cubeta de oxidación 42 está provisto de al menos un sistema de puesta en contacto con enzima en forma de una estructura de soporte de enzima 68 dispuesta en y fijada a la cubeta de oxidación 43. La estructura de soporte de enzima 68, que es un soporte de enzima de un tipo fijo, puede ser una rejilla, malla, estructura de fibra, etc., hecha de madera, plástico, metal, vidrio, cerámica, u otro material sobre el que la enzima puede mantenerse en un estado inmovilizado según métodos en sí conocidos, como se conoce de, por ejemplo, "Immobilization of Enzymes and Cells", Jose M. Guisan, Humana Press Inc. Totowa NJ, EE.UU., segunda edición, 2006. La estructura de soporte de enzima 68 puede ser de un diseño abierto tal que el agua de mar efluente S, pueda circular a través de la estructura de soporte 68, obteniéndose así el eficiente contacto entre el agua de mar efluente y el oxígeno en presencia de enzima.

40 La enzima es de un tipo que cataliza la oxidación de iones bisulfito y/o sulfito según las ecuaciones generales 1.2a-b descritas anteriormente en este documento. Por tanto, la enzima puede ser una llamada sulfito oxidasa. Una sulfito oxidasa puede prepararse según el artículo "Optimization of expression of human sulfite oxidase and its molybdenum domain" por CA Temple, TN Graf, y KV Rajagopalan, publicado en Arch Biochem Biophys. 2000 Nov 15;383(2):281-7. También pueden utilizarse otros tipos de enzimas, que catalizan la oxidación de iones bisulfito y/o sulfito. Los procesos de oxidación catalizados por enzima podrían escribirse:



Por tanto, la enzima aumenta la velocidad de las reacciones de oxidación, sin consumirse ella misma. Así, el oxígeno del aire suministrado por la soplante 44 a los extremos abiertos 66 mediante el conducto de distribución central 64 y las tuberías de distribución de aire 62 se mezcla con el agua de mar efluente en regiones de mezcla MR adyacentes a los extremos abiertos 66 respectivos. Las estructuras de soporte de enzima 68 están dispuestas adyacentes a las regiones de mezcla respectivas MR. La mezcla de oxígeno y agua de mar efluente circula entonces adicionalmente a través de las estructuras de soporte de enzima 68 en el espacio interior IS del cual la oxidación catalizada por la enzima avanza según las ecuaciones 2.1 a-b dadas anteriormente. Gracias a la enzima, la cantidad de aire que necesita ser soplada por la soplante 44 dentro del agua de mar efluente puede reducirse, debido a que la enzima potencia el grado de utilización del oxígeno suministrado al agua de mar efluente, reduciéndose por lo tanto la cantidad de energía consumida por la soplante 44. Además, también puede ser posible reducir el tamaño de la cubeta de oxidación 43, y/o el tamaño y/o número de soplantes 44.

Según una realización alternativa, las bacterias productoras de enzima se inmovilizan sobre la estructura de soporte 68, produciendo la liberación continua de enzimas catalizadoras de la oxidación por sulfito recién producidas dentro de la cubeta de oxidación 43 de las bacterias. Tales bacterias, por ejemplo *Escherichia coli*, podrían prepararse según el artículo anteriormente mencionado por CA Temple et al.

La Fig. 3 es una representación esquemática de un sistema de cubeta de oxidación 142 alternativo que no forma parte de la invención. A aquellos puntos del sistema de cubeta de oxidación 142 que son similares a puntos del sistema de cubeta de oxidación 42 se les ha dado los mismos números de referencia. El agua de mar efluente suministrada a la cubeta de oxidación 43 del sistema de cubeta de oxidación 142 mediante el conducto fluidamente conectado 40 circulará, generalmente horizontalmente como se indica por la flecha S, del primer extremo 58 a un segundo extremo 60 de la cubeta de oxidación 43. En el segundo extremo 60, el agua de mar efluente inunda la tubería de inundación fluidamente conectada 48 y abandona la cubeta 43.

El aire soplado por el soplador 44 del sistema de suministro de oxígeno 47 se hace avanzar, mediante los conductos fluidamente conectados 46 que comprenden el conducto de distribución central 64 y las tuberías de distribución de aire 62, a los extremos abiertos 66 en los que el aire se dispersa y se mezcla con el agua de mar efluente. Al menos una porción del contenido de oxígeno del aire así disperso y mezclado con el agua de mar efluente se disuelve en el agua de mar efluente. Así, el oxígeno del aire suministrado por el soplador 44 a extremos abiertos 66 mediante el conducto de distribución central 64 y las tuberías de distribución de aire 62 se mezcla con el agua de mar efluente en regiones de mezcla MR adyacentes a los extremos abiertos 66 respectivos.

El sistema de cubeta de oxidación 142 está provisto de al menos un sistema de puesta en contacto con enzima en forma de un sistema de suministro de enzima 168. El sistema de suministro de enzima 168 comprende un tanque de enzimas 170, que contiene una disolución de enzima 172 que contiene una enzima que es activa para promover la oxidación de iones bisulfito y/o sulfito según las ecuaciones 2.1 a-b. Por ejemplo, la enzima puede ser una enzima sulfito oxidasa. El sistema de suministro de enzima 168 comprende además una tubería de suministro 174 que está fluidamente conectada al tanque 170, y una bomba de suministro 176 dispuesta en dicha tubería de suministro 174 para hacer avanzar la disolución de enzima 172 del tanque 170 a una rejilla de suministro de enzima 178 fluidamente conectada con la tubería de suministro 174.

La rejilla de suministro de enzima 178 comprende una tubería de distribución central 180 conectada fluidamente a la tubería de suministro 174, y a varias tuberías de distribución de enzima 182 conectadas fluidamente a la tubería de distribución central 180. Los extremos inferiores 184 de las tuberías de distribución de enzima 182 están abiertos y están dispuestos por debajo de la superficie del líquido 67 de la cubeta de oxidación 43 adyacentes a los extremos abiertos 66 de las tuberías de distribución de aire 62. La disolución de enzima 172 bombeada por la bomba de suministro 176 se hace avanzar, mediante la tubería de suministro 174, la tubería de distribución central 180 y las tuberías de distribución de enzima 182, a extremos inferiores abiertos 184. En los extremos abiertos 184, la disolución de enzima se mezcla con el aire suministrado de tuberías de distribución de aire 62 y el agua de mar efluente en la región de mezcla MR, como se ilustra en una ampliación a la derecha en Fig. 3. El suministrar la disolución de enzima 172 a la región de mezcla MR proporciona la eficiente mezcla de la enzima con el agua de mar efluente y el aire. En la mezcla de aire, el agua de mar efluente y la disolución de enzima de la región de mezcla MR, la oxidación de iones bisulfito y/o sulfito según las ecuaciones 2.1 a-b será muy eficiente. La disolución de enzima se mezclará con el agua de mar efluente, y abandonará la cubeta de oxidación 43 junto con el agua de mar efluente mediante la tubería de inundación fluidamente conectada 48.

Según una realización alternativa, la disolución de enzima 172 puede suministrarse en la superficie del líquido 67 de la cubeta de oxidación 43. Tal suministro de la enzima puede ser suficiente si la cubeta de oxidación 43 está ella misma fuertemente agitada, por ejemplo, por un agitador de hélice, o por el oxígeno suministrado al tanque 43.

Preferentemente, la disolución de enzima 172 comprende una enzima que es comparablemente económica, que es biodegradable y que puede ser liberada al océano 36, ilustrado en la Fig. 1, sin tratamiento adicional.

Según una realización alternativa, al menos una porción de la disolución de enzima se suministra a la cubeta de oxidación 43 mediante una tubería de suministro 175 dispuesta adyacente al primer extremo 58 de la cubeta de oxidación 43. Según esta realización, una porción sustancial, o incluso la cantidad entera de la disolución de enzima,

se suministra en el primer extremo 58 de la cubeta de oxidación 43 y se mezcla repetidamente con el aire suministrado de los extremos inferiores abiertos 66 de las tuberías de distribución de aire 62.

Además, las enzimas podrían, como alternativa, ser suministradas como una disolución, suministrarse como un polvo sólido, o en otra forma que sea adecuada para mezclarse con el agua de mar efluente.

5 Según una realización alternativa, las bacterias productoras de enzimas, por ejemplo, *Escherichia coli* preparadas según el artículo anteriormente mencionado por CA Temple et al., podrían suministrarse al tanque 170, produciendo la producción continua de enzimas en el tanque 170. Las bacterias se hacen avanzar a la cubeta de oxidación 43 desde el tanque 170 junto con las enzimas, y, con el tiempo, se descargan en el océano 36. Según otra realización alternativa, las bacterias productoras de enzima, por ejemplo del tipo anteriormente mencionado, podrían
10 inmovilizarse en el tanque 170 sobre un soporte adecuado, por ejemplo, soportes que son similares a los soportes 68 mencionados anteriormente en este documento con referencia a la Fig. 2, y producir, *in situ*, la enzima. Con las bacterias inmovilizadas, las bacterias quedarían inmovilizadas en el tanque 170 produciendo continuamente enzima nueva.

Opcionalmente, la enzima que ha funcionado de catalizador en el tanque de oxidación 43 podría desactivarse antes de ser liberada al océano 36. Según una realización, se utiliza una enzima que es sensible a mayores valores de pH, por ejemplo valores de pH por encima de pH 5. Por lo tanto, cuando el agua de mar efluente se neutraliza en la cubeta de neutralización 50, representada en la Fig. 1, o se neutraliza mezclándose con agua de mar fresca suministrada mediante la tubería 51 a la tubería de inundación 48, también representada en la Fig. 1, la enzima puede desactivarse. Según otra realización, un dispositivo desactivante, por ejemplo una lámpara de UV 186, puede
15 disponerse adyacente al segundo extremo 60. La lámpara de UV emite luz UV dentro del agua de mar efluente en el tanque 43. Como el agua de mar efluente pasa por debajo de la lámpara de UV 186, la enzima se desactiva por la luz UV. El dispositivo desactivante también puede comprender una fuente de calor, que aumenta la temperatura del agua de mar efluente a una temperatura a la que se desactiva la enzima. Todavía además, podría seleccionarse una enzima que se desactiva tras el contacto con el agua de mar fresca del océano 36.

25 La Fig. 4 es una representación esquemática de otro sistema de cubeta de oxidación 242 alternativo que no forma parte de la invención. A aquellos artículos del sistema de cubeta de oxidación 242 que son similares a artículos del sistema de cubeta de oxidación 42 se les ha dado los mismos números de referencia. El agua de mar efluente suministrada a la cubeta de oxidación 43 del sistema de cubeta de oxidación 242 mediante el conducto fluidamente conectado 40 circulará, generalmente horizontalmente como se indica por la flecha S, del primer extremo 58 al
30 segundo extremo 60 de la cubeta de oxidación 43. En el segundo extremo 60, el agua de mar efluente inunda la tubería de inundación fluidamente conectada 48 y abandona la cubeta 43.

El aire soplado por el soplador 44 del sistema de suministro de oxígeno 47 se hace avanzar, mediante los conductos fluidamente conectados 46 que comprenden el conducto de distribución central 64 y las tuberías de distribución de aire 62, a los extremos abiertos 66 en los que el aire se dispersa y se mezcla con el agua de mar efluente. Al menos
35 una porción del contenido de oxígeno del aire así disperso y mezclado con el agua de mar efluente se disuelve en el agua de mar efluente. Así, el oxígeno del aire suministrado por el soplador 44 a extremos abiertos 66 mediante el conducto de distribución central 64 y las tuberías de distribución de aire 62 se mezcla con el agua de mar efluente en regiones de mezcla MR adyacentes a los extremos abiertos 66 respectivos.

El sistema de cubeta de oxidación 242 está provisto de al menos un sistema de puesta en contacto con enzima en forma de un sistema de transporte de cuerpos portadores de enzima 268 que transportan los cuerpos portadores de enzima en forma de perlas de enzima 270. Las perlas de enzima 270, un aumento de las cuales se ilustra a la izquierda en la Fig. 4, pueden ser cuerpos huecos de plástico 272 que tienen enzimas 273, esquemáticamente
40 ilustradas en la Fig. 4, inmovilizadas sobre una superficie 274 de las mismas. Las enzimas 273 inmovilizadas sobre la superficie 274 son activas para promover la oxidación de iones bisulfito y/o sulfito según las ecuaciones 2.1 a-b.

45 El sistema de transporte de cuerpos portadores de enzima 268 comprende un transportador de perlas 276. El transportador de perlas 276, un aumento del cual se ilustra, en vista lateral, y, por encima, en vista frontal, a la derecha en la Fig. 4, comprende una red de filtros 278 y cadenas de soporte 280 que mantienen entre ellas varias cucharas 282. La red de filtros 278 tiene una malla que es más pequeña que el tamaño de las perlas 270, de forma que las perlas 270 no pueden pasar a través de una red de filtros 278. Cada cuchara 282 tiene una red de cuchara 284 dispuesta en el fondo de la misma. La red de cuchara 284 tiene una malla que es más pequeña que el tamaño
50 de las perlas 270, de forma que las perlas 270 son retenidas en la cuchara 282, mientras que el agua de mar efluente pasa a través de la red de cuchara 284.

El transportador de perlas 276 se hace avanzar verticalmente hacia abajo, como se ilustra por una flecha, dentro de la cubeta de oxidación 43 a una posición de captura localizada adyacente al segundo extremo 60 de la cubeta 43. El transportador de perlas 276 gira alrededor de un rodillo 286 dispuesto adyacente al fondo 45 de la cubeta de oxidación 43. Entonces, el transportador de perlas 276 se hace avanzar verticalmente hacia arriba. El agua de mar efluente puede pasar a través de una red de filtros 278. Las perlas de enzima 270, por otra parte, no pueden pasar a través de una red de filtros 278, pero se capturan y se recogen en cucharas 282 y son elevadas hacia arriba por el transportador de perlas 276. Las cucharas 282 mueven hacia arriba y hacia afuera de la cubeta de oxidación 43 y
55

entonces pasa una serie de rodillos de vaciado 288. Los rodillos de vaciado 288 hacen que las cucharas 282 se giren, al menos parcialmente, haciendo que las perlas recogidas 270 caigan de las cucharas 282. Las perlas 270 caen sobre una cinta transportadora 290. La cinta transportadora 290 transporta las perlas 270 al primer extremo 58 de la cubeta de oxidación 43. En el primer extremo 58 de la cubeta de oxidación 43, las perlas 270 se añaden gota a gota dentro de la cubeta de oxidación 43, y se mezclan con el agua de mar efluente que entra en la cubeta de oxidación 43 mediante el conducto 40. Por lo tanto, las perlas de enzima 270 se devuelven a la cubeta de oxidación 43 aguas arriba de la posición de captura localizada adyacente al segundo extremo 60 de la cubeta 43. Según una realización alternativa, la posición de captura puede localizarse en alguna otra posición en la cubeta 43, en vez de adyacente al segundo extremo 60. Una mezcla particularmente eficiente de perlas de enzima 270 y agua de mar efluente se efectuará en las regiones de mezcla MR adyacentes a los extremos abiertos 66 de tuberías de distribución de aire 62. En la mezcla de aire, agua de mar efluente y perlas de enzima 270 de la región de mezcla MR, la oxidación de iones bisulfito y/o sulfito según las ecuaciones 2.1a-b será muy eficiente.

Las perlas de enzima 270 suministradas en el primer extremo 58 generalmente seguirán al agua de mar efluente, transportadas horizontalmente en la dirección indicada por la flecha S, hasta que la mezcla de agua de mar efluente y las perlas 270 lleguen al transportador de perlas 276. Tras llegar al transportador de perlas 276, las perlas 270 se recogerán, y se transportarán de nuevo a la cinta 290. El agua de mar efluente abandona entonces la cubeta de oxidación 43 mediante la tubería de inundación fluidamente conectada 48.

Las perlas de enzima 270 se describen como que están hechas de plástico. Se apreciará que las perlas de enzima podrían estar hechas de otros materiales también, tales como metal, madera, vidrio, etc. Además, se describe que las perlas de enzima se recogen sobre un transportador de perlas 276. Se apreciará que las perlas podrían recogerse y separarse del agua de mar efluente en otras maneras, con redes, filtros, o rejillas, etc. Según una realización alternativa, las perlas de enzima 270 podrían comprender material magnético 292. La cinta 276 podría proveerse de imanes 294, que podrían ser imanes permanentes o electroimanes, para facilitar la recogida de perlas de enzima 270.

Según una realización alternativa, las perlas de enzima 270 podrían devolverse a la cubeta de oxidación 43 en una posición diferente de en el primer extremo 58. Por ejemplo, las perlas de enzima 270 podrían devolverse al centro de la cubeta de oxidación 43.

Según otra realización alternativa, las perlas de enzima 270 recogidas por la cinta 276 pueden devolverse a la cubeta de oxidación 43 en diversas posiciones a lo largo de la longitud de la cubeta de oxidación 43, para así obtener un suministro distribuido de enzimas a lo largo de la longitud de la cubeta de oxidación 43 según un principio de distribución de enzimas que es similar al de la rejilla de suministro de enzima 178 descrito anteriormente en este documento con referencia a la Fig. 3.

Se apreciará que numerosas modificaciones de las realizaciones descritas anteriormente son posibles dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Anteriormente en este documento, se ha descrito que los cuerpos portadores tienen la forma de perlas de enzima 270. Se apreciará que podrían usarse muchos tipos diferentes de cuerpos portadores. Por ejemplo, los cuerpos portadores podrían ser de tipos que flotan sobre el agua de mar efluente, que se hunden en el agua de mar efluente, o que se suspenden a algún nivel en el agua de mar efluente. Según una realización alternativa, las perlas de enzima 270 podrían tener un mayor peso específico que el agua de mar efluente. Podría hacerse que tales perlas de enzima 270 circularan eficientemente en las regiones de mezcla MR por burbujas de aire que se unen a ellas. Por lo tanto, cuando tales perlas de enzima de alto peso específico 270 han pasado a través de la última región de mezcla MR, gradualmente se hundirán en el fondo 45 de la cubeta de oxidación 43 del que pueden recogerse y devolverse al primer extremo 58. Según otra realización alternativa, las perlas de enzima 270 podrían tener un peso específico más bajo que el agua de mar efluente. Adyacente a las regiones de mezcla MR, la densidad del agua de mar efluente se reduce por el aire que se burbujea a su través, causando que las perlas 270 circulen eficazmente en las regiones de mezcla MR. Cuando tales perlas de enzima de bajo peso específico 270 han pasado a través de la última región de mezcla MR, subirán gradualmente a la superficie del líquido 67 de la cubeta de oxidación 43 de la que pueden recogerse y devolverse al primer extremo 58.

Anteriormente en este documento se ha descrito que el lavador de gases de agua de mar 14 elimina dióxido de azufre de un gas de proceso generado en la combustión de carbón o petróleo en una caldera 2. Se apreciará que el lavador de gases de agua de mar 14 también puede utilizarse para limpiar gases de proceso que se originan a partir de otros procesos industriales. Ejemplos de tales otros procesos industriales incluyen industrias metalúrgicas, por ejemplo, industrias de producción electrolítica de aluminio, industrias de incineración de residuos, etc.

Anteriormente en este documento se ha descrito que el oxígeno se suministra al agua de mar efluente en la cubeta de oxidación 43 en forma de aire soplado por una soplante 44 o un compresor. Se apreciará que el oxígeno podría suministrarse en otras formas también y con la ayuda de otros medios. Según un ejemplo, el oxígeno podría suministrarse en forma de un gas oxígeno más o menos puro, por ejemplo, un gas oxígeno que comprende al menos el 90 % en volumen de oxígeno.

El oxígeno puede suministrarse al agua de mar efluente por otros medios distintos de por medio de la soplante 44. Según una realización alternativa, el oxígeno puede suministrarse a la cubeta de oxidación 43 por un agitador que agita el agua de mar efluente y extrae aire de dentro del agua de mar efluente.

- 5 En resumen, un sistema de limpieza de gas comprende un lavador de gases en húmedo 14 para la eliminación de dióxido de azufre de un gas, y un sistema de cubeta de oxidación 42 para recibir efluente generado en la eliminación de dióxido de azufre del gas de proceso. El sistema de cubeta de oxidación 42 comprende una cubeta de oxidación 43 para contener el efluente durante el tratamiento del mismo, un sistema de suministro de oxígeno 47 para suministrar oxígeno al efluente en la cubeta de oxidación 43, y un sistema de puesta en contacto para poner el efluente en contacto con una sustancia que cataliza la oxidación de iones bisulfito y/o sulfito.

10

REIVINDICACIONES

1. Un método de tratamiento de agua de mar efluente generada en la eliminación de dióxido de azufre de un gas de proceso poniendo en contacto el gas de proceso que contiene dióxido de azufre con agua de mar, que comprende poner el agua de mar efluente en contacto con oxígeno en presencia de una enzima, que es activa para la oxidación catalítica de iones bisulfito y/o sulfito del agua de mar efluente para formar iones sulfato, insuflar un gas que contiene oxígeno dentro del agua de mar efluente para formar una región de mezcla (MR) en una cubeta de oxidación (43) en la que el gas que contiene oxígeno y agua de mar efluente se mezclan, disponer una presencia de dicha enzima adyacente a dicha región de mezcla (MR) por medio de un sistema de puesta en contacto con enzima, y pasar el agua de mar efluente a través de una cubeta de oxidación (43), caracterizado por el sistema de puesta en contacto con enzima que tiene al menos un soporte (68) en forma de una estructura de soporte de enzima dispuesta en y fijada a la cubeta de oxidación (43) de manera que soporte dicha enzima en un estado inmovilizado.
2. Un sistema de limpieza de gas de proceso basado en agua de mar que comprende un lavador de gases en húmedo (14) para poner un gas de proceso en contacto con agua de mar para la eliminación de dióxido de azufre de dicho gas de proceso, y un sistema de cubeta de oxidación (42) para recibir agua de mar efluente generada en el lavador de gases en húmedo (14) conjuntamente con la eliminación de dióxido de azufre del gas de proceso, en el que el sistema de cubeta de oxidación (42) comprende una cubeta de oxidación (43) para contener el agua de mar efluente durante el tratamiento de la misma, un sistema de suministro de oxígeno (47) para suministrar oxígeno al agua de mar efluente en la cubeta de oxidación (43) de forma que se forme una región de mezcla (MR) en la que el oxígeno y el agua de mar efluente se mezclan, y un sistema de puesta en contacto con enzima (68) en forma de una estructura de soporte de enzima para poner el agua de mar efluente en contacto con una enzima que cataliza la oxidación de iones bisulfito y/o sulfito del agua de mar efluente a iones sulfato, por el cual la estructura de soporte de enzima está dispuesta adyacente a dicha región de mezcla (MR), caracterizado porque el sistema de puesta en contacto con enzima tiene al menos un soporte (68) en forma de una estructura de soporte de enzima dispuesta en y fijada a la cubeta de oxidación (43) de manera que soporte dicha enzima en un estado inmovilizado.

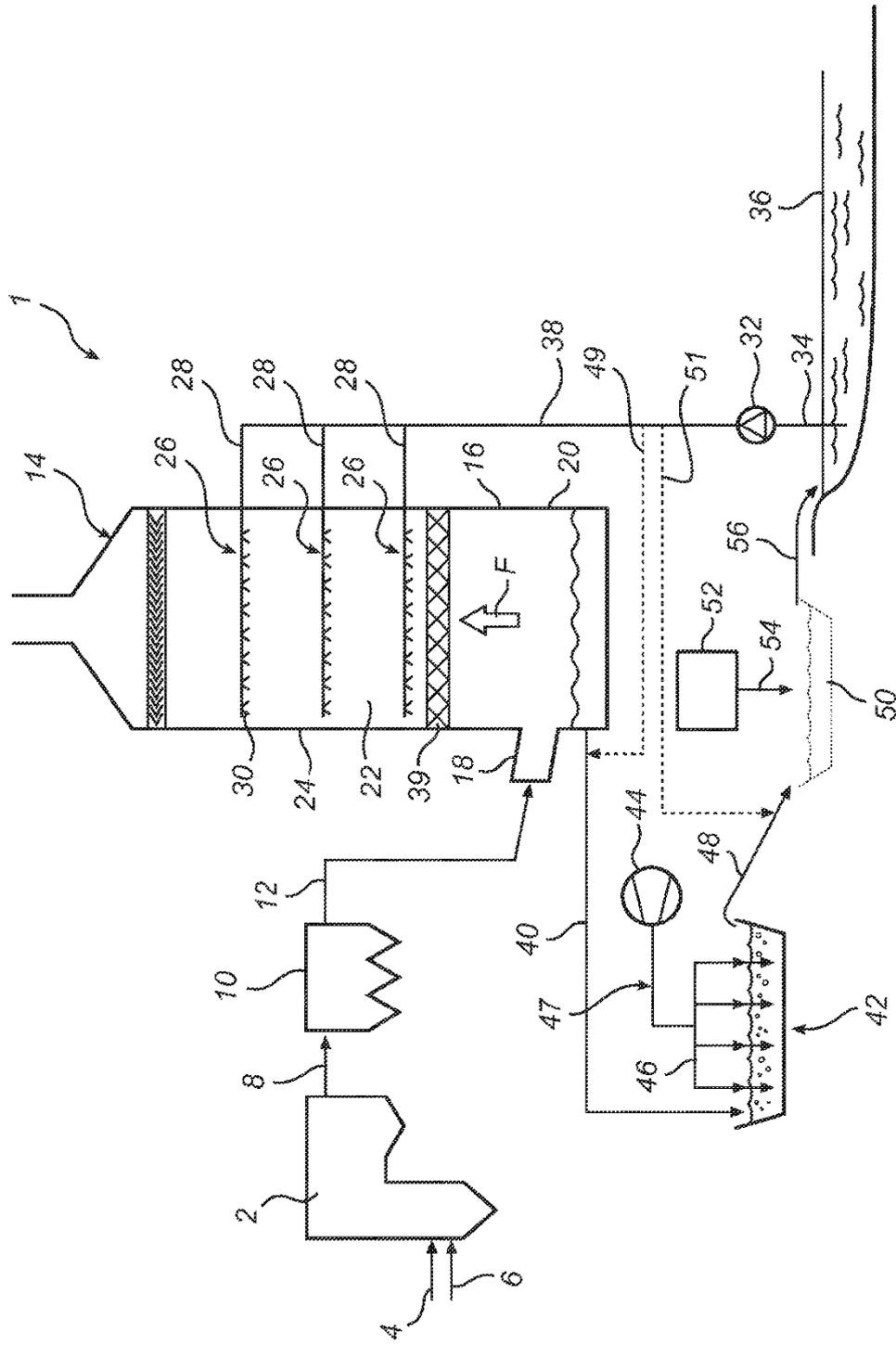


Fig. 1

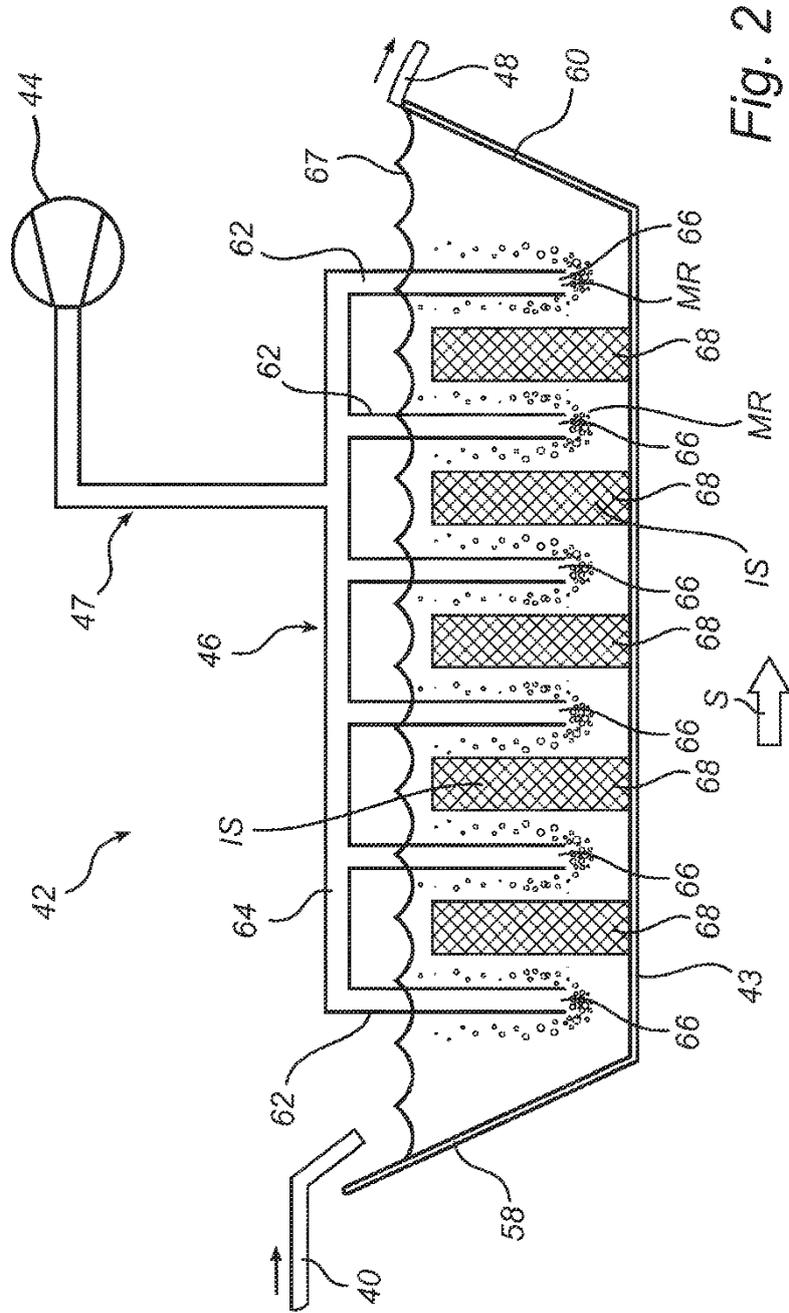


Fig. 2

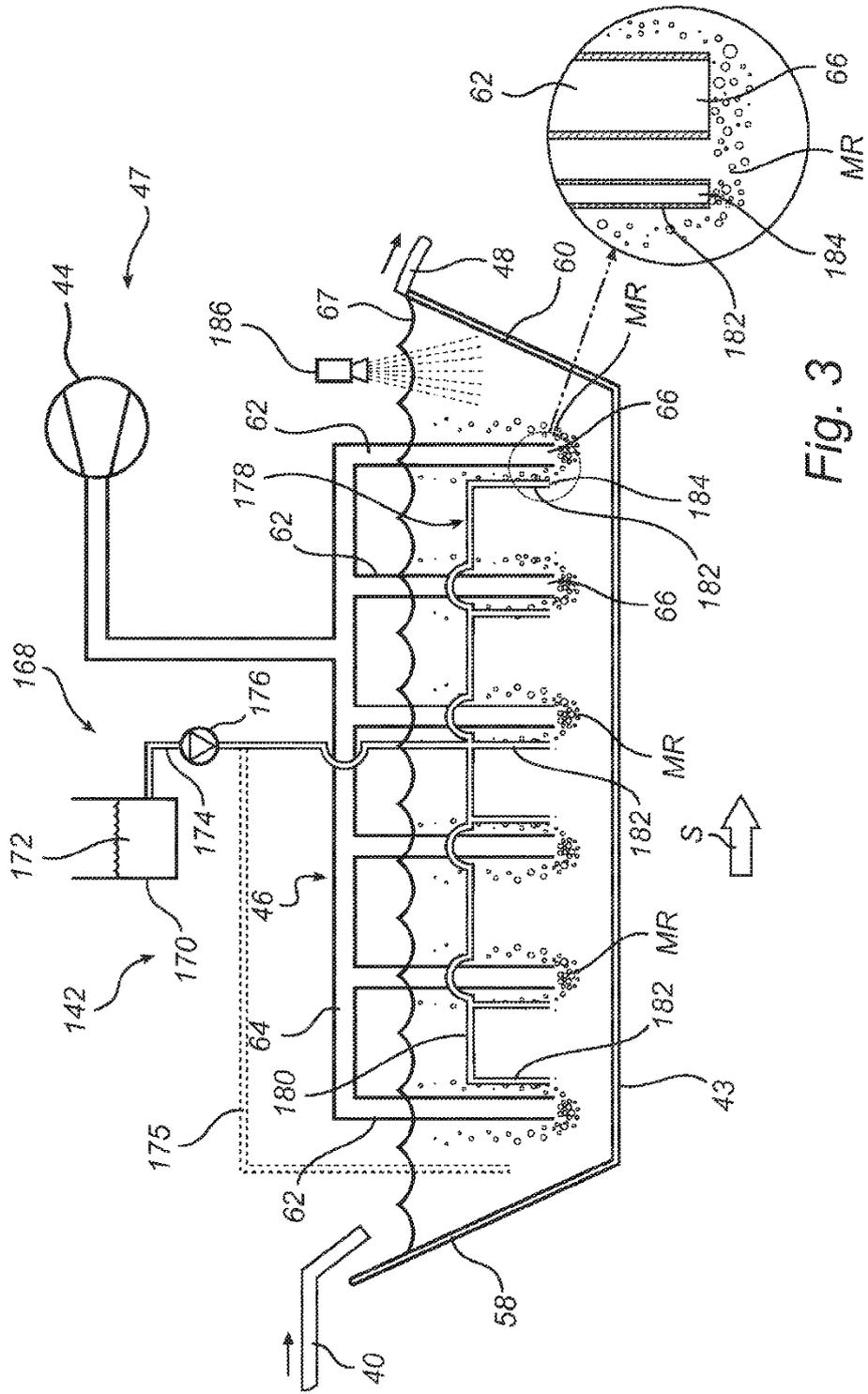


Fig. 3

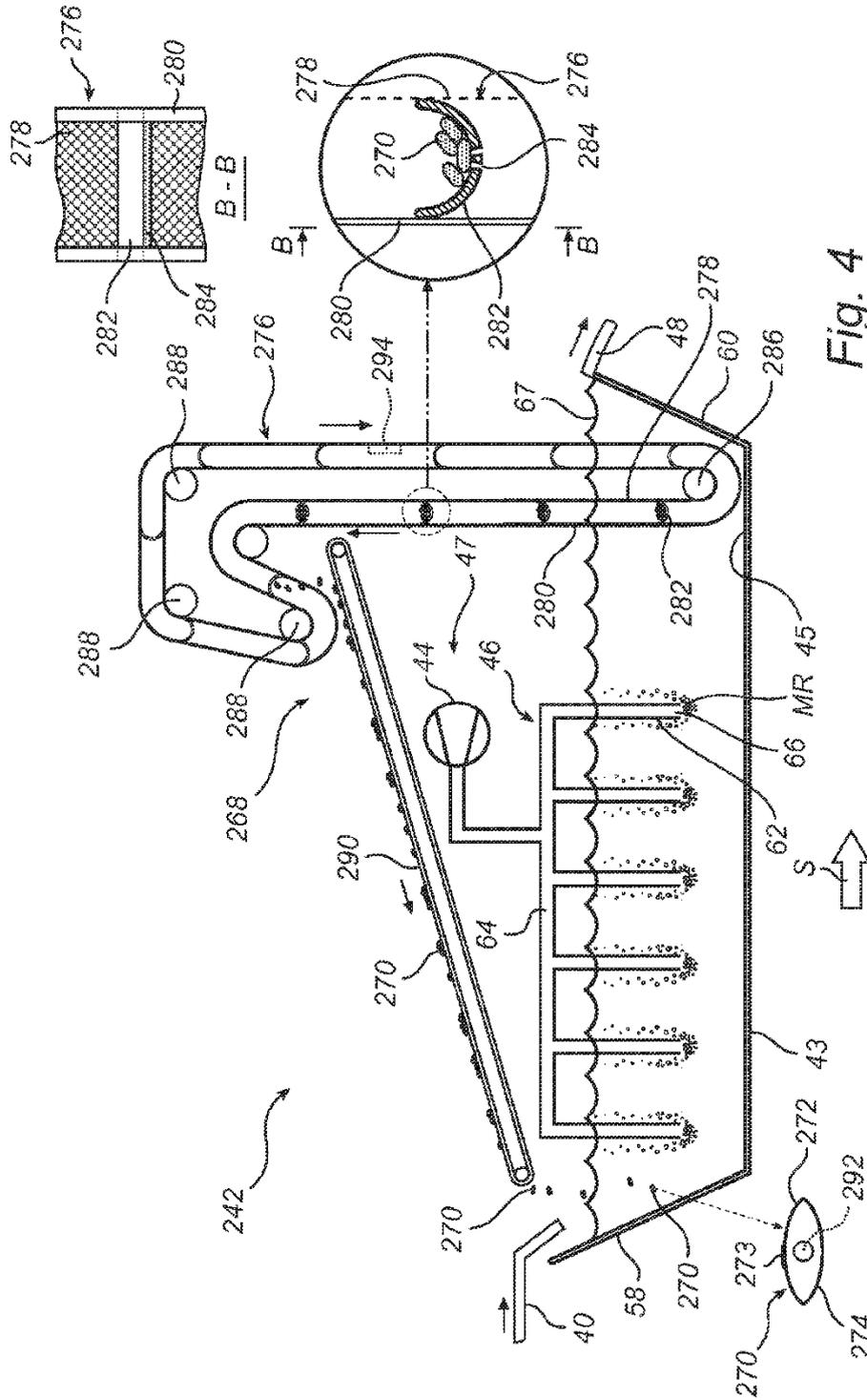


Fig. 4