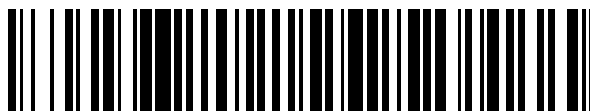


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 164**

51 Int. Cl.:

B01D 53/64 (2006.01)

B01D 53/96 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.08.2012 PCT/EP2012/066883**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014 WO14032719**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2012 E 12753971 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2890476**

54 Título: **Método y aparato para la eliminación de mercurio de un gas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.02.2017

73 Titular/es:
**OUTOTEC (FINLAND) OY (100.0%)
Rauhalanpuisto 9
02230 Espoo, FI**

72 Inventor/es:
HASSELWANDER, KLAUS

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 602 164 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método y aparato para la eliminación de mercurio de un gas

La presente invención se refiere a un método y a un aparato para la eliminación de mercurio elemental gaseoso de un gas del proceso que comprende las siguientes etapas:

- 5 (i) hacer reaccionar el vapor de mercurio presente en el gas del proceso con cloruro mercúrico (HgCl_2) disuelto en una solución de depuración para formar una suspensión que contiene cloruro mercurioso sólido (calomelano)
- (ii) sedimentar el cloruro mercurioso (calomelano) fuera de la disolución.

El mercurio (Hg) tiene número atómico 80, es un elemento plateado pesado y el único metal que es líquido en las condiciones de temperatura y presión ambientales (punto de congelación $-38,8\text{ }^\circ\text{C}$; punto de ebullición $356,7\text{ }^\circ\text{C}$).

- 10 Además, el mercurio también tiene una presión de vapor alta.

El mercurio aparece en depósitos en todo el mundo y a menudo está asociado con menas de cobre, cinc, pirita y plomo, así como de carbón. Tras el tratamiento térmico de estas menas o carbonos que contienen trazas de mercurio, el mercurio se volatiliza en forma de vapor de mercurio y se transporta con los gases liberados.

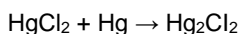
- 15 El mercurio y la mayor parte de sus compuestos son, sin embargo, extremadamente tóxicos y deben ser manipulados con cuidado. Por consiguiente, la mayoría de los países tienen unos requisitos extremadamente restrictivos con respecto a las emisiones de mercurio procedentes de procesos industriales y la presencia de mercurio en los productos producidos a partir de gases de procesos tales como ácido sulfúrico a partir de gases que contienen SO_2 liberados en procesos pirometalúrgicos. Los gases que contienen mercurio elemental han constituido una de las fuentes más importantes de emisión de mercurio industrial al medio ambiente, y durante los últimos 30 años se han propuesto muchos procesos nuevos para la limpieza de gases para la eliminación del mercurio elemental de dichos gases. Algunos ejemplos de dichos procesos de eliminación son el "proceso de *Bolkem*", el uso de un filtro de selenio o de un depurador con selenio.

- 25 Sin embargo, la mayoría de estos procesos propuestos para la limpieza de gases, y en particular aquellos que son más eficaces, son muy complicados técnicamente y requieren el uso de unos aparatos especiales caros o de unos reactivos y aditivos sofisticados con el fin de conseguir un resultado satisfactorio. Uno de los pocos procesos que se usa ampliamente en la práctica y que también pertenece a los procesos más eficaces, y que por lo tanto ha dominado el mercado, al menos con respecto a su aplicación en el ámbito metalúrgico, es el denominado "proceso de *Boliden-Norzink*", denominado también "proceso del cloruro" o proceso de Calomelano. Este método es muy eficaz para la eliminación del mercurio del gas de SO_2 procesado a ácido sulfúrico. Puede producirse un producto ácido que contiene menos de 0,5 ppm de mercurio a partir de un gas que contiene hasta 150 ppm de mercurio.

- 30 El documento DE 197 177 98 describe un proceso para la eliminación del mercurio de una corriente de gas. Dicho gas es introducido a través de una línea en la parte inferior de una columna de lavado. En la parte superior de la columna se inyecta una solución que contiene HgCl_2 a través de una línea. El vapor de mercurio que fluye hacia arriba fuera de la corriente de gas reacciona con el HgCl_2 para dar HgCl . La mezcla combinada es suministrada a un recipiente de mezcla en el que se añade cloro gaseoso a través de una línea. De este modo se forma nuevo HgCl_2 .

El proceso, del cual se describen varias realizaciones con más detalle en el documento US 3.849.537, en el documento US 4.233.274 y en el documento US 4.640.751, se lleva a cabo en una planta mostrada en la Fig. 1:

- 40 El gas de proceso que contiene el mercurio es introducido a través de la línea 11 en la envoltura 10a de una torre de depuración 10. En la torre de depuración circula una solución que contiene cloruro mercúrico disuelto (HgCl_2) (bomba 14, líneas 13, 15, 17). El cloruro mercúrico reacciona con el mercurio contenido en el gas del proceso para formar cloruro mercurioso (calomelano) como se indica a continuación:



- 45 El proceso de depuración elimina el cloruro mercúrico de la solución de depuración. Si la concentración del cloruro mercúrico no se mantiene, la solución de depuración se volverá ineficaz. Debe medirse la concentración de HgCl_2 en la solución, y si la concentración desciende por debajo de un valor dado, debe añadirse una solución fuerte. La toma de muestras, la medición y el ajuste de la concentración deben ser realizados por personal operativo experimentado. Pero debido a la mezcla de una operación continua (depuración) y una operación por lotes (adición de una solución fuerte), la eficacia del proceso de depuración fluctúa ligeramente.

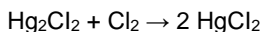
- 50 Para superar las pérdidas de concentración, se añade la denominada solución fuerte a la torre de depuración desde el tanque de almacenamiento 38 a través de la línea 39. La solución fuerte contiene HgCl_2 a unas concentraciones 10-20 veces mayores que la concentración en el circuito de reacción. El cloruro mercurioso (calomelano) formado durante la reacción es insoluble y precipita desde la solución.

El flujo superior del sedimentador 20 es recirculado a la torre de depuración a través de la tubería 50. El proceso consume cloruro mercúrico (HgCl_2) de forma continua. La concentración de la solución de reacción es mantenida

ES 2 602 164 T3

mediante la adición por lotes de la solución fuerte.

La solución fuerte es producida en un circuito aparte mediante la regeneración del calomelano eliminado del circuito de reacción a través de los sedimentadores. Se usa el denominado tanque de cloración 30. El cloro de los frascos 40 es inyectado a través de la tubería 41 y el dispositivo de inyección 34 en una corriente en circulación de la bomba 5 32 las líneas 31, 33, 35 y 36. El cloro es absorbido por la solución y reacciona con el cloruro mercurioso (calomelano) para formar la solución fuerte de cloruro mercuríco.



Cuando se consigue la concentración requerida de la solución fuerte, se bombea a través de la línea 37 a un tanque de almacenamiento 38 desde donde se suministra a la torre de depuración 10.

10 Se tardan aproximadamente dos días en generar solución fuerte suficiente como para hacer funcionar la torre de depuración 10 durante aproximadamente dos semanas. Mientras se produce el HgCl_2 en el tanque de regeneración 30, se mide la concentración del cloruro de mercurio (II) (HgCl_2). Si la concentración de cloro desciende por debajo de un cierto nivel, puede inyectarse cloro adicional. Este procedimiento se repite hasta que se consigue una solución de lavado con la concentración definida. Dado que la cinética del proceso es bastante compleja, la adición de cloro 15 nuevo no se realiza de forma automática sino de forma manual.

La producción de la solución fuerte se realiza como un proceso discontinuo, mientras que la eliminación del mercurio de los gases liberados es un proceso continuo. El tanque de almacenamiento 38 sirve para acoplar estos dos modos operativos, ya que proporciona una reserva para la adición continua de la solución de lavado y compensa las fluctuaciones en el contenido de mercurio en los gases liberados..

20 Tomado como un todo, puede observarse que si fuera posible generar la solución de lavado en un proceso continuo, la totalidad del proceso para la eliminación del mercurio de los gases liberados sería más beneficiosa ya que puede reducirse la producción por lotes de la solución fuerte, o incluso llegar a ser completamente innecesaria. Como se ha mencionado anteriormente, uno de los problemas más graves del proceso es que sólo es parcialmente posible hacer reaccionar de forma significativa y repentina las cantidades crecientes de mercurio en el gas, lo que requiere 25 grandes tanques de almacenamiento para evitar que el proceso deba ser interrumpido hasta que se produzca solución de lavado nueva en el proceso discontinuo.

Por lo tanto, es el objeto de la presente invención proporcionar un proceso mejorado que elimina los problemas y los inconvenientes analizados anteriormente, y que es capaz de satisfacer los futuros requisitos industriales con respecto a una mejora en el control del proceso. El objetivo de la invención es producir la solución de lavado en un 30 proceso al menos parcialmente continuo.

Según la presente invención se proporciona un proceso que comprende las características de la reivindicación 1. En particular, la invención propone la inyección de cloro gaseoso directamente en el circuito de depuración que contiene cloruro mercurioso (calomelano). Por consiguiente, la producción de HgCl_2 no tiene lugar en un tanque individual, sino que al menos se mueve parcialmente entre la torre de depuración y el sedimentador. Como resultado, la 35 producción de HgCl_2 es parte del proceso continuo de depuración y sedimentación.

No obstante, para acumular un contenido fiable de Hg en la corriente de gas, una realización preferida de la invención proporciona un tanque adicional en el que se suministra el cloruro mercurioso sedimentado para producir una cantidad adicional de solución de depuración en un proceso discontinuo similar al del estado de la técnica. Con dicho proceso que comprende dos dispositivos para la inyección de cloro, se asegura que la solución de depuración 40 resultante no contenga una elevada cantidad de cloro sin reaccionar.

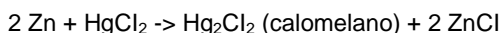
El cloro inyectado en el circuito de depuración representa entre 20 y 100 mol %, preferentemente entre 80 y 100 mol % de la cantidad que se necesita para el proceso de depuración. Trabajar con el valor más preferido de 100 mol % permite realizar el proceso sin un tanque adicional para la producción discontinua de la solución de depuración.

En otra realización preferida de la presente invención, se ramifica una corriente lateral de la suspensión y el cloro es 45 inyectado en esta corriente lateral con objeto de mejorar la mezcla de los reactivos.

De acuerdo con otro aspecto preferido de la invención, al menos parte de la solución de reacción es devuelta a la torre de depuración antes de la etapa de sedimentación.

Dicha posibilidad adicional para la recirculación de la solución de lavado proporciona la oportunidad de reaccionar rápidamente frente a las fluctuaciones en la cantidad de mercurio de la corriente de gas.

50 La sedimentación de los cloruros mercuriosos tiene lugar en dos etapas, en las que se mezcla polvo de cinc con la segunda fase para ayudar adicionalmente a la precipitación del calomelano de la solución.



Esta reacción permite la descarga del líquido "exento de mercurio" en etapas de tratamiento adicionales.

En una realización preferida adicional de la invención, la cantidad de cloro inyectada en el circuito de depuración es controlada por el cloro medido en el gas del proceso extraído de la torre de depuración. Mediante el uso de este método operativo ya no es necesaria una medición manual. Especialmente si se inyectan 100 mol % de la cantidad necesaria para generar la solución de depuración a la suspensión antes de la sedimentación, este método puede 5 garantizar que la corriente del gas depurado no transporta cloruro fuera del proceso.

La invención puede llevarse a cabo con éxito especialmente si el gas del proceso es SO_2 , ya que cuando se produce SO_2 por calcinación, hay presentes unas cantidades relativamente altas de mercurio en la corriente gaseosa de SO_2 .

La invención cubre adicionalmente una planta para la eliminación del mercurio del gas de proceso según la reivindicación 8.

10 Dicha planta comprende un depurador para la reacción del mercurio de los gases del proceso con cloruro mercurioso en una solución de depuración para formar cloruro mercurioso en una suspensión. La planta comprende adicionalmente dos sedimentadores para sedimentar el cloruro mercurioso fuera de la suspensión y las etapas de tratamiento adicionales, como se ha descrito anteriormente. Además, dicha planta dispone de un dispositivo de inyección en el circuito de depuración o en una línea paralela.

15 En una realización preferida, el depurador es una torre con una envuelta. Normalmente, la torre de absorción de mercurio es un recipiente vertical cilíndrico de fibra de vidrio reforzada. Se consiguen unos resultados particularmente buenos si la torre se envuelve con una envoltura de polipropileno, generalmente soportes. En dicha torre, la solución de depuración es pulverizada en la parte superior del relleno a través de una serie de boquillas. Un cheurón y un dispositivo eliminador de condensaciones de malla en la parte superior de la torre impiden el transporte 20 de la solución de depuración fuera del depurador.

La invención se describirá a continuación con más detalle sobre la base de la siguiente descripción de las realizaciones preferidas y los dibujos. Todas las características descritas o ilustradas forman el asunto en cuestión de la invención, independientemente de su combinación en las reivindicaciones o de su referencia original.

En los dibujos:

25 la Fig. 1 muestra un proceso para la eliminación de mercurio que incluye la producción discontinua de la solución de depuración según el estado de la técnica,

la Fig. 2 muestra un proceso para la eliminación de mercurio de un gas de proceso según la invención.

El proceso, según se muestra en la Fig. 2, difiere del proceso estándar mostrado en la Fig. 1 fundamentalmente sólo con respecto a la preparación de la solución de depuración. En la descripción posterior, por lo tanto, se indican los 30 mismos elementos con el mismo número de referencia que en la Fig. 1, aplicándose así la respectiva descripción con respecto a la Fig. 1, y se omite una explicación redundante.

En el proceso ilustrado en la Fig. 2, el mercurio presente en el gas del proceso es guiado hacia el depurador (torre) 10 a través de la línea 11 y reacciona con la solución de lavado que comprende Hg_2Cl_2 para formar Hg_2Cl_2 . La solución de lavado es bombeada perimetralmente desde el tanque de bombeo 10b. A través de un eliminador de 35 condensaciones 10c en la parte superior de la torre 10 se extrae el gas del proceso limpio.

Una parte de la suspensión, que incluye la solución de depuración y Hg_2Cl_2 , es extraída a través de la línea 13 mediante la bomba 14 y suministrada a través de las líneas 15 y 16 a las unidades de sedimentación 20 y 20'. Una parte de la suspensión se recircula a través de la línea 17 a la torre 10.

Desde la línea 15 se ramifica una línea de derivación 51 que suministra la suspensión que contiene el cloruro 40 mercurioso a un inyector 50. En este inyector 50 se inyecta cloro a la suspensión, en el que el inyector 50 es alimentado con cloro procedente de un almacén 40 a través de la línea 53. La suspensión, que tiene un alto contenido en cloro, es suministrada a través de la línea 52 a la línea 16 en la que tiene lugar la regeneración de la solución de depuración y se forma una solución de reacción que todavía contiene Hg_2Cl_2 sólido.

En los sedimentadores 20 y 20' el calomelano sólido precipita de la suspensión y sedimenta. Al resto de la 45 suspensión que fluye hacia el sedimentador secundario 20' puede añadirse polvo de cinc a través de la línea 22 para ayudar más a la precipitación del mercurio desde la solución. En un separador 24 se separa el calomelano sólido de la solución de reacción y se extrae.

El resto de la solución de reacción puede ser reciclado desde el primer sedimentador 20 directamente a la torre de depuración 10 a través de la línea 54 o desde el segundo sedimentador 20' a través de las líneas 23, 26, 28, 37 a un 50 tanque de almacenamiento 38, y de allí de nuevo al depurador 10.

Adicionalmente, al menos parte de la solución de reacción puede ser suministrada a través de la línea 26 al tanque de regeneración 30. El tanque 30 comprende un círculo de regeneración adicional similar al de la Fig. 1 en el que el cloro de los tanques o frascos de almacenamiento 40 es suministrado a través de la línea 41 al inyector 43 que lo dirige a través de la línea 35 y 36 de nuevo al tanque 30, que a su vez está conectado a través de la línea 31, la

bomba 32 y la línea 33 con el inyector 34. A través de la línea 37 puede suministrarse la solución de lavado resultante al tanque de almacenamiento 38 y desde allí de nuevo a la torre de depuración 10.

A través de la línea 27 puede suministrarse calomelano adicional al tanque de regeneración 30, en particular para la formación de la solución de reacción durante la puesta en marcha.

5 Números de referencia

10	depurador
10a	envoltura
10b	tanque de bombeo
10c	eliminador de condensaciones
10 11-13	líneas
14	bomba
15-17	línea
20, 20'	sedimentador
21-23	líneas
15 24	separador
25-28	línea
30	tanque de regeneración
31	línea
32	bomba
20 33	línea
34	inyector
35-37	líneas
40	depósito de cloro
41	línea
25 50	inyector
51-56	líneas

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la eliminación de mercurio de un gas de proceso que comprende las siguientes etapas:
- (i) hacer reaccionar el vapor de mercurio presente en el gas de proceso con cloruro mercúrico disuelto en una solución de depuración, para formar una suspensión que contiene cloruro mercurioso,
- (ii) sedimentar el cloruro mercurioso fuera de la suspensión,
- caracterizado por que el cloro es inyectado en la suspensión antes de la etapa de sedimentación para formar una solución de reacción, y por que la sedimentación del cloruro mercurioso tiene lugar en dos etapas, en las que en la segunda etapa se mezcla con polvo de cinc.
- 10 2. El proceso según la reivindicación 1, caracterizado por que el cloruro mercurioso sedimentado es suministrado a un tanque de regeneración, y por que se suministra cloro adicional al tanque de regeneración.
3. El proceso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la cantidad de cloro inyectada en la suspensión antes de la etapa de sedimentación es de entre 20 y 100 mol % de la cantidad necesaria para la regeneración de la solución de depuración para la etapa (i).
- 15 4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se ramifica una corriente lateral de la suspensión desde la suspensión antes del sedimentador y por que se inyecta cloro en dicha corriente lateral.
5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que al menos parte de la solución de reacción es devuelta a la etapa (i) antes de la etapa de sedimentación (ii).
- 20 6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la cantidad de cloro inyectada en la suspensión antes de la sedimentación y/o en el tanque de regeneración es controlada sobre la base del contenido en cloro del gas del proceso después de la etapa de depuración (i).
7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el gas del proceso comprende SO₂.
- 25 8. Una planta para la eliminación de mercurio de un gas de proceso que comprende un depurador (10) para la reacción del mercurio del gas del proceso con cloruro mercúrico en una solución de depuración para formar cloruro mercurioso en una suspensión, y dos sedimentadores (20, 20') para sedimentar el cloruro mercurioso fuera de la suspensión, caracterizada por que se ha diseñado un dispositivo de inyección (50) en una línea (51, 52) entre el depurador (10) y los dos sedimentadores (20, 20') para la inyección de cloro en la suspensión para formar una solución de reacción, y mediante una línea (22), de forma que pueda añadirse polvo de cinc al sedimentador secundario (20')
- 30 9. La planta según la reivindicación 8, caracterizada por que el depurador (10) es una torre con una envoltura.

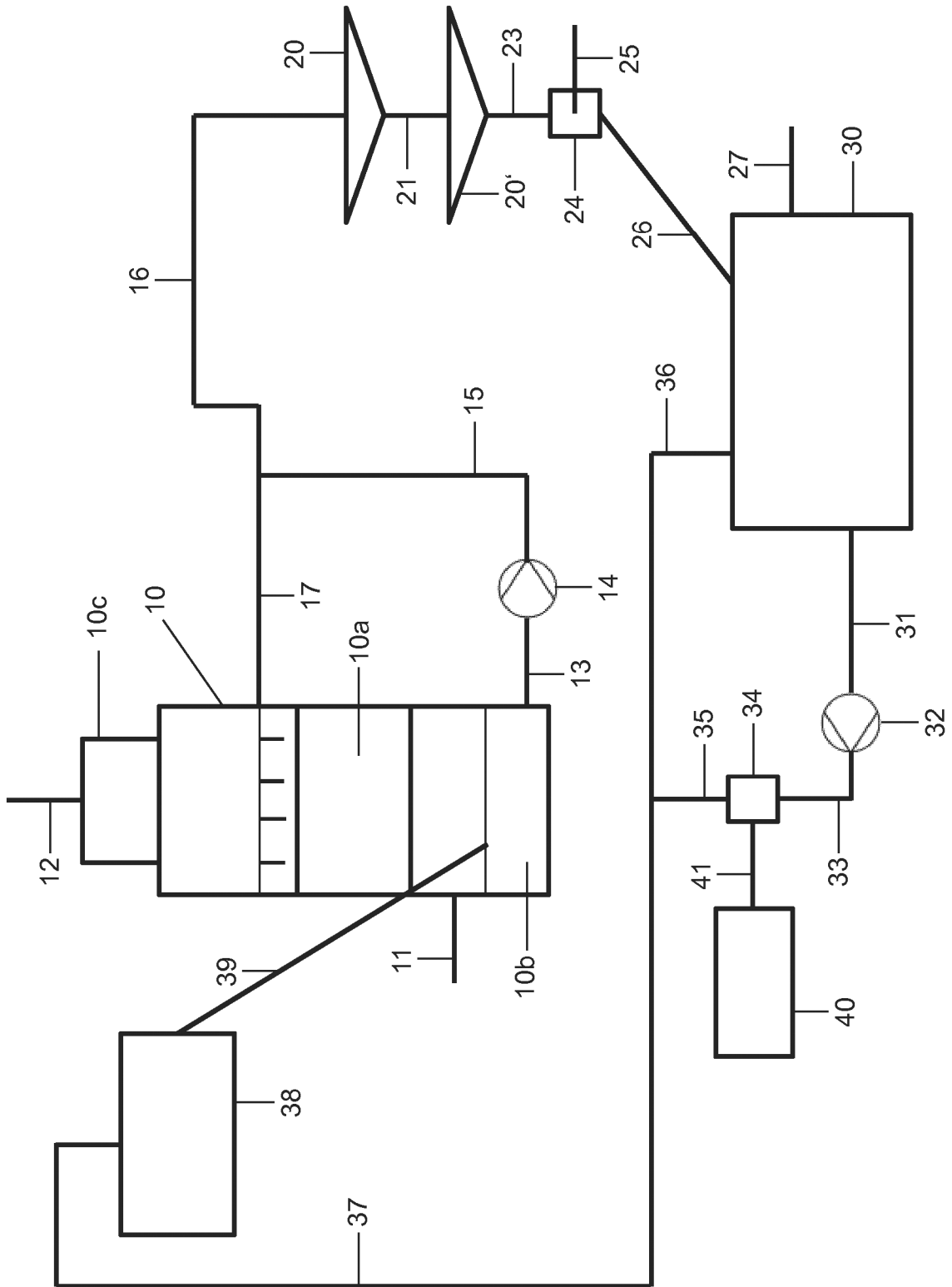


Fig. 1

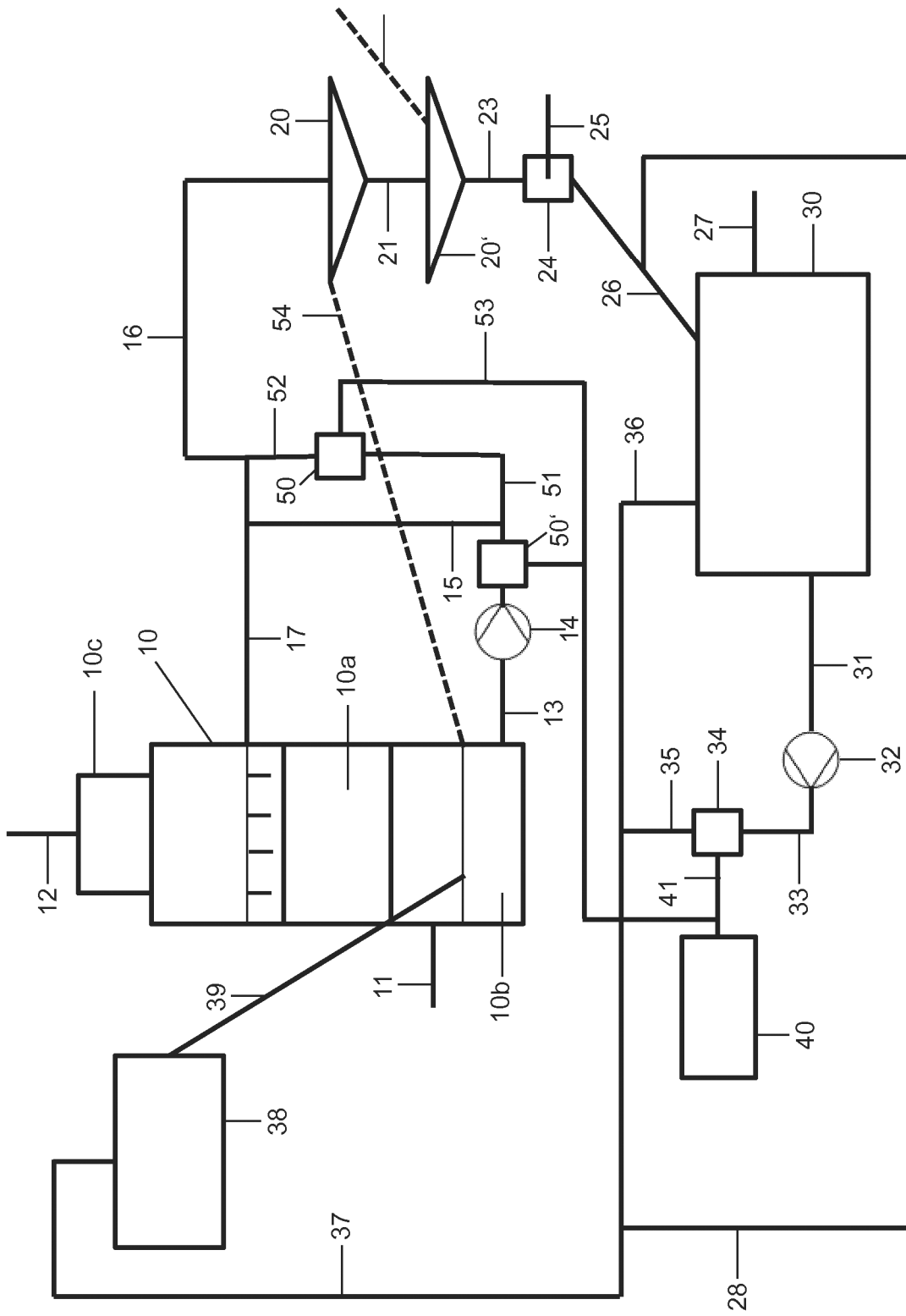


Fig. 2