

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 280**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/64** (2006.01)

**B01D 53/78** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2007 PCT/EP2007/011193**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.07.2008 WO08080561**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2007 E 07856916 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 2114551**

54 Título: **Proceso para la purificación de los humos de combustión**

30 Prioridad:

**28.12.2006 IT MI20062524**

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

**04.12.2017**

73 Titular/es:

**ITEA S.P.A. (100.0%)  
Via Conservatorio 17  
20122 Milano (MI), IT**

72 Inventor/es:

**MALAVASI, MASSIMO;  
DI SALVIA, GRAZIA y  
ROSSETTI, EDOARDO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 645 280 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

Proceso para la purificación de los humos de combustión

La presente invención hace referencia a un proceso para el tratamiento del gas de combustión producido en los procesos de combustión, o bien al gas sintético producido en los procesos de gasificación, para la eliminación básicamente total de los metales pesados y/o de sus compuestos tal como ha sido definido por las disposiciones europeas EC 2000/76 para la incineración de basura o desechos. El límite relevante tal como se ha definido en la EC 2000/76 es de  $500 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  para la cantidad total de metales pesados, excluyendo Hg, Cd y Ti. Para estos últimos, el límite para el Hg es de  $50 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  y para la suma Cd+Ti el límite es de  $50 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . Dicha regulación se toma como una referencia puesto que es la más estricta por el momento, entre las normas para la emisión de metales pesados.

De acuerdo con la normativa de la CE mencionada, las concentraciones medidas de metales pesados, obtenidas por muestreo isocinético de los gases de combustión, se refieren al gas de combustión seco (deshumidificado). Los límites de concentración mencionados en la regulación se aplican al gas de combustión seco para un proceso de combustión que utiliza aire, y están unívocamente ligados al concepto del equilibrio de masa para las emisiones, ya que fijan la concentración de oxígeno en el gas de combustión a un valor del 11% en volumen. La normativa especifica un coeficiente de corrección (normalización) en el caso de concentraciones de oxígeno distintas del 11% en volumen, para mantener el concepto del equilibrio de masa. La normativa especifica además que en caso de combustión con un comburente distinto del aire, por ejemplo oxígeno o aire enriquecido, los coeficientes de corrección se aplican caso por caso de acuerdo con el criterio del equilibrio de masas.

El concepto del equilibrio de masa se encuentra aceptado universalmente. Por ejemplo, la clasificación al mérito BAT (Mejor Tecnología disponible) para emisiones se ha calculado directamente conforme al equilibrio de masa.

Más específicamente la presente invención hace referencia a un proceso en el que los metales pesados y/o sus compuestos contenidos en los gases de combustión no se descargan en el ambiente sino que son recuperados y se pueden utilizar como materias primas en las industrias, por ejemplo en las industrias de acero.

Todavía más específicamente el proceso de la invención permite la eliminación casi total, tal como se ha especificado antes, de todos los metales pesados y/o de sus compuestos, como por ejemplo del mercurio, cadmio, níquel y cobre y de todos aquellos metales, por ejemplo, vanadio, níquel y cromo, cuya eliminación de los gases de combustión resulta muy difícil con las técnicas utilizadas en la actualidad.

El proceso de la presente invención se puede utilizar también cuando los metales o sus compuestos están presentes en el gas de combustión en forma de compuestos con una estructura molecular organizada de tal manera que ésta se forma cuando los metales o sus compuestos han sido sometidos a un proceso de sinterizado. Esto tiene lugar cuando la combustión que produce el gas de combustión se lleva a cabo a una temperatura elevada, en particular superior a  $850^\circ\text{C}$ , preferiblemente superior a  $1100^\circ\text{C}$ .

Se sabe del modelo anterior que el gas de combustión procedente de los procesos de combustión contiene metales pesados y/o sus compuestos, dado que todos los materiales útiles del combustible contienen metales pesados. Esto es cierto tanto para combustibles fósiles, por ejemplo, carbón, aceite, gas natural, metales pesados derivados del refinado del crudo, esquistos bituminosos, etc. y para combustibles no fósiles, como biomásas, residuos industriales o municipales. El contenido en metales pesados depende del tipo de combustible utilizado. Es bien sabido que estos metales pueden estar presentes en el gas de combustión tanto en forma gaseosa como en forma líquida y/o de partículas sólidas de un tamaño variable, para su dispersión estable en el gas de combustión. De hecho las partículas pueden ser muy pequeñas, con un diámetro de partícula del orden de los nanómetros. Sin embargo, el tamaño de partícula puede ser mayor que este e incluso puede ser superior a 10 micrómetros, por ejemplo de 50-100 micrómetros. La distribución del tamaño de partícula puede ser asimismo bimodal o polimodal. Para dicha distribución la fracción que tiene un diámetro menor de 1 micrómetro (partículas de submicras) puede ser dominante desde el punto de vista cuantitativo. Este es el caso, por ejemplo, de metales pesados como el cadmio, cobre y cromo.

También se sabe que la normativa vigente en muchos países, por ejemplo, en Europa, requiere que en el gas de combustión liberado al ambiente, los metales pesados y/o sus compuestos, independientemente de sus tamaños de partícula, estén presentes en cantidades muy reducidas. Tal como se ha dicho, la normativa europea EC 2000/76 establece los límites más urgentes. Además, es prudente considerar estos límites en un escenario dinámico. Las preocupaciones proceden de datos recientemente publicados que resaltan el efecto patógeno de las partículas de submicras de los metales pesados. De hecho, dicho tema ha sido objeto de estudios científicos desde hace años.

Dichos estudios indican que cuanto más pequeñas sean las partículas, más notable es su efecto potencialmente carcinogénico. Esto puede ser debido a la capacidad de las cenizas tamaño submicras que entran en los alveolos pulmonares y permanecen allí en contacto permanente con las membranas celulares internas.

Por este motivo las agencias ambientales, como la EPA americana, se han comprometido a definir nuevos estándares de seguridad introduciendo normativa nueva más estricta que tenga en cuenta no solamente la concentración en peso total por metro cúbico, sino también el tamaño de partícula.

5 Se sabe del modelo anterior que las partículas de compuestos de metales pesados que tienen un diámetro superior a 10 micrómetros pueden ser retiradas del gas de combustión por medios físicos, por ejemplo por filtración. En general, en los procesos de filtración se utilizan filtros (filtración de impacto). A menudo funcionan con una pre-capa de carbón activo triturado que tiene un tamaño de gránulo de 20 micrómetros. La filtración por impacto del gas de combustión puede seguirse por filtración electrostática. En cualquier caso, con estas técnicas combinadas la eficacia de la separación no es elevada, puesto que en el gas de combustión pueden quedar cenizas volátiles residuales en una concentración de 10 mg/Nm<sup>3</sup>. Además, es necesario remarcar que estas técnicas dejan inalterada la población total de partículas con un diámetro inferior a 5 micrómetros, en particular inferior a 2,5 micrómetros. A propósito remarcaremos también que la porción de metal pesado atrapada en el filtro de tela es "transferida" por las emisiones gaseosas al carbón absorbente. Por lo tanto el tóxico de desechado de metal pesado cambia al de efluente sólido así producido. De hecho es bien sabido que los carbones que contienen metales pesados y/o sus compuestos son permanentemente lixiviados y por lo tanto es cuestionable su eliminación segura en vertederos. Recientemente se ha introducido en Europa una normativa estricta respecto a los vertederos de lixiviado permanente, tanto de materiales orgánicos como inorgánicos.

20 Otra técnica utilizada para separar las partículas de los metales pesados y/o de sus compuestos de los gases de combustión es la purificación del gas de combustión con soluciones acuosas de pH ácido. De este modo se separan los compuestos de metales pesados solubles en pH ácido. Sin embargo, la eficacia de este proceso de separación también es pobre, en particular para la retirada de submicras de partículas. De hecho a medida que disminuye el tamaño de las partículas, la capacidad del proceso de purificación para transferirlas a la fase acuosa, tanto si son especies de metales pesados solubles o insolubles, se ve reducida drásticamente. Por lo tanto esta técnica obtiene una partición solamente de los metales pesados entre gases de combustión y la solución de lavado ácida. Además, la cantidad de metales pesados transferida a la solución ácida puede seguir siendo un problema ya que la solución de lavado que contiene metales pesados requiere tratamientos específicos previamente a ser desechada.

30 También se sabe del modelo anterior que los metales pesados pueden ser retirados de las soluciones acuosas absorbiendo resinas, por ejemplo las resinas propuestas por los fabricantes de resinas para retirar compuestos de metales pesados solubles en agua, por ejemplo, resinas catiónicas y resinas quelantes. Sin embargo, también se sabe que los combustibles y residuos fósiles contienen en general metales alcalinos como por ejemplo, Na, K y alcalino-térreos como Ca, Mg. Estos metales están siempre presentes en los gases de combustión relevantes, en una cantidad variable, pero nunca desdeñable, e influyen negativamente en la eficacia de la resina quelante y catiónica o incluso pueden desactivarlas de forma permanente. Dicho proceso de intercambio iónico tiene el inconveniente adicional de que requiere una regeneración frecuente y el desechado de la resina gastada.

40 También se sabe del modelo anterior el problema asociado a la eliminación del gas de combustión originado por los procesos de combustión a alta temperatura. En este caso el gas de combustión contiene metales pesados y/o sus compuestos, los cuales han sido sometidos al llamado proceso de sinterizado que transforma especies de metales pesados solubles ordinarias en especies parcial o totalmente insolubles en una fase acuosa. Por ejemplo, es bien sabido que el óxido de plomo es fácilmente y completamente soluble en una fase acuosa ácida o básica. Sin embargo, el óxido de plomo contenido en los gases de combustión procedentes de los procesos de combustión llevados a cabo a temperaturas del orden de 850°C-1100°C o superiores, y que por lo tanto se ha sometido a un proceso de sinterizado, pasa a ser pobremente soluble en una fase acuosa ácida o básica. Por lo tanto en este caso, si las partículas de óxido de plomo sinterizado son de un tamaño inferior a 10 micrómetros, es prácticamente imposible retirar dicho óxido del gas de combustión. Otros óxidos sinterizados como por ejemplo, estaño, molibdeno, manganeso, níquel y cromo no pueden ser eliminados tratando los gases de combustión con soluciones acuosas de pH ácido.

50 Además se tiene que considerar también el estado físico en el cual los metales pesados y/o sus derivados, en particular sus óxidos, pueden estar presentes en el gas de combustión. Por ejemplo, en las cenizas volátiles una sal de un óxido de un metal pesado puede presentarse como un sólido o como un líquido o como un vapor a la temperatura de combustión en el gas de combustión. Si un gas de combustión se enfría, los óxidos de los metales pesados o sus sales muestran distintos comportamientos. Por ejemplo, el óxido de cadmio se solidifica nucleando sobre sí mismo únicamente, en partículas de un tamaño inferior a 10 micras, en general inferiores a 1 micra. Tal como se ha dicho, es muy difícil eliminar las partículas de un tamaño pequeño del gas de combustión usando técnicas conocidas.

60 Otras especies de metales pesados, por ejemplo especies de cobre, proporcionan una distribución bimodal del tamaño de partícula, que oscila entre valores de submicras a valores de 10 micrómetros e incluso mayores. Naturalmente la fracción de las submicras de dichas partículas tiene los mismos inconvenientes que los mencionados con anterioridad.

65

5 El óxido de vanadio tiene un comportamiento múltiple, puesto que se colapsa consigo mismo aportando una distribución bimodal o polimodal sobre las partículas heterogéneas. Además se deposita en las paredes de los equipos de recuperación de energía térmica cuando los gases de combustión entran en contacto con las paredes de dichos equipos y la temperatura es inferior a 700°C. El óxido de vanadio se mantiene parcialmente atrapado en las paredes del equipo, causando con ello serios daños. En parte el óxido de vanadio se escapa de los sistemas de tratamiento de humos en forma de finas cenizas volátiles (de submicras).

10 También se conoce la solicitud de patente JP 9220437 que describe un proceso para la eliminación del gas de escape de un incinerador donde el gas se enfría, se filtra y es absorbido en cal apagada en presencia de un fijador para metales pesados. De este modo tanto la acidez del gas (HCl) como el contenido de cadmio y de plomo se reducen. El ejemplo de dicha solicitud de patente ilustra que la eliminación del plomo es solamente parcial.

15 La solicitud de patente americana 2006/0099902 describe un proceso para tratar el gas de combustión en el que se eliminan la mayor parte de los metales pesados. Los metales pesados están presentes en dicho gas en su estado de vapor. El gas de combustión es mezclado con anterioridad con una corriente de aire y sometido a tratamiento para la eliminación de los óxidos de nitrógeno NO<sub>x</sub>. Luego es enfriado a través de intercambiadores térmicos a una temperatura entre 75°C-110°C, se permite que pase a través de un colector de polvo, y al final se pone en contacto con un adsorbente de líquido a un pH ácido. En la última etapa tiene lugar de un tirón la desulfuración de humos con la eliminación de los metales pesados. Los ejemplos de esta solicitud de patente hacen referencia a la eliminación del mercurio de los gases de combustión. No se ha descrito la eliminación de los metales presentes en forma de partículas sólidas, en particular submicras.

20 La patente 4443417 revela un método para separar el mercurio elemental gaseoso de un gas junto a un proceso de limpieza de gas húmedo. El gas que contiene mercurio se satura con humedad a una temperatura de 60°-70°, se lava y se enfría simultáneamente en un aparato de lavado 10 (ver la figura de D1) con un detergente que consta principalmente de agua y cantidades mínimas de ácidos y de iones de mercurio (II), junto con iones halógeno como formador de complejos. El Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> formado durante el proceso de lavado, junto con el Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> formado por la reducción de los iones de mercurio (II), precipitará luego y se separará del líquido en el separador 26 (ref. Fig. 1).

25 Una parte del lodo formado en el separador 26 pasa a un tejido filtrante 26 por medio de una bomba 35 y un conducto 34 para la eliminación del mercurio sólido (I). El líquido que contiene iones de mercurio (II) disueltos es transferido a través de un conducto 37 a un tanque de reacción 38, junto con el remanente del barro o lodo separado en el separador 26. Los iones de mercurio (I) presentes en el lodo son oxidados a iones de mercurio (II) en el depósito de reacción 38 con un agente oxidante adecuado (col. 4, conductos 58-68). La solución de cloruro de mercurio (II) resultante es bombeada a través de una tubería 40, por medio de una bomba 41, de vuelta al circuito por el cual circula el líquido de lavado.

30 La DE 19801321 hace referencia a un proceso para descontaminar sólidos del mercurio y de otras sustancias contaminantes, en particular de contaminantes orgánicos. En este proceso los sólidos se secan previamente al calentamiento a temperaturas entre 100 y 110°C, luego se calientan a una temperatura entre 350 y 500°C para obtener un gas que contiene mercurio y los demás contaminantes. Los componentes del combustible del gas son eliminados por combustión a 1200 hasta 1300°C y el gas de combustión así obtenido se somete a otra purificación en la que el gas de combustión se lava con una solución ácida que contiene hipoclorito para oxidar el mercurio contenido en el gas de combustión. De acuerdo con una configuración preferida, el gas de escape que sale de la primera etapa de lavado es sometido a una segunda etapa de lavado, llevada a cabo con una solución de lavado acuosa neutra, en la cual se lavan los compuestos de mercurio residuales. Al final los compuestos insolubles de mercurio se precipitan añadiendo al menos un agente precipitante y se separan.

35 Se deseaba poder disponer de un proceso industrial que reduzca de forma básicamente cuantitativa, dada la normativa europea EC 2000/76 como referencia, los metales pesados y/o sus derivados en el gas de combustión procedente de los procesos de combustión o en los gases sintéticos. En particular se deseaba un proceso que redujera los metales pesados y sus compuestos incluso en los siguientes casos: en el gas de combustión procedente de los procesos de combustión a alta temperatura, por ejemplo entre 850 y 1100°C o más; en el gas de combustión que contiene partículas de metales pesados de sus compuestos que tienen un diámetro medio inferior a 10 micrómetros, por ejemplo, preferiblemente entre unos 10 nanómetros y aproximadamente 2,5 micrómetros; y además de tal forma que se evite la dispersión de metales pesados, recuperados del gas de combustión, al entorno y al mismo tiempo de tal forma que los metales pesados se conviertan en compuestos reutilizables en los procesos industriales. Sorprendentemente el solicitante ha descubierto un proceso que permite resolver el problema técnico antes mencionado. Un objetivo de la presente invención es un proceso para la eliminación básicamente completa, conforme a la normativa europea EC 2000/76 de metales pesados o de sus compuestos, en general óxidos y sales de metales pesados, en un estado gaseoso, líquido o sólido, desde humos o gases de combustión procedentes de los procesos de combustión o bien de gases de la producción sintética, que comprende las etapas conforme a la reivindicación 1. La invención se define en la reivindicación 1 independiente. Las configuraciones preferidas proceden de las reivindicaciones dependientes. Cualquier información que se encuentre fuera del alcance de las reivindicaciones es únicamente de aspecto informativo.

En la etapa b) para verificar que los metales o sus compuestos presentes en el gas de combustión en forma sólida, líquida o gaseosa, son transformados en compuestos aniónicos solubles en la fase acuosa, o bien que los metales pesados o sus compuestos que son insolubles en agua han sido humedecidos, el experto en el tema determina la suma del total de metales presentes en la solución acuosa en forma de aniones o de metales pesados o sus compuestos insolubles en agua. Las dos sumas básicamente deben coincidir. La caracterización de los metales en ambos casos se lleva a cabo mediante la técnica de plasma X. Para determinar cuantitativamente la humectación de los metales pesados o de sus compuestos insolubles en agua, se aplica la técnica de dispersión mediante láser (LLS) a la solución acuosa. Para determinar los metales en forma de aniones, se utilizarán los métodos conocidos de la química cuantitativa y cualitativa analítica.

Mediante una eliminación prácticamente completa de los gases de combustión de las partículas de metales pesados y/o de sus compuestos conforme a la presente invención se pretende que los metales residuales (o sus compuestos) se excluyan en el gas de combustión en una cantidad inferior a  $5 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  (normalizada) de Hg, Cd y Ti. Dicho límite es de dos órdenes de magnitud inferior a los límites de la normativa EC 2000/76. Para Hg, Cd y Ti los valores residuales deben ser inferiores a  $0,1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  (normalizados).

Más específicamente los metales pesados son aquellos comprendidos en los grupos de la tabla periódica desde el IIIb al VIIIb ambos incluidos, los del grupo VIII, los del grupo IIIa: Al, Ga, In y Tl, los del grupo IVa: Ge, Sn y Pb, los del grupo Va: As, Sb, Bi. Más específicamente, del grupo Vb se puede mencionar específicamente: vanadio; del grupo VIb: Cr, Mo; del grupo VIIb: Mn; del grupo VIII: Co y Ni; del grupo Ib: Cu; del grupo IIb: Zn, Cd, Hg; del grupo IIIa: Ti; del grupo IVa: Sn, Pb; del grupo Va: As, Sb.

En la etapa a) la eliminación de las partículas de los metales pesados o de sus compuestos, con tamaños superiores a 10 micras, tiene lugar preferiblemente mediante la filtración por impacto utilizando, por ejemplo, filtros de tela y/o filtración electrostática. Dichos procesos son bien conocidos en el sector.

En la etapa b) los metales pesados o sus compuestos que son solubles en una fase acuosa se transforman en compuestos aniónicos. De forma sorprendente y asimismo inesperada se ha descubierto que también los metales pesados o sus compuestos insolubles en agua pueden volverse humectables mediante la solución acuosa empleada en dicha etapa, de manera que sean transferidos del gas de combustión a la fase acuosa.

Con el proceso de la invención los gases de combustión obtenidos se encuentran libres de metales pesados o de sus compuestos, tal como se ha indicado antes, y por lo tanto pueden ser liberados a la atmósfera.

Por compuesto aniónico de un metal pesado o de sus compuestos, soluble en la fase acuosa de la etapa b) se entiende un compuesto de un metal pesado que tiene al menos una carga negativa, por ejemplo, dos cargas negativas o más.

En la etapa b) la fase acuosa usada para lavar los gases de combustión comprende uno o más agentes oxidantes y uno o más ácidos para la conversión de los metales pesados o de sus compuestos, que son solubles en la fase acuosa en compuestos aniónicos.

Por ácido se entiende una sustancia capaz de disociar iones hidrógeno en una solución acuosa. El valor del pH de la fase acuosa que se utiliza en la etapa b) se encuentra generalmente entre 0,7 y 3,3.

Los agentes oxidantes inorgánicos tienen generalmente un potencial de oxidación, en un entorno ácido con un pH comprendido entre 0,7 y 3,3 superior a 1,5 eV.

La concentración de los oxidantes inorgánicos solubles en la fase acuosa no es especialmente crítica y en general se sitúa entre 0,001 y 1M, preferiblemente entre 0,008 y 0,1 M.

Como oxidantes inorgánicos preferidos se pueden mencionar el peróxido de hidrógeno, el ácido hipocloroso, los persulfatos,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ , etc.

Opcionalmente y para facilitar su solución en agua se añaden tensoactivos de acuerdo con las técnicas conocidas del modelo anterior. Por ejemplo, los tensoactivos que se pueden utilizar son los tensoactivos no iónicos, por ejemplo, los tensoactivos polietoxilados.

Desde el punto de vista industrial, los tensoactivos que no moldean la espuma son los preferidos ya que con ello se evitan problemas de espumación en el equipo de lavado del gas de combustión, por ejemplo, en los estropajos o cepillos de cerdas.

Los oxidantes inorgánicos especialmente preferidos, el ácido hipocloroso o sus sales, por ejemplo, hipoclorito sódico, peróxido de hidrógeno, etc., son utilizados puesto que se encuentran disponibles en el mercado a un precio muy bajo.

Tal como se ha dicho, la fase acuosa utilizada para lavar los gases de combustión tiene preferiblemente un pH inferior o igual a 3,3, más preferiblemente inferior o igual a 2. Asimismo se puede usar pH inferior o igual a 0,7, pero esto no es lo esencial en el proceso de la presente invención. El hecho de que en el proceso de la invención también se pueda utilizar un pH del orden de 3,3 resulta una ventaja desde el punto de vista industrial. Como ácido se puede usar cualquier ácido, orgánico e inorgánico, preferiblemente ácidos fuertes en un entorno acuoso. Preferiblemente se utiliza un ácido seleccionado entre el grupo del nítrico, sulfúrico y clorhídrico. Este último es el más preferido puesto que da muy fácilmente compuestos aniónicos de los metales pesados o de sus compuestos, solubles en la fase acuosa de la etapa b).

Si se utilizan ácidos distintos del clorhídrico en la fase acuosa, se añaden entonces compuestos de haluros alcalinos a la fase acuosa. El haluro puede ser fluoruro, bromuro, ioduro. Preferiblemente se utilizarán compuestos que contengan iones cloruro, por ejemplo, NaCl y/o CaCl<sub>2</sub>. De forma inesperada se ha descubierto que la presencia simultánea en dichas fases acuosas de Sorprendentemente y haluros junto con oxidantes facilita la humectación de los metales pesados o de sus compuestos, por ejemplo los óxidos que son insolubles en agua, es decir aquellos que se encuentran en forma parcialmente sinterizada. De este modo aquellos metales pesados o bien sus compuestos que son insolubles en la fase acuosa de la etapa b), que con el proceso del modelo anterior se descargan al entorno a través de los gases de combustión o bien de soluciones de lavado acuosas, con el proceso de la invención se recuperan por completo y no representan un riesgo en la salud o de tipo ambiental. Se sabe además que los metales entran en la cadena de alimentos y son sometidos a una normativa estricta en lo que se refiere a las cantidades relativas que se van a descargar al ambiente. Además, cuando están en forma de partículas (submicras: diámetro inferior a 1 micra), son posibles agentes carcinogénicos.

En la etapa b) el lavado del gas de combustión puede realizarse a temperaturas que oscilan entre la temperatura ambiente (20-25°C) y el límite de la temperatura de ebullición de la solución acuosa a una presión de 1 atmósfera. La temperatura preferida se sitúa entre 40°C y 80°C. En general, la temperatura preferida se elige en base al oxidante y al ácido utilizado. El oxidante y el ácido deben estar presentes ambos en el entorno acuoso de la reacción en el margen de temperatura indicado.

Con el proceso de la invención, tal como se ha dicho, los metales pesados o sus compuestos, tanto los solubles en la fase acuosa como los insolubles en la fase acuosa, se eliminan incluso si están presentes total o parcialmente en su forma sinterizada. De hecho se sabe que los metales pesados o sus compuestos, presentes en los gases de combustión, proceden de los procesos de combustión llevados a cabo a temperaturas superiores a 850°C, preferiblemente superiores a 1100°C, se encuentran parcialmente en forma sinterizada. En general, la temperatura a la cual trabaja la cámara de combustión oscila entre 700 y 2400°C, preferiblemente entre 850 y 1650°C.

Sorprendentemente y de forma inesperada el solicitante ha averiguado que con el proceso de la invención y combinando las etapas a) y b), es posible eliminar sustancialmente todos los metales pesados o sus compuestos y desechar las partículas insolubles de los metales pesados o de sus compuestos, incluido las de tamaño submicra, hasta concentraciones (normalizadas) de al menos dos órdenes de magnitud inferiores a los límites prescritos por la normativa europea anteriormente citada.

En realidad sorprendentemente y de forma inesperada el solicitante ha averiguado que con el proceso de la invención se obtiene la transferencia estable a la fase acuosa de partículas de metales pesados, o bien de sus compuestos, que son total o parcialmente insolubles en la fase acuosa ácida utilizada en la etapa b).

De acuerdo con una teoría no vinculante del solicitante, se podría imaginar o concebir que utilizando un ácido y un oxidante, de acuerdo con una configuración preferida de la presente invención, los compuestos peroxi y/o los complejos aniónicos se forman en la superficie de las partículas inorgánicas insolubles, donde el metal está presente en su estado de oxidación máximo, conduciendo ambos mecanismos a la humectabilidad y a la dispersión en la fase acuosa incluso de las partículas submicras de los metales pesados, o bien de sus compuestos, insolubles en la fase acuosa de la etapa b). En los procesos del modelo anterior las partículas de los metales pesados o bien sus compuestos que tienen un tamaño inferior a 100 nanómetros son insolubles en agua, independientemente de si están formados por especies solubles o insolubles en la fase acuosa.

Por lo tanto el proceso de la invención elimina con elevada eficacia y para un espectro amplio de metales pesados o de sus compuestos, también cenizas volátiles inorgánicas que tienen un tamaño de submicras.

En la etapa c) el tratamiento del gas de combustión se lleva a cabo por ejemplo en un lavador, preferiblemente un lavador Ventury donde como líquido refrigerante se emplea la propia fase condensada. La condensación refrigerante/parcial del vapor de la etapa c) aumenta la eficacia de eliminación de las partículas que tienen un tamaño submicra de los gases de combustión.

Además la etapa e) del proceso de la invención muestra elevada productividad y a la vez ninguna alteración de la resina o bien atascamiento. Esto era algo no predecible debido a la complejidad de las especies metálicas presentes en los gases de combustión, que pueden dar un espectro amplio de las especies iónicas en la fase acuosa de la etapa b). La etapa e) puede llevarse a cabo tanto en un proceso continuado, por ejemplo en columna, como en uno

discontinuo. Las resinas aniónicas utilizadas en la etapa e) no se ven afectadas por la presencia de metales alcalinos y alcalino-térreos, los cuales como bien se sabe, son sin embargo nocivos para las resinas catiónicas y quelantes utilizadas en los procesos del modelo anterior para la captación de metales.

5 Las resinas de intercambio iónico utilizables en la etapa e) son, por ejemplo, las descritas en la "Kirk-Othmer-Encyclopedia of Chemical Technology", vol 14, páginas 737-783, J. Wiley & Sons, 1995. Entre las resinas aniónicas de intercambio preferidas, se pueden mencionar las resinas que contienen un grupo amonio cuaternario o terciario. Entre las resinas comerciales preferidas, están las fuertes. Amberjet<sup>®</sup>4400 OH (Rohm&Haas) y Dowex<sup>®</sup>MSA 1-C (Dow) pueden ser las más mencionadas.

10 Las partículas en submicras insolubles son transferidas a la fase acuosa en la etapa b), que allí está separada por la etapa e<sup>o</sup> o e'. En la etapa e) la fase acuosa condensada de la etapa c) puede ser tratada. En la etapa e') la separación de la fase acuosa de las partículas insolubles, en particular de las que tienen un tamaño de submicras, puede llevarse a cabo por o mediante las técnicas conocidas, por ejemplo, la filtración, preferiblemente en dos etapas, de forma que en la primera se separan las partículas que tienen un diámetro medio mayor de 0,2 micras. Alternativamente, la separación puede realizarse añadiendo floculantes y/o quelantes.

15 Tal como se ha dicho, los metales pesados que pueden ser eliminados con el proceso de la presente invención son, por ejemplo, los siguientes: mercurio, cadmio, cobre, níquel, talio, antimonio, arsénico, cromo, cobalto, manganeso, vanadio.

20 En la etapa g) la resina de intercambio aniónico utilizada en la etapa e) es regenerada en general usando ácidos fuertes. La regeneración de la resina puede realizarse con cualquier proceso conocido. Por ejemplo, se puede utilizar el ácido muriático comercial.

25 Los metales pesados o sus compuestos, solubilizados en la fase acuosa procedente de la regeneración de las resinas de intercambio aniónico pueden ser recuperados y transformados en las sales insolubles no tóxicas correspondientes, por ejemplo, como sulfuros o carbonatos, conforme a las técnicas conocidas. Por ejemplo, los sulfuros de los metales pesados pueden precipitarse de la fase acuosa añadiendo H<sub>2</sub>S, después de ajustar el pH a los valores ácidos para precipitar dichos sulfuros metálicos que precipitan a un pH ácido. Luego se filtra la solución, se ajusta el pH a valores alcalinos para precipitar aquellos sulfuros de metales pesados que son insolubles en estas condiciones. También es posible invertir las etapas de precipitación. Los sulfuros de metales pesados así obtenidos se recuperan y por ejemplo pueden ser utilizados en la industria metalúrgica de los aceros especiales.

30 Los gases de combustión que pueden ser tratado con el proceso de la presente invención son obtenibles de los procesos de combustión con una variedad de combustibles, carbón, aceite, quistes bituminosos, incluso biomásas, metano, residuos municipales e industriales.

35 El proceso de la presente invención se puede aplicar también al gas de combustión derivado de un reactor isotérmico sin frente de llamas. Ver por ejemplo los reactores descritos en las solicitudes de patente WO 2004/094, 904 y WO 2005/108, 867.

40 El proceso de la presente invención puede aplicarse también al gas de combustión procedente de una planta de energía o de un incinerador.

45 La caracterización y determinación de los metales pesados en el gas de combustión tratado con el proceso de la presente invención se ha llevado a cabo usando técnicas de muestreo y analíticas específicas, en particular, muestreo de cenizas volátiles con el contador de polvo Andersen, caracterización de partículas con microscopía SEM y análisis químico con microscopía SEM Philips XL30, equipado con un sistema window EDX para el microanálisis mediante espectrometría de dispersión energética, utilizando un sistema automático capaz de detectar automáticamente las partículas cuando se excede un umbral determinado.

50 Para cada una de las partículas identificadas se han determinado los parámetros morfológicos y la composición midiendo la intensidad de las líneas características del espectro de rayos X y mediante su conversión en las correspondientes concentraciones atómicas.

55 De hecho la normativa europea requiere que los gases de combustión procedentes de los procesos de combustión contengan cantidades mínimas de metales o de sus compuestos. Se ha propuesto reducir además los límites conforme a dichas normas de tal forma que los humos pudieran definirse como "casi libres" de los metales pesados, o bien de sus compuestos. En dicho caso, se deberían implementar técnicas de caracterización como las anteriormente descritas, más sofisticadas a las descritas por la normativa actual.

60 Otra configuración preferida de esta invención hace referencia al óxido de vanadio. Tal como se ha dicho, se sabe que el óxido de vanadio presente en elevadas concentraciones en el gas de combustión, por ejemplo, en fracciones de aceite, tiende a solidificarse en las paredes de los equipos industriales utilizados para la recuperación del calor de dicho gas.

65

En este caso el proceso de la presente invención se lleva a cabo preferiblemente inyectando en los gases de combustión, a la salida del quemador de dos etapas de gasificación, una corriente de aire que contiene nanopartículas de un óxido o sal de metal alcalinotérreo, que tiene en general un diámetro medio inferior a 500 nm, preferiblemente inferior a 250 nm, más preferiblemente inferior a 100 nm, toda vía más preferiblemente inferior a 60 nm. Entre los óxidos, MgO o bien CaO, entre las sales correspondientes, se pueden mencionar los carbonatos y los cloruros de metales alcalino-térreos. La cantidad en peso de nanopartículas que se utiliza es muy reducida, generalmente del orden de algunos cientos de mg/Nm<sup>3</sup> de gas de combustión. Dichas nanopartículas son absorbidas por completo en la fase acuosa de la etapa b). Por ejemplo, cantidades mayores de hasta 10 g/Nm<sup>3</sup> también se pueden utilizar, dependiendo de la cantidad de vanadio que se vaya a capturar.

El solicitante ha descubierto que en estas condiciones el compuesto de vanadio se condensa selectivamente en las nanopartículas del óxido o de la sal del metal alcalino-térreo y no en las paredes del equipo. Tal como se ha dicho, las nanopartículas de los metales pesados o de sus derivados no quedan retenidas por el filtro tradicional de tela puesto que, como se ha dicho, tienen tamaños muy pequeños, inferiores a 10 micras. Con el proceso de la invención el vanadio o sus compuestos son depositados en la superficie de las nanopartículas de metales alcalino-térreos, y se recupera junto con otros metales pesados de acuerdo con el proceso de la invención, convirtiendo el vanadio o sus compuestos en los correspondientes compuestos aniónicos.

Por lo tanto, de forma sorprendente e inesperada se ha descubierto que a diferencia de los procesos del modelo anterior, con el proceso de la presente invención es posible retirar básicamente el gas de escape, es decir las nanopartículas de vanadio de los compuestos. Por lo tanto se ha hallado una solución a los problemas tecnológicos provocados por la agresividad química del vanadio (vanadatos), el cual tal como se ha dicho antes se condensaría en las paredes de los equipos de la secciones de recuperación térmica. En el modelo anterior este problema se mantiene sin embargo bajo control mediante inyecciones en el gas de combustión de grandes cantidades de MgO (tamaños de partícula medios del orden de 20 µm) triturado y disperso en los gases calientes. El inconveniente de esta técnica es que se obtienen filtrados que contienen vanadio difícil de eliminar (conocido como barros de vanadio). Dichos procesos del modelo anterior eran poco eficaces para las nanopartículas de óxido de vanadio que quedaban en los gases de combustión, los cuales no eran filtrables. Por el contrario, el proceso sugerido por el solicitante no expone el equipo a la corrosión del vanadio y al mismo tiempo permite recuperar el vanadio como materia prima para la industria, y por lo tanto es adecuado también para los humos generados por los combustibles con alto contenido en vanadio.

Para la caracterización estándar de los metales pesados se utilizan los métodos indicados en la normativa europea EN 14385, Feb. 2004. Para el Hg, se utiliza la normativa europea EN 13211, Feb. 2003.

## EJEMPLOS

### Métodos analíticos

#### Caracterización de partículas

Las partículas contenidas en los gases de combustión son recogidas por un captador por impacto de polvo del tipo Andersen Mark III con un pre-separador (ciclón) capaz de separar partículas con un diámetro aerodinámico superior a 10 µm, partículas del Andersen impactor screens PM 10, utilizando un flujo de muestra de 14 litros/min y filtros capaces de aislar fracciones con un diámetro de partículas aerodinámicas entre 10-9 µm; 9-5,8 µm; 5,8-4,7 µm; 4,7-3,3 µm; 3,3-2,1 µm; 2,1-1,1 µm; 1,1-0,7 µm; 0,7-0,4 µm.

Las partículas con tamaños de partícula inferiores a 0,4 µm, que no son retenidas en la última etapa del captador por impacto Andersen, son filtradas en un filtro de mica para el análisis mediante el microscopio de fuerza atómica por medio de un accionador neumático que recoge, por efecto termoforético, un número suficiente y estadísticamente significativo de partículas. La corriente gaseosa que sale del captador por impacto es transferida luego a un sistema de condensación del vapor de combustión, en el que se recogen las partículas en submicras junto con una parte de partículas que tienen un diámetro inferior a 10 nm en una cantidad comprendida entre el 1% y el 10% en peso de la población de nanómetros original.

La etapa de muestreo permite disponer de fracciones de partículas que luego son sometidas a un análisis químico-físico mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM) y el análisis de rayos X. El análisis químico de cada una de las partículas se realiza con un microscopio SEM Philips XL30, equipo con un sistema EDX de ventana delgada para el microanálisis mediante espectrometría por dispersión de la energía, utilizando un sistema automático capaz de detectar automáticamente las partículas cuando se excede un umbral determinado.

Para cada una de las partículas identificadas los parámetros morfológicos y la composición son determinados midiendo las intensidades de las líneas características del espectro de rayos X y se transforman en las correspondientes concentraciones atómicas.



El análisis de metales se realiza mediante espectroscopia de plasma inducida usando el aparato ICP-OES de la Thermo Electron Corporation.

El potencial químico (eV) de las soluciones se determina mediante un potenciómetro.

#### EJEMPLO 1 comparativo

Un quemador de dos etapas de gasificación, sin llama, isotérmico, térmico 5 MW que trabaja a una temperatura de 1900°K y a una presión de 3 bar es alimentado con unos residuos de combustible compuestos por disolventes mixtos que contienen un 7% en peso de sólidos dispersados, a una velocidad de flujo de 750 kg/hora. El quemador produce 3050 kg/hora de humos que son filtrados por un filtro de tela.

El análisis de partículas realizado por los filtros da las concentraciones siguientes de metales pesados (media de 3 días, muestreo cada 8 horas, valores normalizados):

	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$
Cr	166,8
Ni	131,6
Mn	67,5
Cu	38,2
Pb	34,7
V	2,9
Ti	1,8
Se	0,18
Co	0,62
Hg	11,0
Cd	8,6

#### EJEMPLO 2

Se trabaja con el quemador del ejemplo 1 con el mismo equipo de parámetros operativos y utilizando como combustible los mismos residuos industriales. Posteriormente al filtrado y antes del muestreo se inserta un lavador Venturi con un circuito refrigerante externo. El lavador Venturi funciona con una solución acuosa de pH 2 que tiene una fuerza oxidante de 1,6 eV, obtenidas dichas soluciones acuosas alimentado ácido clorhídrico comercial (título 33% en peso) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comercial en un 30% en peso. El lavador Venturi tiene un primer compartimento en el que el gas de combustión entra en contacto con la solución acuosa, enfriándose el gas de combustión entre 180°C y 75°C causando con ello una condensación parcial del vapor de agua contenido en dichos gases.

El análisis del gas corriente abajo del lavador Venturi, realizando el muestreo y el análisis tal como se indica en el ejemplo 1, ha dado lugar a las concentraciones normalizadas siguientes de los metales pesados:

	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$
Cr	2,1
Ni	1,1
Mn	0,2
Cu	<0,1
Pb	<0,1
V	<0,1
Ti	<0,1
Se	<0,1
Co	<0,1
Hg	<0,01
Cd	<0,01

La caracterización de metales pesados se ha realizado usando para fines comparativos la metodología de filtración seguida por la condensación deslustrada por agua (Standard UNI 14385). Los resultados obtenidos se encuentran alineados con los indicados con anterioridad.

Estos datos indican que la cantidad total de metales pesados, mercurio y cadmio excluidos, es inferior al límite de la regulación EC 2000/76 de los dos órdenes de magnitud. Es decir, mercurio y cadmio están presentes en una cantidad bastante inferior al límite prescrito por la normativa europea antes mencionada. Por lo tanto los humos que contienen metales en esta concentración pueden ser liberados a la atmósfera con un impacto ambiental muy reducido.

Se ha observado que el impacto ambiental de los humos liberados como por ejemplo el comparativo al ejemplo 1 es definitivamente superior, aunque las concentraciones se encuentran dentro de los límites establecidos por la normativa.

5 EJEMPLO 3

10 La solución de trabajo obtenida después del contacto con los humos del ejemplo 2, relevante para cada periodo de funcionamiento de 24 horas, se filtra en un filtro que tiene porosidad de 0,2µm en PTFE. Luego se filtra en resinas de intercambio iónico Dowex MSA 1-C y el producto de la elución es sometido a un análisis de X-plasma por ICP-OES Thermo Electron Corporation.

Se obtienen los resultados siguientes:

15

Cr	0,3 µg/l
Ni	0,4 µg/l
Otros elementos	<0,1µg/l

20 Por lo tanto el producto de elución puede ser descargado en la red de alcantarillas puesto que las cantidades de metales están dentro de los límites dispuestos por la normativa para este tipo de aguas residuales purificadas.

25 El cartucho de filtro PTFE utilizado se tratará luego con la mezcla de nítrico-clorhídrico y luego con sosa para solubilizar el filtrado. La solución obtenida se analiza mediante X-plasma por ICP-OES Thermo Electron Corporation. Sobre todo contiene una cantidad de Cr, Ni y Mn igual al 70-80% de las cantidades respectivas retiradas de los humos entrantes.

30

35

40

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la retirada de metales pesados líquidos, sólidos y gaseosos o bien sus compuestos de los humos procedentes de los procesos de combustión o bien del gas sintético de producción, donde los humos se lavan con una fase acuosa, donde el proceso comprende las etapas siguientes:
- 10 b) Lavado de gas con una fase acuosa que tiene un pH entre 0,7 y 3,3 y comprende uno o más agentes oxidantes y uno o más compuestos ácidos, siendo dichos agentes oxidantes compuestos oxidantes inorgánicos que tienen un potencial de oxidación, a un pH comprendido entre 0,7 y 3,3 superior a 1,5 eV, donde los metales pesados o sus compuestos, solubles en dicha fase acuosa, se transforman en compuestos aniónicos y al mismo tiempo las partículas de los metales pesados o bien sus compuestos que son insolubles en dicha fase acuosa se humedecen para permitir su transferencia a dicha fase acuosa;
- 15 c) Enfriamiento y condensación parcial del vapor de agua contenido en el gas de combustión, separación de una fase acuosa condensada, reciclando de forma opcional la fase condensada en la cámara de combustión (quemador);
- d) Descarga al ambiente del gas de combustión sustancialmente libre de metales pesados o de sus compuestos, realizada de acuerdo con las siguientes etapas:
- 20 e<sup>0</sup>) Opcionalmente, separación de las partículas insolubles de metales pesados o de sus compuestos, de la fase acuosa obtenida en la etapa b);
- e) Tratamiento de la fase acuosa obtenida en b) o bien en la etapa opcional e<sup>0</sup>) con resinas de intercambio aniónico para eliminar los metales pesados o sus compuestos solubles en la fase acuosa;
- 25 e<sup>1</sup>) Opcionalmente, separación de las partículas insolubles de los metales pesados o de sus compuestos, de la fase acuosa obtenida en la etapa e);
- f) Opcionalmente, descarga al ambiente de la fase acuosa obtenida en e<sup>1</sup>) básicamente libre de metales pesados o de sus compuestos,
- g) Opcionalmente, recuperación por generación de resinas de intercambio iónico con una solución acuosa.
- 30 2. Proceso conforme a la reivindicación 1, donde la temperatura en la cámara de combustión es superior a 700°C.
- 3 3. Proceso conforme a las reivindicaciones 1-2, donde el ácido utilizado es un ácido fuerte en un entorno acuoso.
- 4 4. Proceso conforme a la reivindicación 3, donde se utiliza ácido clorhídrico.
- 35 5. Proceso conforme a las reivindicaciones 3-4, en el cual cuando se utilizan ácidos distintos del clorhídrico, se añaden compuestos haluro a la fase acuosa, siendo los haluros el fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro.
- 6 6. Proceso conforme a la reivindicación 5, donde el haluro es el cloruro.
- 40 7. Proceso conforme a las reivindicaciones 1-6, en el que la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente hasta la temperatura de ebullición de la solución acuosa.
- 8 8. Proceso conforme a la reivindicación 7, donde la temperatura está comprendida entre 40 y 80°C.
- 45 9. Proceso conforme a las reivindicaciones 1-8, donde en la etapa c) el tratamiento de humos se realiza en un lavador.
- 10 10. Proceso conforme a las reivindicaciones 1-9, donde en la etapa e) se utiliza una resina fuerte de intercambio aniónico.
- 50 11. Proceso conforme a las reivindicaciones 1-10, donde en la etapa f) los metales pesados eluidos de la regeneración de las resinas de la etapa c) son precipitados en forma de sales tóxicas no insolubles.
- 55 12. Proceso conforme a las reivindicaciones 1-11, en el cual los humos de combustión son inyectados a la salida del quemador con una corriente de aire que contiene nanopartículas de un óxido o sal de metal alcalinotérreo que tiene un tamaño de partícula inferior a 500 nm.
- 60 13. Proceso conforme a la reivindicación 12, donde la cantidad en peso de nanopartículas de óxido o sal de metal alcalinotérreo es del orden de cientos de mg/Nm<sup>3</sup>.
14. Proceso conforme a la reivindicación 1 que comprende
- 65 a) La retirada o eliminación por filtración de los gases de combustión, de partículas de metales pesados o de sus compuestos, que tienen un diámetro medio superior a 10 micras.

15. Proceso conforme a la reivindicación 14, en el que en la etapa a) la retirada de las partículas de los metales pesados o de sus compuestos con tamaños superiores a 10 micras se realiza por filtración por impacto.

5

10