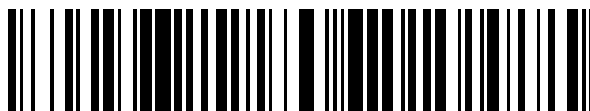


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 629**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/64**

(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.09.2015** **PCT/EP2015/071735**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016** **WO16046203**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2015** **E 15771071 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019** **EP 3197589**

54 Título: **Proceso para la purificación de fluidos**

30 Prioridad:

**22.09.2014 DE 102014113620**

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

**03.02.2020**

73 Titular/es:

**I-STONE GMBH (100.0%)  
Wittelsbacher Strasse 2B  
82319 Starnberg, DE**

72 Inventor/es:

**FICTEL, MICHAEL y  
FICTEL, ROLAND**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

ES 2 739 629 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Proceso para la purificación de fluidos

## Descripción

**[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de sustancias de los fluidos, especialmente de gases de escape de instalaciones de combustión.

**[0002]** En la actualidad, los combustibles fósiles, como el gas, el petróleo y el carbón, se utilizan en gran medida para producir energía eléctrica o térmica, para quemar residuos o para convertir o purificar sustancias, en particular minerales. Debido a la creciente demanda de energía eléctrica y la retirada simultánea de las plantas de energía nuclear en países como Alemania y Japón, el carbón ha ganado un mayor atractivo, ya que también está presente en los propios países industriales.

**[0003]** Tras la quema de combustibles fósiles, en particular de carbón, dióxido de carbono se libera, pero también otras sustancias nocivas, tales como por ejemplo dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, carbohidratos, ácido clorhídrico, dioxinas, furanos, cenizas volantes, negro de carbono, y también metales pesados altamente tóxicos, como por ejemplo el mercurio. Tales problemas surgen especialmente en plantas de incineración de desechos, en donde una mezcla no homogénea de diferentes artículos dispuestos se quema junto con los combustibles fósiles, de modo que las toxinas contenidas en los materiales o producidas durante la combustión de los mismos se emiten al medio ambiente.

**[0004]** Entre otras, para estas razones no se permite que las plantas de combustión operen sin un sistema de purificación compleja, lo que permite una eliminación esencialmente completa de sustancias tóxicas de los gases de combustión. Sin embargo, a pesar de todas las medidas tomadas, la cantidad de mercurio en el ambiente aumenta, lo que se debe principalmente a un mayor uso de carbón en las plantas de combustión.

**[0005]** Según la información proporcionada por el programa ambiental de las Naciones Unidas (PNUMA), la cantidad o el mercurio (Hg) emitido al medio ambiente en 2005 asciende a aproximadamente 498 toneladas, de las cuales aproximadamente 6 toneladas provienen de centrales eléctricas alemanas, aproximadamente 50 toneladas de plantas generadoras de EE.UU. y más de 100 toneladas de plantas generadoras de energía de China. Para la purificación de gases de combustión, los procesos de eliminación de polvo se utilizan de manera convencional, como el uso de filtros de superficie, filtros eléctricos, limpiadores de gases y separadores de fuerza centrífuga. Para la eliminación de la materia gaseosa y fluida se utilizan métodos de combustión térmica, de transformación catalítica o métodos de adsorción y absorción. Debido a los aspectos económicos, la purificación de los gases de combustión se centra en los métodos de adsorción y absorción, mediante los cuales se puede lograr una reducción efectiva de las toxinas en dichos gases de combustión.

**[0006]** La absorción puede lograrse simplemente guiando los gases de combustión a través del agua, que contiene aditivos químicos o absorbentes. Durante la absorción, los gases o líquidos se canalizan sobre o a través de, respectivamente, un material particular, material que puede contener las sustancias contenidas en su superficie. El absorbente puede someterse a una regeneración térmica, por medio de la cual las sustancias absorbidas se desprenden del absorbente, que nuevamente puede ponerse en uso. Un criterio importante para seleccionar un material adecuado como adsorbente es su área de superficie activa, que hace que el carbón activado (área de superficie activa de aproximadamente 300 - 1000 m<sup>2</sup>/g) sea un material apropiado para varias aplicaciones.

**[0007]** Sin embargo, el uso de carbón activado está asociada con una serie de deficiencias. Por ejemplo, debido a su naturaleza inflamable inherente, el carbón activado no puede usarse en gases de combustión que exhiben una temperatura más alta simplemente por razones de seguridad. Además, la desorción térmica está asociada con problemas, ya que las temperaturas utilizadas para esto pueden no ser muy altas, lo que, por otro lado, esencialmente evita la desorción total. Además, el uso de carbón activado puede perjudicar la aplicación industrial de cenizas volantes que se acumulan durante la combustión. Estas cenizas volantes, recolectadas de filtros de plantas de energía, generalmente se consideran activas y se emplean, entre otras, como sustituto del cemento en la producción de concreto. Por lo tanto, inyectar carbón activado en una corriente de gases de combustión puede empeorar la calidad de las cenizas volantes y puede comprometer su uso en la producción de concreto, ya que, debido a su alta superficie específica, tienden a absorber los agregados de concreto, como los formadores de huecos de aire., que son esenciales para transmitir las propiedades de congelación al hormigón. Por esta razón, se deben tomar una serie de costosas medidas adicionales para eliminar el carbón activado de las cenizas volantes.

**[0008]** Para la solución de este problema el documento DE 10 2012 012 367 propone el uso de Trass modificado, cuya superficie activa se ha aumentado a un valor según BET de 40 m<sup>2</sup> y anteriormente por medio de tratamiento con ácidos y/o con mezclas de agua y tensiones. Sin embargo, una desventaja reside en que las Trass deben someterse a un tratamiento previo antes de su uso en centrales eléctricas o de combustión, respectivamente.

**[0009]** En vista de que un problema de la presente invención reside en proporcionar un proceso simple y rentable para fluidos de purificación, especialmente los gases de combustión de centrales eléctricas, que es multifuncional y

que no presenta los inconvenientes de los procesos de la técnica anterior. Este problema se resolvió al proporcionar un proceso para purificar fluidos, en el que se utilizan los puzolanes, que muestran una porción de materia de al menos aproximadamente el 5% en peso, liberable bajo las condiciones del proceso prevalecientes.

**[0010]** Los puzolanes son materiales de piedra producidos comúnmente bajo calor, por ejemplo, durante la actividad de un volcán, que consisten esencialmente en alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), piedra caliza, óxido de hierro, compuestos alcalinos y también compuestos de silicio, es decir, dióxido de silicio, por ejemplo, gel de sílice, silicatos, y/o zeolitas. En principio, se hace una distinción entre puzolanes naturales (puzolán) y puzolanes sintéticos, por ejemplo, ladrillos molidos.

**[0011]** Durante los experimentos que conducen a la presente invención, los inventores nombrados encontraron que puzolanes en particular, a pesar de que no presentan una gran superficie, como tal, no muestran una sorprendentemente alta efectividad en la eliminación de sustancias tóxicas de gases y fluidos in situ sin ningún tratamiento previo.

**[0012]** Estos puzolanes propuestos en la presente invención muestran una parte de la materia, es decir, compuestos de silicio-aluminio, por ejemplo dióxido de silicio, gel de sílice, silicatos y/o zeolitas y/o componentes adicionales, tales como compuestos de aluminio, por ejemplo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de al menos aproximadamente el 5% en peso, que se disuelven bajo ciertas condiciones, condiciones que normalmente están presentes durante el proceso de purificación. Tales condiciones son, por ejemplo, un entorno ácido incrementado, temperaturas elevadas y/o humedad incrementada.

**[0013]** Sin desear estar vinculado por ninguna teoría, se contempla actualmente que, en determinadas condiciones ambientales, por ejemplo, un aumento medio ácido y/o elevada temperatura y/o aumento de la humedad, compuestos de silicio presentes en el puzolanes, por ejemplo en forma de gel de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y/o los silicatos ( $\text{SiO}_4$ ) y/o las zeolitas, así como los compuestos de aluminio, como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presente en los se disolverán, es decir, se excavarán en los Puzolanes. Por un lado, el resultado es que la superficie activa de los Puzolanes se incrementará y estará disponible para la adsorción de sustancias presentes en los fluidos a tratar o purificar. Por otro lado, las sustancias disueltas o excavadas, respectivamente de los Puzolanes, es decir, los compuestos de silicio y/o aluminio también parecen participar en la eliminación de las sustancias tóxicas. Además, dado que la mera adición de la capacidad de adsorción de dichos compuestos de silicio-aluminio y la capacidad de adsorción de Trass no produjo los resultados obtenidos con los Puzolanes presentes, se contempla además que los compuestos de silicio-aluminio se disuelven en una forma particular que los hace aptos para el borrado de componentes. Actualmente también se concibe que las áreas/canales internos dentro de los Puzolanes, inicialmente cerrados por los compuestos de silicio-aluminio, se abran una vez que se haya disuelto una cantidad específica, es decir, aproximadamente el 5% en peso del material.

**[0014]** La teoría anterior está apoyada por los resultados de experimentos en los que diferentes Puzolanes, por ejemplo Trass bávaro (área superficial de acuerdo con BET aproximadamente  $22 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y, por ejemplo el Puzzolan Vulkanit 500, disponible comercialmente de la empresa Hauri, Alemania (área de superficie según BET, aproximadamente  $11 \text{ m}^2/\text{g}$ ) se han sometido durante un tiempo determinado a condiciones ambientales ácidas (suspensión de agua, pH 5,0). En consecuencia, se ha encontrado que la suspensión de agua que contiene Vulkanit 500 se convirtió en una masa gelatinosa, lo que indica una presencia de compuestos de silicio presentes en el agua, que a su vez solo pueden haber sido excavados de los Puzolanes. Lo mismo no se pudo observar con Trass bávaro.

**[0015]** Cuando se repitan los experimentos anteriores y se añadan compuestos de mercurio a la suspensión, también podría ser demostrado que la cantidad de mercurio que queda en la solución de agua era sorprendentemente mucho menor en el ensayo Vulkanit 500 en comparación con el ensayo de Trass Bávaro, que indica una aumento significativo de la capacidad de purificación de este tipo de Puzolanes, junto con la disolución de los compuestos de silicio y aluminio.

**[0016]** Los resultados de experimentos adicionales llevados a cabo demostraron que Puzolanes exhibiendo silicio y/o compuestos de aluminio que pueden ser excavados del Puzolanes en una cantidad de al menos aproximadamente 5% en peso, mostraron una capacidad de purificación de fluidos que era sorprendentemente mucho mayor que la observada con Trass Bávaro, aún cuando Trass Bávaro comprende un área de superficie el doble de grande que la observada con materiales de los cuales se excavó menos del 5% en peso de materia.

**[0017]** Además, una comparación de los Puzolanes propuestos para uso en el presente método con Trass Bávaro, de los que no hay compuestos de silicio y de aluminio o pueden disolverse de distancia, tales como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$ , y/o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mostró que incluso la adición de las capacidades de purificación de Trass bávaro y los compuestos de silicio y aluminio enumerados anteriormente no era aproximadamente igual a la capacidad o capacidad de purificación, respectivamente, de los Puzolanes propuestos para uso en el presente método.

**[0018]** Por lo tanto, en su sentido más amplio la presente invención se refiere al uso de Puzolanes, que contienen una cantidad/porción de compuestos de silicio y/o compuestos de aluminio de al menos 5% en peso, que se disolvieron en determinadas condiciones ambientales, tales como un ambiente ácido incrementado y/o temperaturas

elevadas y/o humedad aumentada en un método para purificar fluidos, por ejemplo, gases de combustión emitidos por centrales eléctricas, o líquidos, como agua o etanol, método que comprende la etapa de contacto con los Puzolanes anteriores con el fluido a purificar en condiciones, permitiendo la excavación de los compuestos de silicio y/o aluminio de los Puzolanes.

**[0019]** Los Puzolanes propuestos para su uso en la presente invención pueden ser cualquier Puzolán natural o sintético con la condición de que al menos aproximadamente 5% en peso de materia, es decir, silicio y/o compuestos de aluminio se pueden disolver lejos de los Puzolanes. Preferiblemente, al menos aproximadamente el 7% en peso de la materia se puede disolver lejos de los Puzolanes, o al menos aproximadamente el 10% en peso, más preferiblemente al menos el 15% en peso, incluso más preferido al menos aproximadamente el 20%, incluso más preferido al menos aproximadamente el 25% en peso o el 30% en peso o aún más preferido, al menos aproximadamente el 35% en peso o el 40% en peso, basado en el peso del Puzolán a partir del cual se extrae la materia.

**[0020]** Tal como se define en el presente documento el término "materia que se disuelve de distancia" o "excavado" o "liberado de" los Puzolanes comprende compuestos de silicona y/o compuestos de aluminio, tales como gel de sílice, silicatos o zeolitas, o alúmina, tales como por ejemplo,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$  y/o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**[0021]** Tal como se define en el presente documento, los términos "los Puzolanes propuestos para uso en la presente invención/método" o "los Puzolanes usados en la invención" definirán piedra Puzolán, en donde al menos aproximadamente 5% en peso de material de piedra puede ser excavado de acuerdo con el siguiente proceso: un volumen dado de un material de piedra molida (Puzolán, valor de Blaine de aproximadamente  $2.500 \text{ cm}^2/\text{g}$  o más) para ser examinado se pesa y luego se suspende en 4 veces el volumen de agua, cuyo pH se había ajustado a 5,0 por adición de ácido clorhídrico. La suspensión se agita durante 3 horas a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Posteriormente, el material de piedra se separa del líquido y/o jalea formada, respectivamente, y se transfiere a un horno, donde se seca durante 3 horas a  $150^\circ\text{C}$  a presión reducida. El material de piedra así secado se pesa y el peso se compara con el peso inicial. Si la diferencia de peso es mayor que aproximadamente el 5% en peso, el Puzolán examinado se considera adecuado para su uso en la presente invención.

**[0022]** Tal como se define en el presente documento el término "condiciones ácidas del medio ambiente" o "aumento de la condición ácida" designarán un valor de pH del medio ambiente de alrededor de al menos aproximadamente 6,5 o menos, preferiblemente de aproximadamente 6,0 o menos, más preferiblemente aproximadamente 5,5 o menos, más preferiblemente aproximadamente 5 o menos, o aproximadamente 4,5 o aproximadamente 4,0 o aproximadamente 3,5, o aproximadamente 3,0, o aproximadamente 2,5 o aproximadamente 2,0 o incluso 1,5 o aproximadamente 1,0 o aproximadamente 0,5.

**[0023]** Tal como se define en el presente documento el término "temperatura ambiente" o "temperatura del entorno" designarán una temperatura en el intervalo de aproximadamente  $18^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $25^\circ\text{C}$ , preferiblemente de aproximadamente  $20^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $25^\circ\text{C}$ , más preferiblemente  $21^\circ\text{C}$  o  $22^\circ\text{C}$  o  $23^\circ\text{C}$  o  $24^\circ\text{C}$  o  $25^\circ\text{C}$ . Como se define aquí, el término "temperatura elevada" designará una temperatura de aproximadamente  $25^\circ\text{C}$  o superior, es decir, una temperatura en el rango de aproximadamente  $25^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $900^\circ\text{C}$ , o de aproximadamente  $25^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $800^\circ\text{C}$  o de aproximadamente  $25^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $700^\circ\text{C}$ , o de aproximadamente  $25^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $600^\circ\text{C}$ , preferiblemente de aproximadamente  $30^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $500^\circ\text{C}$ , o de aproximadamente  $30^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $400^\circ\text{C}$ , o de aproximadamente  $30^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $300^\circ\text{C}$ , de aproximadamente  $30^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $200^\circ\text{C}$ , o de aproximadamente  $35^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $150^\circ\text{C}$ , en donde cada temperatura individual se mencionará explícitamente en los intervalos enumerados anteriormente, es decir,  $36^\circ\text{C}$ ,  $37^\circ\text{C}$ ,  $38^\circ\text{C}$ ,  $39^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$ , etc., es decir,  $50^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$ ,  $90^\circ\text{C}$ , etc.

**[0024]** Tal como se define en el presente documento los términos "contenido de agua ambiental" o "humedad ambiental" designarán un contenido particular de agua en el fluido a tratar, ya sea en forma de gas o en un estado líquido. El contenido debe estar en un rango de aproximadamente 5% a 100%, aproximadamente 10% a 100%, preferiblemente de aproximadamente 15% a 100%, más preferiblemente de aproximadamente 20% a 100%, aún más preferido de aproximadamente 30% a 100% o de aproximadamente 35% a 100%, o de aproximadamente 40% a 100%, o de aproximadamente 45% a 100%, o de aproximadamente 50% a 100%, o de aproximadamente 55% a 100%, o de aproximadamente 60% a 100%, o de aproximadamente 65% a 100%, o de aproximadamente 70% a 100%, o de aproximadamente 75% a 100%, o de aproximadamente 80% a 100%, o de aproximadamente 85% a 100%, o de aproximadamente el 90% al 100%, o de aproximadamente el 95% al 100%.

**[0025]** Tal como se define en el presente documento el término "fluido" o "fluido acuoso" designará un líquido o un gas, que contiene un contenido de agua de al menos aproximadamente 5%, tal como se define anteriormente bajo "contenido de agua del medio ambiente".

**[0026]** Como se define aquí, todas las cantidades indicadas como "%" se refieren a "% en peso", a menos que se indique lo contrario.

**[0027]** Como se define aquí, los términos "gases de escape" y "gases de combustión" se usan indistintamente en esta descripción y designarán los gases producidos y emitidos por la quema de combustibles fósiles como tales o cuando se quema adicionalmente material de desecho.

**[0028]** Tal como se define en el presente documento el término "toxinas", "sustancias tóxicas" y "contaminantes" se utilizan indistintamente y designarán cualquier compuesto o sustancia que no se quiere que se contenga en el fluido a tratar. El estado de no ser deseado generalmente depende del uso previsto del fluido después del tratamiento. Una lista no limitante de sustancias no deseadas comprende mercurio, metales pesados, óxido nítrico, dioxinas, furanos clorados, hidrocarburos clorados, hidrocarburos aromáticos, monóxido de carbono, ácido clorhídrico, dióxido de azufre, hidruro de azufre, bacterias, hongos, residuos biológicos o cualquier combinación de los mismos.

**[0029]** Tal como se define en el presente documento los términos "adsorción" y "deposición" se usan indistintamente en esta descripción y designarán que los compuestos particulares se unen a la superficie de los presentes Puzolanes.

**[0030]** Según la invención, los Puzolanes propuesto para su uso en la presente invención comprenden una porción o una cantidad de silicio y/o compuestos de aluminio de al menos 5% en peso, que se disuelven de distancia, es decir, excavados de los Puzolanes en las condiciones presentes durante o aplicadas en, respectivamente, el proceso de purificación, de modo que la mezcla efectiva de los Puzolanes con un área de superficie aumentada y los compuestos de silicona/aluminio excavados en ellos se formen in situ, durante el proceso de purificación en sí.

**[0031]** Según una realización, los Puzolanes propuestos para su uso en la presente invención pueden ponerse en contacto con fluidos en condiciones ambientales ácidas o bajo condiciones ambientales neutros a temperatura ambiente y/o a temperaturas elevadas.

**[0032]** Como un ejemplo, fluido gaseoso a tratar puede ser guiado sobre o a través de los Puzolanes propuestos para su uso en la presente invención, cuyos Puzolanes se pueden proporcionar en un lecho o en un recipiente. Según una realización, los Puzolanes propuestos para su uso en la presente invención también pueden introducirse directamente en los gases de escape de las centrales eléctricas, por ejemplo, inyectando material de piedra molida en la corriente de gas. Como es bien conocido en la técnica, los gases de escape comprenden inherentemente un contenido elevado de ácido.

**[0033]** De acuerdo con otra realización, los líquidos pueden ponerse en contacto con los Puzolanes propuestos para su uso en la presente invención a temperatura ambiente o temperaturas elevadas, por ejemplo en un intervalo de aproximadamente 50°C a aproximadamente 90°C, o de aproximadamente 60°C a aproximadamente 90°C, cuyos líquidos pueden ser inherentemente ácidos, pueden hacerse ácidos por medio de un ácido adecuado, tal como HCl o pueden exhibir un pH neutro. El líquido puede guiarse a través de un lecho o un contenedor que contiene los Puzolanes propuestos para su uso en la presente invención, o el líquido puede proporcionarse en un contenedor y ponerse en contacto con los Puzolanes, por ejemplo, bajo agitación durante un período de tiempo determinado.

**[0034]** Dependiendo de la necesidad y las condiciones ambientales, así como también de la porción de los compuestos de silicona/aluminio que se pueden extraer de los Puzolanes. Se pueden usar compuestos adicionales que se sabe que absorben o adsorben componentes tóxicos de los fluidos a tratar, especialmente compuestos de silicio, como por ejemplo, gel de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), silicatos ( $\text{SiO}_4$ ) y/o zeolitas, o arcilla ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) u otros compuestos bien conocidos por los expertos.

**[0035]** La persona experta puede determinar por medio de experimentos sencillos y sin ninguna carga, si o no un Puzolán particular se considera un Puzolán adecuado para su uso en la presente invención, es decir, adecuado para la purificación de fluidos, por ejemplo gases de combustión y/o si se utilizarán componentes auxiliares adicionales para lograr un efecto específico deseado. Como se describió anteriormente, los Puzolanes adecuados para su uso en la presente invención se pueden determinar suspendiendo una cantidad/volumen dados de un Puzolán para examinar en agua y efectuando un contacto del agua con el Puzolán durante un período de tiempo dado y bajo condiciones que permitan una disolución, o excavación, respectivamente, de los compuestos de silicio/aluminio contenidos en el mismo. Tales condiciones adecuadas para permitir la excavación pueden ser ajustar el pH del agua a neutral, por ejemplo, a un pH de 7,5 o 7,0, o ácido, por ejemplo a un pH de aproximadamente 6,5 o aproximadamente 6,0 o también aproximadamente 5,5 o aproximadamente 5,0 o aproximadamente 4,5 o aproximadamente 4 o menos y en contacto con los Puzolanes con el agua, por ejemplo, bajo agitación a temperatura ambiente y/o temperaturas elevadas durante un período de tiempo dado, en el que el material de piedra se separa del líquido/gelatina formado, el material se seca y se determina el peso y se compara con el peso inicial del material utilizado.

**[0036]** Se ha encontrado también que la disposición de la disolución de compuestos de silicio/aluminio de los Puzolanes, y así su eficacia inherente para eliminar rápidamente los componentes tóxicos de los fluidos a tratar, también está sujeta al tamaño de grano, que normalmente se indica como el llamado "valor Blaine".

**[0037]** Durante los Experimentos que llevaron a la presente invención, se ha encontrado además que los Puzolanes

que exhiben "valores Blaine" de aproximadamente 2.500 cm<sup>2</sup>/g o más liberan compuestos de silicio/-aluminio, si están presentes en una forma liberable, en una buena velocidad y, por lo tanto, muestran una buena efectividad durante el proceso de purificación dentro de un período de tiempo razonable. Esto puede explicarse teóricamente porque un tamaño de grano pequeño proporciona principalmente un área de superficie exterior mayor desde la cual, bajo las condiciones ambientales (ambiente ácido, temperatura, humedad), los compuestos de silicio/-aluminio pueden excavar generalmente en cantidades más altas y más rápidamente, por lo tanto también formando la mezcla de Puzolán con mayor área de superficie (interior) más compuestos de silicio/-aluminio más rápidamente, en comparación con el material que exhibe un área de superficie externa más pequeña. El experto en la materia apreciará que los materiales que tienen un valor de Blaine inferior a 2.500 cm<sup>2</sup>/g pueden usarse también con la condición de que el período de tiempo para el contacto con el fluido deba extenderse para lograr buenos resultados de purificación.

**[0038]** En general, el valor Blaine de los Puzolanes propuestos para uso en la presente invención es 2,500 cm<sup>2</sup>/g o más, preferiblemente 5.000 cm<sup>2</sup>/g o más, más preferiblemente de aproximadamente 7,500 cm<sup>2</sup>/g o más, incluso los más preferidos son unos 9.000 cm<sup>2</sup>/g o más, y los más preferidos son unos 11.000 cm<sup>2</sup>/g o más, como unos 14.000 cm<sup>2</sup>/g o 17.000 cm<sup>2</sup>/g o más.

**[0039]** También es evidente para una persona de experiencia media que el tamaño de grano de los Puzolanes propuestos para uso en la presente invención puede ajustarse convenientemente por molienda adecuada, proporcionando así un tamaño de grano deseado dependiendo de los Puzolanes utilizados y la aplicación prevista. Por ejemplo, en el caso de utilizar Puzolanes que contengan una alta cantidad de compuestos de silicio/-aluminio, que puedan disolverse, se puede elegir un pequeño valor Blaine, mientras se obtienen buenos resultados, mientras que al elegir Puzolanes con un menor grado de compuestos de silicio/-aluminio a disolver un valor Blaine más alto puede desearse para obtener los resultados en un período de tiempo deseado.

**[0040]** Los presentes Puzolanes propuestos para uso en la presente invención son especialmente útiles en la purificación de gases de combustión de centrales eléctricas, que son, por ejemplo con carbón. Son excelentes adsorbentes, ya que en las condiciones que prevalecen en los gases de combustión, es decir, temperaturas elevadas, cierto grado de humedad y un ambiente ácido, los compuestos de silicio/-aluminio se excavan in situ, de modo que ambos Puzolanes de los cuales los compuestos de silicio/-aluminio se habían disuelto y ahora muestran una mayor superficie activa (interna) para la adsorción, y los compuestos se disuelven, es decir, los compuestos de silicio/-aluminio también participan en el proceso de purificación in situ.

**[0041]** Como consecuencia, los Puzolanes propuestos para su uso en la presente invención se pueden utilizar sin tratamiento previo.

**[0042]** Ejemplos no exclusivos para Puzolanes propuestos para uso en la presente invención son, por ejemplo Vulkanit 500, Zeomin SP90 und Zeomin SP100, todos disponibles comercialmente de la empresa Fa. Hauri (Bötzingen, Alemania).

**[0043]** Al ser los Puzolanes materiales de piedra y por lo tanto no inflamables que pueden ser cargados directamente en la cámara de combustión o en los gases de escape, poco después de la cámara de combustión a fin de eliminar los materiales tóxicos de los gases de escape.

**[0044]** Los Puzolanes propuestos para su uso en la presente invención se pueden usar directamente y solos, lo que tiene la ventaja de menores costes en comparación con el carbón activado o Trass activado, especialmente cuando los gases de combustión de centrales eléctricas son para purificación. Sin embargo, dependiendo de la necesidad, los Puzolanes propuestos para su uso en la presente invención también pueden usarse junto con otros agentes conocidos, tales como el carbón activado, el coque y/o las cenizas volantes.

**[0045]** Otra ventaja de los Puzolanes propuestos para uso en la presente invención reside en que son capaces de recoger componentes ácidos presentes en los fluidos a ser purificados, ya que dichos componentes ácidos provocan una liberación de los compuestos silicio/-aluminio y son captados al menos en parte. Esto es de gran importancia, especialmente en las centrales eléctricas que funcionan con combustibles fósiles o cuando se queman materiales de desecho, que requieren un sistema complejo para atrapar los compuestos ácidos presentes en los gases de escape/combustión.

**[0046]** Si se desea y es apropiado los Puzolanes propuestos para su uso en la presente invención también se pueden mezclar con agentes básicos, tales como por ejemplo hidróxido de calcio, carbonato de calcio, cal viva, dolomita, carbonato de sodio y/o bicarbonato de sodio, lo que permite un mejor barrido de componentes ácidos presentes en los fluidos a tratar.

**[0047]** Según una realización preferida, los Puzolanes propuestos para su uso en la presente invención se utilizan junto con las variantes de carbono y tiza, tales como por ejemplo en mezcla con carbonato de calcio, hidróxido de calcio, carbono y/o coque activado.

**[0048]** De acuerdo con otra realización, la presente invención también se refiere al uso de los presentes Puzolánes junto con azufre o como un portador para los adyuvantes/aditivos adicionales, tales como por ejemplo, sulfuros, polisulfuros, tionatos y politionatos (por ejemplo  $-O_3S-S_n-SO_3^-$ ), tetrasulfuro de sodio o azufre elemental, componentes que ayudan a eliminar el mercurio de los fluidos. Alternativamente, o además, se pueden incorporar agentes catalíticos en el área superficial de los Puzolánes presentes, tales como vanadio, wolframio, titanio, paladio, rodio, platino, metal Auer, níquel Raney, dióxido de manganeso, pentóxido de vanadio, Samario (III)-óxido o Hopcalita.

**[0049]** Estos compuestos se pueden depositar sobre la superficie de los presentes Puzolánes de acuerdo con métodos convencionales, por ejemplo impregnación, preferiblemente impregnando con sales solubles, por ejemplo, nitrato de cobre. Por consiguiente, los presentes Puzolánes pueden usarse para una purificación por adsorción de los fluidos y al mismo tiempo para ayudar en una purificación catalítica, por ejemplo, en una reducción de SCR de óxidos de nitrógeno en los gases de combustión de los hornos de cemento o en la oxidación de materia orgánica y/o hidrocarburos clorados y/o monóxido de carbono. De acuerdo con otra realización preferida, los presentes Puzolánes pueden usarse junto con el azufre elemental que puede estar presente en la mezcla o pueden estar recubiertos por inmersión en caliente, o sinterizarse o pegarse opcionalmente con vidrio soluble sobre los Puzolánes presentes, para lograr esencialmente Eliminación completa de mercurio. Sin querer limitarse a ninguna teoría, actualmente se contempla que también los compuestos de silicio/-aluminio excavados de los Puzolánes contribuyen al efecto observado, ya que permiten una distribución fina del azufre en un portador.

**[0050]** Otra ventaja de los presentes Puzolánes reside en su alta capacidad de adsorción para el mercurio, si bien no es inflamable como por ejemplo carbón activado. Tal como se describió anteriormente, los presentes Puzolánes pueden introducirse directamente en una cámara de combustión o en cualquier etapa posterior a la misma en los gases de escape/combustión y pueden ponerse en uso sin problemas a temperaturas de hasta aproximadamente 800°C, temperaturas que no se altere la estructura física de los Puzolánes. Con vistas a la adsorción de sustancias tóxicas, podría ser apropiada una introducción en una ubicación más abajo de la corriente de gases de escape, cuyo gas de escape aún tenga una temperatura de 300°C o más o aproximadamente 200°C o más. Dado que es una piedra que tiene un tamaño de grano deseado, los Puzolánes actuales se llevarán junto con el gas de escape y pueden reaccionar con el gas hasta que se recojan en una red convencional o filtros eléctricos utilizados en la planta, donde el gas que fluye sobre el material puede reaccionar con el mismo hasta su retirada.

**[0051]** Otra ventaja reside en que Puzolánes son en general resistentes a la abrasión y no tienden a crear polvo fino. Dado que los Puzolánes se pueden moler de acuerdo con cualquier proceso convencional a un tamaño de grano o distribución de tamaño de grano deseado, se pueden usar directamente en un método de corriente de aire como reemplazo del carbón activado en las centrales eléctricas. Se pueden inyectar de manera convencional en la corriente de gases de escape y girarse junto con ella, y los sólidos se recolectan en un filtro dispuesto aguas abajo. Alternativamente, los presentes Puzolánes también pueden ponerse en uso en un lecho empacado, es decir, en forma de un polvo y/o de gránulos y/o pegados en un soporte sin reducir la superficie accesible para el fluido a tratar.

**[0052]** Otra ventaja de los presentes Puzolánes en comparación con el carbón activado se puede ver en que exhiben una capacidad de absorción de agua, lo que permite que el proceso de purificación que se ejecute cerca del punto de rocío, sin que el filtro se convierta en cementado, cuya cementación se podría producir durante el uso del carbón activado en estas condiciones. Además, los presentes Puzolánes no deterioran las propiedades de las cenizas volantes que se utilizarán para la producción de concreto.

**[0053]** Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar la misma:

### **Ejemplos**

#### **Ejemplo 1:**

#### **Uso del Puzolán Vulkanit 500 natural para purificar gases de escape**

**[0054]** 27 1 de un gas que presenta la siguiente composición predeterminada

|                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| - Nitrógeno                   | 90 Vol.-% |
| - Oxígeno                     | 10 Vol.-% |
| - HCl                         | 18,1 mg/l |
| - Humedad                     | 0,15 g/l  |
| - Hg (als HgCl <sub>2</sub> ) | 4,428 g   |

ha sido guiado a una velocidad de aprox. 2,2 l/min a 170°C a través de un tubo que contiene 150 mg de un Puzolán natural (Vulkanit 500, Hauri, Alemania; superficie activa según BET aproximadamente 11; valor Blaine aproximadamente 14.000). En el gas recolectado después del tubo, se pudieron encontrar 0,931 g de mercurio, lo que corresponde a una adsorción de mercurio de aproximadamente el 78,9%.

## **Ejemplo 2:**

### **Ensayos comparativos**

5 **[0055]** El experimento del Ejemplo 1 se repitió bajo las mismas condiciones que antes con la condición de usar el siguientes materiales:

- 10 A) 150 mg de Vulkanit 500 y 150 mg de tiza;  
B) 150 mg de tiza;  
C) 150 mg de Trass bávaras (superficie según BET '22 m<sup>2</sup>/g); D) 150 mg de SiO<sub>2</sub>  
D) 150 mg de Na<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>  
E) 150 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

15 **[0056]** Los siguientes resultados para la adsorción de mercurio del material respectivo se pueden determinar:

- 20 A) 83,2%  
B) 4,7%  
C) 12%  
D) 10,6%  
E) 8,4%  
F) 26,4%

25 **[0057]** De esto se deduce que la deposición de mercurio del Puzolán utilizado en el Ejemplo 1 se puede aumentar aproximadamente aditivamente utilizando tiza en la mezcla. Por otro lado, Trass bávaro que exhibe una superficie activa casi el doble que Vulkanit 500 solo produjo una deposición de mercurio de aproximadamente el 12%. Además, las sustancias, que pueden disolverse fuera del Puzolán (compuestos de silicio/-aluminio) no dieron resultados, que podrían, por medio de la adición, ser iguales a los resultados que se pueden obtener con Vulkanit 500 solo.

## **Ejemplo 3:**

### **Uso del Puzolán natural Vulkanit 500 en mezcla con azufre**

35 **[0058]** 27 1 de un gas que exhibe la siguiente composición predeterminada:

- 40 - Nitrógeno 90 Vol.-%  
- Oxígeno 10 Vol.-%  
- HCl 18,1 mg/l  
- Humedad 0,15 g/l  
- Hg (als HgCl<sub>2</sub>) 4,428 g

45 fueron guiados a 170°C a través de un tubo que contiene 150 mg de una mezcla que consiste en 125 mg de Vulkanit 500 y 25 mg de azufre sublimado (corresponde a una relación de 5:1). Se pudieron encontrar 0,079 g de mercurio en el gas después de haber pasado el tubo, lo que corresponde a una deposición de mercurio de aproximadamente 98,21%.

## **Ejemplo 4:**

### **Uso del Puzolán natural Vulkanit 500 en mezcla con azufre y tiza**

50 **[0059]** 27 1 de un gas que exhibe la siguiente composición predeterminada:

- 55 - Nitrógeno 90 vol.-%  
- Oxígeno 10 vol.-%  
- HCl 18,1 mg/l  
- Humedad 0,15 g/l  
- Hg (als HgCl<sub>2</sub>) 4,428 g

60 fueron guiados a 170°C a través de un tubo que contiene 150 mg de una mezcla que consiste en 125 mg de Vulkanit 500 y 25 mg de azufre sublimado (corresponde a una proporción de 5:1) y 150 mg de Chalk (Marker Zement, Harburg, Alemania). En el gas que haya pasado el tubo, solo se pudieron encontrar 0,001 g de mercurio, que corresponden a una deposición de mercurio de aproximadamente el 99,98%.

## **Ejemplo 5:**

### **Uso del Puzolán natural SP 90**



**[0060]** 27 1 de un gas que exhibe la siguiente composición predeterminada:

|   |                               |           |
|---|-------------------------------|-----------|
| 5 | - Nitrógeno                   | 90 vol.-% |
|   | - Oxígeno                     | 10 vol.-% |
|   | - HCl                         | 18,1 mg/l |
|   | - Humedad                     | 0,15 g/l  |
|   | - Hg (als HgCl <sub>2</sub> ) | 4,428 g   |

10 fueron guiados a 170°C a través de un tubo que contenía 150 mg de una mezcla compuesta por 150 mg SP 90 (Hauri, Alemania, valor de Blaine de aproximadamente 9.000) (corresponde a una relación de 5:1). En el gas que ha pasado el tubo, el mercurio se puede encontrar en una cantidad de 1,204 g, que corresponde a una deposición de mercurio de aproximadamente 72,8%.

#### 15 **Ejemplo 6:**

##### **Uso del Puzolán natural SP 90 en mezcla con azufre**

**[0061]** 27 1 de un gas que presenta la siguiente composición pre-determinada:

|    |                               |           |
|----|-------------------------------|-----------|
| 20 | - Nitrógeno                   | 90 vol.-% |
|    | - Oxígeno                     | 10 vol.-% |
|    | - HCl                         | 18,1 mg/l |
|    | - Humedad                     | 0,15 g/l  |
| 25 | - Hg (als HgCl <sub>2</sub> ) | 4,428 g   |

fueron guiados a 170°C a través de un tubo que contenía 150 mg de una mezcla compuesta por 125 mg SP 90 (Hauri, Alemania, valor de Blaine (aproximadamente 9000) y 25 mg de azufre sublimado (corresponde a una relación de 5:1). En el gas que ha pasado por el tubo, se pudo encontrar mercurio en una cantidad de 0,191 g, que corresponde a una deposición de mercurio de aproximadamente el 95,69%.

#### **Ejemplo 7:**

##### **Uso del Puzolán natural Vulkanit 500 en la purificación de agua.**

35 **[0062]** Diferentes ensayos comparativos se prepararon mediante la transferencia de Vulkanit V500 en matraces graduados hasta un nivel de llenado de 200 ml y ajustar el volumen a 1 litro con agua, que presenta un pH de 7,5 (ensayos: (A1, A2, A3, A4, A5, A6) y 6,0 (ensayos: B1, B2, B3, B4) y pH 3,0 (ensayos: C1, C2, C3, C4) (pH ajustado con IN HCl). Los volúmenes se transfirieron en matraces de agitación y los volúmenes se han tratado de la siguiente manera:

- (A1) agitar a 25°C durante 1 hora;
- (A2) agitar a 90°C durante 1 hora a reflujo
- (A3) agitar a 25°C durante 6 horas
- 45 (A4) agitar a 90°C durante 6 horas a reflujo
- (A5) agitar a 25°C durante 24 horas
- (A6) agitar a 90°C durante 24 horas a reflujo
- (B1) agitar a 25°C durante 1 hora
- (B2) agitar a 90°C durante 1 hora a reflujo
- 50 (B3) agitar a 25°C durante 6 horas
- (B4) agitar a 90°C durante 6 horas a reflujo
- (C1) agitar a 25°C durante 1 hora
- (C2) agitar a 90°C durante 1 hora a reflujo
- (C3) agitar a 25°C durante 6 horas
- 55 (C4) agitar a 90°C durante 6 horas a reflujo

**[0063]** En los ensayos de A1 - A6, B1 - B4 y C1 - C4 se determinó la cantidad de material disuelto de distancia. Se han logrado los siguientes resultados:

- 60 (A1) 0,4%
- (A2) 1,8%
- (A3) 1,3%
- (A4) 4,7%
- (A5) 3,4%
- 65 (A6) 5,9%
- (B1) 6,7%

(B2) 9,4%  
(B3) 13,6%  
(B4) 27,8%  
(C1) 17,4%  
(C2) 24,6%  
(C3) 31,2%  
(C4) 36,3%

5

10 **[0064]** Podría ser determinado adicionalmente (resultados no mostrados) que a una temperatura dada una prolongación del período de tiempo de tratamiento y/o una reducción del valor de pH se reflejó en un aumento de la excavación de material hasta un cierto nivel superior.

15 **[0065]** Los ensayos anteriores se repitieron como se describe con la condición de que la solución contendría 2g HgCl<sub>2</sub>. La cantidad de mercurio que queda en el agua después de que se haya determinado el tratamiento respectivo y se hayan obtenido los siguientes resultados (indicado en "g" determinado en solución y porcentaje vinculado a Puzolánes).

|    |      |        |         |
|----|------|--------|---------|
| 20 | (A1) | 1,99 g | (0,5%)  |
|    | (A2) | 1,96 g | (2,0%)  |
|    | (A3) | 1,97 g | (1,5%)  |
|    | (A4) | 1,81 g | (9,50%) |
|    | (A5) | 1,87 g | (6,5%)  |
| 25 | (A6) | 1,26 g | (37,0%) |

|    |      |        |         |
|----|------|--------|---------|
|    | (B1) | 1,15 g | (42,5%) |
|    | (B2) | 0,99 g | (50,5%) |
| 30 | (B3) | 0,88 g | (56,0%) |
|    | (B4) | 0,58 g | (71,0%) |

|    |      |        |         |
|----|------|--------|---------|
|    | (C1) | 0,78 g | (61,0%) |
|    | (C2) | 0,61 g | (69,5%) |
| 35 | (C3) | 0,46 g | (77,0%) |
|    | (C4) | 0,38 g | (81,0%) |

40 **[0066]** Como puede verse por los resultados anteriores, los Puzolánes muestran un sorprendente aumento de la capacidad de adsorción cuando aproximadamente 5% en peso o más de los compuestos de aluminio-/silicio han sido disueltos del material. En teoría, esto puede explicarse en parte porque al eliminar una cantidad de materia liberable, el área de la superficie interna hasta ahora cerrada y oculta se hace ahora accesible para la adsorción.

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la purificación de fluidos que comprende el paso:  
poner en contacto Puzolánes que contienen compuestos de silicio/-aluminio que se disuelven en una cantidad de al  
5 menos 5% en peso en las condiciones prevalecientes durante la purificación, con el fluido a purificar en condiciones  
que permiten una excavación de los compuestos de silicio/-aluminio de los Puzolánes, de modo que la mezcla  
efectiva que contiene los Puzolánes con un área de superficie aumentada y los compuestos de silicio/-aluminio  
excavados allí se formen in situ durante el proceso de purificación en sí.
- 10 2. Uso de Puzolánes que comprenden compuestos de silicio/-aluminio, que se disuelven en las condiciones  
aplicadas en el proceso de purificación en una cantidad de al menos 5% en peso, para purificar líquidos y/o eliminar  
contaminantes de los líquidos, en donde la mezcla efectiva que contienen los Puzolánes con un área de superficie  
aumentada y los compuestos de silicio/-aluminio excavados a partir de ellos se forman in situ durante el proceso de  
purificación en sí.
- 15 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o el uso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que los Puzolánes  
exhiben un valor de Blaine de al menos aproximadamente 2.500 cm<sup>2</sup>/g.
- 20 4. El proceso o el uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los Puzolánes se  
usan en mezcla con compuestos de silicio seleccionados del grupo que consiste en gel de sílice, silicatos y/o  
zeolitas, y/o compuestos de aluminio.
- 25 5. El proceso o el uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los Puzolánes se  
usan en mezcla con azufre elemental.
- 30 6. El proceso o el uso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el azufre se impregna o se sinteriza sobre los  
Puzolánes.
- 35 7. El proceso o el uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los Puzolánes se  
mezclan y/o impregnan con un componente seleccionado del grupo que comprende sulfuros, polisulfuros, tionatos y  
politionatos, tetrasulfuros de sodio y/o sustancias catalíticamente activas o cualquiera combinación de los mismos, o  
que se carga con un componente seleccionado del grupo que comprende azufre elemental, vaso de agua o  
cualquier combinación de los mismos o que se mezcla con Trass activado.
- 40 8. El proceso o el uso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que las sustancias catalíticamente activas  
comprenden vanadio, wolframio, titanio, paladio, rodio, platino, auer metal, níquel Raney, óxido de manganeso,  
pentóxido de vanadio, óxido de samario (III) y/o Hopcalita o cualquier combinación de los mismos.
- 45 9. El proceso o el uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los Puzolánes se  
mezclan con coque, carbón activado y/o componentes alcalinos o cualquier combinación de los mismos.
- 50 10. El proceso o el uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para la purificación de gases  
de escape.
- 55 11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la purificación comprende  
la eliminación de contaminantes del fluido seleccionado de mercurio, metales pesados, óxido nítrico, dioxinas,  
furanos clorados, hidrocarburos clorados, hidrocarburos aromáticos, monóxido de carbono, ácido clorhídrico, azufre  
dióxido, hidruro de azufre, bacterias, hongos, residuos biológicos o cualquier combinación de los mismos.
- 60 12. El uso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el contaminante comprende sustancias seleccionadas de  
mercurio, metales pesados, óxido nítrico, dioxina, furanos clorados, hidrocarburos clorados, hidrocarburos  
aromáticos, monóxido de carbono, ácido clorhídrico, azufre, hidruro de azufre, bacterias, hongos, especies de  
animales y otros.

55

60

65