

70 075

Case 3723

PATENTE No. 92 436

"Processo de separação de dioxinas de gases"

para que

BOLIDEN CONTECH AB, pretende obter privilégio de invenção em Portugal.

R E S U M O

O presente invento refere-se ao processo de extracção de dioxinas e contaminantes orgânicos altamente tóxicos semelhantes de um gás. O invento é caracterizado por se pôr o gás em contacto com um aerossol líquido durante um período de tempo predeterminado, e por se carregarem electricamente as partículas presentes no aerossol, tanto as partículas sólidas como as líquidas, e por subsequentemente se separarem as partículas do gás, preferencialmente com a ajuda de um precipitador electrostático húmido.

MEMÓRIA DESCRITIVA

O presente invento refere-se a um processo para separar dioxinas e compostos orgânicos altamente tóxicos, semelhantes, de gases. O invento refere-se particularmente a gases que são libertados para a atmosfera em grandes quantidades, particularmente a partir de alguns incineradores e processos industriais como aqueles em que são tratados materiais contendo cloro, por exemplo incineradores de desperdícios e certas indústrias metalúrgicas e químicas.

As dioxinas fazem parte dos compostos orgânicos altamente tóxicos cuja notícia tem sido progressivamente divulgada pelas autoridades relacionadas ao meio ambiente, e cujos valores limite, antes da emissão têm sido, consequentemente, baixados continuamente, acompanhados pelo desenvolvimento de métodos de análise progressivamente mais sofisticados. Um dos tipos de dioxinas mais comuns é o policlorodibenzo-p-dioxina que é normalmente referido pela abreviação PCDD. Normalmente, as quantidades de dioxina são convertidas em tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD e estas dadas em equivalentes - TCDD (equ. - TCDD). Os furanos também fazem parte do grupo de compostos altamente tóxicos relevantes num contexto semelhante. Um composto furano importante é o tetraclorodibenzo-furano (TCDF).

Uma fonte significativa de produção e emissão de dioxinas e furanos é a incineração de lixo e de outros desperdícios municipais. O risco da produção e libertação de substâncias extremamente tóxicas desta natureza, tem, em muitos países, restringido a construção de novos incineradores de desperdícios, e tornado mesmo impossível a construção de tais instalações, e há, consequentemente, necessidade urgente de um processo de incineração de desperdícios que seja mais seguro e mais atractivo sob o aspecto de cuidados e protecção ambientais.

Têm sido feitos certos avanços no que respeita a uma escolha óptima da temperatura de incineração e da temperatura do gás de combustão, para minimizar a formação e libertação dessas substâncias tóxicas. A WO88/00672 descreve um processo no qual é feita uma tentativa para evitar a formação de dioxina, por adição de carbonato de sódio com o fim de remover o HCl e/ou o Cl₂ do gás. Foi também

estabelecido que os desperdícios que têm um elevado teor em humidade podem, em certos casos, originar a formação de grandes quantidades de dioxinas e furanos.

Também se tem verificado ser possível reduzir essencialmente a libertação de dioxinas e furanos, por incorporação de uma câmara pós-combustor em certas instalações de incineração de desperdícios. Sistemas nos quais o pós-combustor é seguido por um purificador de gases de cal seco-húmido e um precipitador electrostático húmido foram descritos na literatura ("Waste Management & Research" 5(3) 1987 pp.414-416). Esta publicação descreve uma experiência, levada a cabo na prática, na qual os desperdícios são queimados com o fim de se obter o maior grau de pureza possível no que respeita às substâncias tóxicas TCDD e TCDF. Esta experiência envolveu a secagem por aspersão de uma lama de cal com o auxílio dos gases de fumo produzidos pelo processo de incineração, após o que se formaram partículas de cal sólida no gás. A intenção desta experiência era a de absorver as dioxinas e contaminantes tóxicos semelhantes nas recém-formadas partículas de cal finas, que foram então separadas no precipitador electrostático húmido a jusante. O sistema precipitador electrostático húmido-purificador de gases de cal resultou numa redução das quantidades de TCDD emitidas da câmara pós-combustor, atingindo esta redução menos de 50%, apesar de 98% das partículas serem capturadas no precipitador electrostático húmido. Um processo semelhante é descrito na EP-A-0208490, se bem que neste caso a lama contenha partículas de carbono-activado. Isto mostra que os baixos valores limite impostos hoje à emissão ou formação de tais substâncias tóxicas não podem ser conseguidas, nem mesmo com as modernas e avançadas instalações de destruição de desperdícios atrás referidas.

Uma outra solução semelhante é baseada na adição de cal seca ao gás e na separação do pó e cal que acompanham o gás, numa combinação de ciclones e "filtros de saco e de manga". Este processo consegue um melhor contacto gás/partícula, em comparação com a mencionada separação de dioxinas nas partículas de cal num precipitador electrostático húmido, sendo a separação da dioxina favorecida. Uma desvantagem do processo de separação de filtros de ciclone-saco-e-manga é a de que, em virtude das quantidades fre-

quentemente consideráveis de gás a limpar no caso dos processos de incineração de desperdícios, os custos da instalação para os aparelhos de separação são relativamente altos. Quando a separação é efectuada de acordo com os métodos "secos" mencionados, as altas temperaturas do gás a tratar também limitam a eficiência dos métodos no que respeita à eliminação da dioxina, devido ao facto de as dioxinas estarem presentes na fase gasosa em quantidades excessivas e de não serem adsorvidas, nem mesmo a mais fina das partículas, que por sua vez pode ser mais facilmente capturada nos filtros de manga do que nos precipitadores electrostáticos húmidos e secos. Um método seco semelhante é descrito, por exemplo, na DE-A-34 26059, no qual se usa um leito de carvão-activado para adsorver os contaminantes, e na WO80-00922, de acordo com a qual se usa um aerossol que contém partículas sólidas reactivas que reagem quimicamente com os contaminantes.

Um sistema de purificação gás-fumo essencialmente diferente foi recentemente desenvolvido pela Götaverken Energy System e Stokholm Energi, este sistema tendo sido posto recentemente em operação em Gotemburgo, Suécia. Este sistema compreende duas torres de lavagem de enchimento ligadas em linha, das quais a primeira é um reactor de lavagem operando a 65-70°C. e a outra é um reactor de condensação operando a 30-35°C. O conteúdo em equivalentes-TCDD de gás de fumo que entra na instalação piloto que está em operação há já um período de tempo relativamente longo, situa-se entre 1,8 e 6,4 ng/m³, e o conteúdo de saída situa-se entre 0,12 e 0,24 ng/m³, não sendo no entanto de acreditar que uma instalação à escala real seja capaz de comportar mais de 0,5 ng/m³. Está determinado que instalações futuras atingirão valores limite menores que < 0,1 ng de equivalentes-TCDD/m³.

Na SE-B-440608 descrevem-se outros métodos húmidos os quais são usados para separar contaminantes solúveis em água por adição de produtos químicos ao sistema, bem como na EP-A-0291225, de acordo com a qual é utilizada uma reacção de iões, exotérmica, nas superfícies de partículas, por fluxo turbulento de uma mistura de gás e de gotículas de água. Um outro método húmido é descrito na WO88/01711, no qual os contaminantes orgânicos são degradados por aquecimento de uma mistura gás-água a altas temperaturas (750-1800°C).

Surpreendentemente verificou-se agora ser possível um processo pelo qual as dioxinas e substâncias orgânicas, tóxicos semelhantes, podem ser isoladas tão eficazmente que os valores limite respeitantes a estas substâncias tóxicas podem também ser tratadas por instalações de purificação futuras com as exigências de pureza crescentes que podem ser esperadas. O processo da invenção é caracterizado pelos passos processuais referidos nas reivindicações seguintes.

Por separação entende-se, neste contexto, a remoção geral de contaminantes do gás por forma a limpar o gás de tais contaminantes.

Assim, de acordo com o invento, o gás obtido da fonte de dioxina é posto em contacto com um aerossol líquido durante um período de tempo predeterminado, após o que o gás é separado das partículas presentes no aerossol, tanto das partículas sólidas como das líquidas, aplicando subsequentemente uma carga eléctrica às partículas.

Por aerossol entende-se geralmente uma suspensão de partículas sólidas ou líquidas extremamente finas, no ar ou em qualquer outro gás. Exemplos normais destes incluem o fumo, o nevoeiro, e nuvens poluentes. No que se segue, os aerossóis que contêm partículas líquidas são também referidos por névoas de líquido, que é o termo técnico mais usado neste contexto.

O líquido usado no processo do presente invento pode ser qualquer líquido capaz de formar um aerossol e capaz de ser manuseado em recipientes e condutas existentes, sem causar corrosões e outros problemas. O líquido disponível mais simples e mais barato é a água, apesar da água estar sujeita a ficar progressivamente acidificada, como resultado da absorção de constituintes ácidos do gás. Consequentemente, pode ser desejável adicionar um hidróxido de metal alcalino, de modo a diminuir a acidez da água. O líquido é transferido na forma de um aerossol com a ajuda de um bocal apropriado, ou fazendo borbulhar vapor. É altamente vantajoso de um ponto de vista prático, usar um lavador tipo purificador de gases com a finalidade de formar o aerossol.

O tempo de contacto entre o aerossol e o gás pode ser facilmente controlado e ajustado, por selecção adequada das dimensões do aparelho. A este respeito não se deve só dar atenção aos contaminantes gasosos com velocidades de difusão rápidas, mas também às micro

partículas sólidas mais lentas apanhadas na névoa de líquido.

As partículas no aerossol, tanto sólidas como líquidas, podem serelectricamente carregas tanto directamente quando da produção do aerossol, como por aplicação subsequente de uma carga eléctrica ao aerossol, depois da sua formação.

As partículas do aerossol electricamente carregadas podem ser separadas do gás de várias maneiras, se bem que seja importante efectuar a separação na presença de gotículas de líquido no gás. A separação é preferencialmente efectuada num campo eléctrico gerado num precipitador electrostático húmido. o gás é preferencialmente arrefecido, durante o processo de separação, até uma temperatura de cerca de 60°C ou mesmo inferior, de modo a conseguir-se uma separação eficaz.

O presente invento vai ser agora descrito mais detalhadamente com referência a uma estrutura preferida adaptada para limpeza de gás de fumo a jusante de uma instalação de incineração de desperdícios, e com o auxílio de uma concretização na qual o invento é usado para limpar gases emitidos por uma indústria química.

O gás originado pelo processo de incineração de desperdícios é feito passar, primeiramente através de um ebulidor e dum precipitador electrostático seco húmido, no qual o gás é arrefecido e grosseiramente limpo de poeira. De modo a reduzir adicionalmente a temperatura do gás que entra no purificador de gases a jusante, o gás é arrefecido, preferencialmente com água, indirectamente, num permutador de calor localizado imediatamente acima da entrada do purificador de gases. Isto permitirá também que a energia térmica contida no gás seja recuperada. O purificador de gases tem preferencialmente a configuração de uma torre^{com} as partes superior e inferior cônicas, e têm, convenientemente, uma conduta de entrada de gás numa posição central no topo e a saída de gás passa por uma câmara anelar localizada perto do fundo da torre. O objectivo desta configuração é conseguir uma distribuição uniforme do gás, e com isso um efeito de limpeza satisfatório, até à melhor extensão possível. Como resultado da turbulência criada, adjacente à saída de gás do tubo inserido na torre, o líquido do purificador de gases que entra através dos anéis do bocal colocados numa posição adjacente à entrada de gás, é fraccionado em pequenas gotículas e forma uma névoa líquida, que é misturada com o gás no puri-

ficador de gases tão eficazmente e tão profundamente que os contaminantes transportados pelo gás são apanhados na névoa líquida. A torre está dimensionada de forma a permitir um período de contacto suficiente para uma captura eficaz dos contaminantes pela névoa líquida.

De modo a evitar a formação de revestimentos de lama, o fundo da torre está vazio sob condições operatórias normais, mas quando necessário pode ser usado como armazenagem intermédia para o líquido do purificador de gases. O líquido que deixa o purificador de gases é conduzido para um tanque de bombagem a partir do qual é bombado de novo para os anéis do bocal.

Uma vez que o gás produzido pela incineração de desperdícios contém frequentemente grandes quantidades de ácido clorídrico, o líquido proveniente do purificador de gases torna-se altamente ácido, a não ser que seja neutralizado. O líquido é neutralizado preferencialmente pela introdução de quantidades doseadas de lama de cal no tanque de bombagem. Neste caso, coloca-se um silo de cal-apagada numa posição em que a cal pode ser facilmente doseada para um tanque de lama. A cal é misturada com o líquido do purificador de gases no tanque de lama, com a ajuda de um agitador, e é depois bombada, com uma bomba controlável, para o tanque de bombagem onde é misturada com o fluxo de retorno do purificador de gases, com o auxílio de um agitador eficaz suplementar.

As quantidades, nas quais a lama de cal é adicionada ao líquido do purificador de gases, são controladas pelo pH do líquido no circuito. Um pH entre 1,5 e 2,0 é considerado um valor óptimo quando se tem em conta a absorção ácida, o risco da precipitação de gesso, a corrosão e aumento das possibilidades do controlo do pH no processo da purificação de água subsequente. O condensado do precipitador electrostático húmido a jusante, que funciona também como um passo de arrefecimento, é também colocado no tanque, tornando-se necessário purgar uma quantidade correspondente de líquido do purificador de gases. Os contaminantes, tais como a dioxina, concentram-se no aerossol no purificador de gases, uma vez que a área superficial específica do aerossol é muito grande em comparação com o volume de aerossol. Faz-se depois passar o gás para um precipitador electrostático, húmido, no caso ilustrado, um filtro do tipo condensador, no qual se

isola eficazmente o conteúdo de contaminantes das partículas do aerossol. O precipitador electrostático húmido funciona também como um arrefecedor de gás, uma vez que os tubos de precipitação (os elétrodos) estão rodeados por uma camisa na qual circula água fria. Este efeito de arrefecimento, em conjugação com a separação dos contaminantes nos precipitadores electrostáticos húmidos, tem também outras vantagens, como se poderá ver pelo que a seguir se descreve.

Quando se dá a condensação numa superfície fria normal, o vapor de água difunde-se na superfície e forma um líquido. A saturação pode ocorrer, no entanto, na proximidade da superfície referida, já na fase gasosa, e as partículas da névoa condensam-se. Estas partículas da névoa não obedecem às leis de difusão do vapor de água e podem por isso ser de novo arrastadas para o fluxo de gás, o que significa que os contaminantes acumulados nas gotículas da névoa poderão também ser arrastados para o gás. No entanto, permitindo que este processo de condensação aconteça dentro dum campo eléctrico num precipitador electrostático húmido, as partículas da névoa serão, em vez disso, separadas de um modo altamente eficaz, melhorando com isso consideravelmente o efeito de limpeza.

O arrefecimento do gás no precipitador electrostático húmido permite a utilização de materiais de construção diferentes dos normalmente usados neste contexto, nomeadamente o chumbo e o plástico. No entanto, aço inoxidável com boas propriedades de corrosão pode ser vantajosamente usado nos tubos de precipitação, constituindo assim uma instalação robusta que pode ser facilmente mantida. Os eléctrodos de emissão podem também ser feitos de aço, visto que a câmara de admissão é feita de plástico reforçado com fibra de vidro.

A água de arrefecimento é conduzida ao precipitador electrostático húmido preferencialmente a partir de conduta de água próxima. Os precipitadores electrostáticos húmidos do tipo anteriormente referido construídos em aço inoxidável são vendidos com nome comercial EDITUBE (Edifo AB, Skelleftea, Suécia).

EXEMPLO

Um gás originário de um processo industrial e contendo, do ponto de vista ambiental, grandes quantidades de dioxinas e de benzofurano foi tratado de acordo com o método da invenção durante um período.

70 075

Case 3723

-9-

odo de teste relativamente longo, no qual os aerossóis foram produ_zidos num purificador de gases e a separação foi efectuada num pre_cipitador electrostático húmido. Foram tratados 310 Nm³ de gás por hora e o gás tinha um teor em equi-TCDD (Padrão Nórdico) em média, de cerca de 50 mg/Nm³.

Durante o período de teste, foram tiradas e analisadas amos_tras, por dois grupos mutuamente independentes de peritos neste cam_po. Verificou-se a partir destas análises, que o grau médio de sepa_ração se situava no intervalo de 99,7 a 99,9%.

R E I N V I N D Í C A Ç Õ E S

1 - Processo de separação de dioxinas e contaminantes orgânicos altamente tóxicos semelhantes de um gás, caracterizado por se pôr o gás em contacto com um aerossol líquido, durante um período de tempo predeterminado; por se carregarem electricamente as partículas de aerossol presentes no aerossol, tanto partículas sólidas como líquidas, e se separarem as partículas do gás.

2 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se levar o líquido a uma forma de aerossol com a ajuda de um bocal, ou por fornecimento de vapor líquido ao gás.

3 - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por se formar o aerossol no purificador de gases.

4 - Processo de acordo com qualquer reivindicação de 1 a 3, caracterizado por se controlar o período de tempo predeterminado através da selecção das dimensões apropriadas dos aparelhos para se efectuar o referido contacto com o aerossol.

5 - Processo de acordo com qualquer reivindicação de 1 a 4, caracterizado por se separarem as partículas de aerossol do gás num campo eléctrico.

6 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se efectuar a referida separação num precipitador electrostático húmido.

7 - Processo de acordo com todas as reivindicações precedentes, caracterizado por se arrefecer o gás até uma temperatura de cerca de 60°C ou abaixo durante o processo de separação.

Lisboa, 29 MAY 1989

Por BOLIDEN CONTECH AB

-O AGENTE OFICIAL-

