



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 310 338**

⑤1 Int. Cl.:
B01D 53/64 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨6 Número de solicitud europea: **05717024 .3**

⑨6 Fecha de presentación : **14.03.2005**

⑨7 Número de publicación de la solicitud: **1732668**

⑨7 Fecha de publicación de la solicitud: **20.12.2006**

⑤4 Título: **Procedimiento para reducir metales pesados de los gases de humos.**

③0 Prioridad: **15.03.2004 BE 2004/0136**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.01.2009

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.01.2009

⑦3 Titular/es:
S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT
rue Charles Dubois, 28
1342 Ottignies-Louvain-La-Neuve, BE

⑦2 Inventor/es: **Gambin, Amandine y**
Laudet, Alain

⑦4 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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).

ES 2 310 338 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para reducir metales pesados de los gases de humos.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para reducir metales pesados, sobre todo mercurio, presentes en los gases de humos, el cual comprende una etapa de puesta en contacto de los gases de humos con una materia sólida seca absorbente.

10 El término “metales pesados” se refiere a los elementos químicos siguientes, citados aquí solo con fines ilustrativos: francio, radio, lantánidos, actínidos, zirconio, hafnio, rutherfordio, vanadio, niobio, tántalo, dubnio, cromo, molibdeno, tungsteno, manganeso, tecnecio, renio, hierro, rutenio, osmio, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio, platino, cobre, plata, oro, zinc, cadmio, mercurio, galio, indio, talio, germanio, estaño, plomo, arsénico, antimonio, bismuto, polonio. El procedimiento de reducción según la presente invención se refiere principalmente a los metales pesados más corrientes, es decir, el plomo, el cromo, el cobalto, el Mn, el antimonio, el arsénico, el cobalto, el níquel, el vanadio, el cadmio, el talio y el mercurio, preferentemente el plomo, el talio, el cadmio y el mercurio, en particular el mercurio.

20 Según el estado técnico la reducción de metales pesados, en particular de mercurio, presentes en los gases de humos se efectúa en general mediante compuestos carbonados tales como los carbones activos o el coque de lignito. Se pueden emplear tal cual o mezclados con un absorbente básico, bien de forma granulada en un lecho fijo o inyectados de forma pulverulenta en el gas; entonces las partículas sólidas son atrapadas más tarde, por ejemplo en un filtro de tela, en donde su acción es prolongada.

La eficacia de los compuestos carbonados para captar estos metales es unánimemente reconocida. Sin embargo, el uso de estos compuestos carbonados presenta dos inconvenientes importantes:

- 25 • aumento del contenido de carbono en el polvo procedente de la filtración de estos humos, contenido de carbono que está severamente reglamentado;
- peligro de inflamación, aun más cuando la temperatura del gas depurado es mayor.

30 La mejora aportada por el especialista para resolver los problemas de la ignición de los compuestos carbonados ha consistido en utilizarlos mezclados con retardantes de llama, tales como la cal. Desgraciadamente, aunque esta mejora ha reducido efectivamente los problemas de ignición de los compuestos carbonados, no los ha resuelto del todo. En efecto, incluso a temperaturas bajas (por ejemplo 150°C) pueden aún aparecer puntos calientes, sobre todo cuando hay infiltración de aire en zonas donde se acumulan los compuestos carbonados. Además los compuestos carbonados son costosos y la etapa de su incorporación se integra con dificultad en un proceso completo de tratamiento de gases de humos. En efecto, hoy en día, con las normas cada vez más estrictas, un proceso completo también tiene que eliminar a menudo los productos nitrogenados de los gases de humos. La eliminación de óxidos de nitrógeno por vía catalítica se practica generalmente a una temperatura de gas más elevada (> 200°C). Para asegurar la compatibilidad con una etapa de proceso utilizando los compuestos carbonados, hay que alternar el enfriamiento y el calentamiento de los gases de humos. Esto representa una pérdida económica, una pérdida de tiempo y una merma energética importante. Por tanto es difícil integrar los compuestos carbonados en un proceso de tratamiento de humos debido a los problemas de ignición que provocan estos compuestos.

45 Los documentos “ES 8704428” y “GIL, M.ISABEL; MENDIOROZ ECHEVERRÍA, SAGRARIO; MARTÍN-LÁZARO, PEDRO; BERMEJO, JUAN; MUÑOZ ANDRÉS, VICENTA; Mercury removal from gaseous streams. Effects of adsorbent geometry (Eliminación de mercurio de las corrientes gaseosas. Efectos de la geometría de adsorción), Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (España) (1996), 90 (3), págs. 197-204” revelan que es posible prescindir del carbono para reducir los metales pesados, en concreto el mercurio, empleando azufre como reactivo. El azufre se deposita sobre un soporte mineral, como los silicatos naturales. Por tanto estas formulaciones resuelven los inconvenientes de las fases carbonadas. En este caso, el silicato se considera un soporte inerte en relación con el contaminante que hay que captar; este último es atrapado por reacción con el compuesto azufrado, formando generalmente un sulfuro.

55 ES-A-2136496 describe un procedimiento de sulfuración de silicatos naturales para retener los vapores metálicos.

Desgraciadamente los silicatos funcionalizados mediante compuestos de azufre son objeto de una fabricación peligrosa, pesada y costosa, que penaliza su utilización. Por ejemplo, la patente ES 8704428 divulga la sulfurización de un silicato mediante una reacción de oxidación de sulfuro de hidrógeno (H₂S) en una proporción molar bien definida, con el fin de adsorber azufre elemental sobre dicho silicato. El manejo de sulfuro de hidrógeno (H₂S), que es tóxico, es peligroso, y la proporción molar estrictamente necesaria para evitar cualquier reacción de oxidación posterior es muy limitante.

65 La presente invención tiene por objeto remediar estos inconvenientes, proporcionando un método de reducción de metales pesados, en concreto de mercurio, existentes en los gases de humos, mediante el empleo de un compuesto absorbente cuya incorporación sea sencilla, menos peligrosa y poco costosa.

ES 2 310 338 T3

A tal fin, el método conforme a la presente invención se caracteriza porque la materia sólida absorbente es un compuesto mineral no funcionalizado, escogido del grupo formado por la halloysita y filosilicatos del subgrupo “palygorskita-sepiolita” según la clasificación de Dana.

5 Por consiguiente, la concepción del compuesto absorbente solo se necesita obtener un producto corriente, económico y que sea seco.

Además el método también incluye una puesta en contacto en estado seco, realizada a una temperatura comprendida en el margen de 70°C a 350°C, con preferencia entre 120°C y 250°C. La posibilidad de trabajar a temperaturas
10 superiores a 200°C para la puesta en contacto permite mantener una temperatura relativamente constante a lo largo de todo el proceso de tratamiento de los gases de humos y evitar las etapas sucesivas de enfriamiento y de calentamiento para la eliminación de los metales pesados, más la de los compuestos nitrogenados por catálisis.

El método según la presente invención es un proceso de deducción de metales pesados, en particular de mercurio,
15 en los gases de humos, para ser integrado preferiblemente en un tratamiento completo de gas de humos. En efecto, el método según la presente invención incluye una etapa de eliminación de los contaminantes ácidos mayoritarios mediante la puesta en contacto de dichos gases de humos con absorbentes básicos. De modo general, los contaminantes ácidos mayoritarios en los gases de humos incluyen los ácidos clorhídrico, fluorhídrico, los óxidos de azufre o incluso los óxidos de nitrógeno; sus contenidos de emisión en los gases de humos antes del tratamiento son del orden de varias
20 decenas hasta varias centenas de mg/Nm³.

En el procedimiento, dichos absorbentes básicos, como por ejemplo la cal o el carbonato cálcico y dicho compuesto mineral no funcionalizado, elegido del grupo de la halloysita y filosilicatos del subgrupo “palygorskita-sepiolita” según la clasificación de Dana, se usan mezclados. Esto permite una ganancia de inversión y de espacio, con un impacto
25 económico no despreciable, ya que pueden efectuarse simultáneamente dos etapas y en el mismo sitio.

En las reivindicaciones anexas se indican otras formas de ejecución del método.

La presente invención se refiere asimismo a una utilización de un compuesto mineral no funcionalizado, en estado seco -elegido del grupo formado por la halloysita y filosilicatos del subgrupo “palygorskita-sepiolita” según la
30 clasificación de Dana- para reducir metales pesados, sobre todo mercurio, presentes en los gases de humos, y a una utilización de una mezcla de absorbente básico y de dicho compuesto mineral no funcionalizado, escogido del grupo constituido por la halloysita y los filosilicatos del subgrupo “palygorskita-sepiolita”, en estado seco, para el tratamiento de gases de humos.

La presente invención tiene pues por objeto un método para reducir metales pesados, sobre todo mercurio, existentes en los gases de humos, mediante un compuesto mineral elegido del grupo formado por la halloysita y filosilicatos del subgrupo “palygorskita-sepiolita”. Los compuestos minerales empleados preferentemente en el método según la
35 presente invención son la halloysita y, entre el grupo de los filosilicatos del subgrupo “palygorskita-sepiolita”, la sepiolita y la palygorskita, también llamada attapulgita.

Estos compuestos minerales están contemplados tal cual (no funcionalizados con un compuesto, como el azufre). Entre los filosilicatos la presente invención toma en consideración los del subgrupo “palygorskita-sepiolita” según la clasificación de Dana. La halloysita y los filosilicatos contemplados por la presente invención tienen una porosidad
45 alta, típicamente un volumen poroso comprendido entre 0,25 y 0,8 cm³/g, medidos por el método BJH mediante desorción de nitrógeno. Este intervalo de porosidad corresponde a los poros de tamaño comprendido entre 2 y 100 nanómetros.

De manera inesperada se ha podido evidenciar que estos compuestos minerales del grupo constituido de la halloysita y los filosilicatos permiten reducir los metales pesados, en particular el mercurio, presentes en los gases de
50 humos.

En una ejecución preferente del método según la presente invención, el compuesto mineral se pone en contacto con la corriente gaseosa que debe tratarse, bien tal cual o mezclado con un absorbente básico como la cal. El compuesto
55 mineral se emplea preferentemente en forma pulverulenta, con partículas de tamaño inferior a 1 mm. El compuesto mineral se inyecta entonces por vía neumática en la corriente gaseosa.

A continuación la presente invención se describe más en detalle mediante ejemplos no limitativos.

60 Ejemplo 1

Se empleó sepiolita no funcionalizada en un incinerador de basura doméstica, con una capacidad de 8 Tm/h de desechos, que genera cerca de 50.000 Nm³/h de humos a tratar. La sepiolita, que estaba formada por un 90% de
65 partículas de tamaño inferior a 600 μm, se dosifica mediante un tornillo sin fin y se inyecta neumáticamente en la corriente gaseosa a 150°C, a razón de 12 Kg/h, y luego se para en un filtro de mangas.

ES 2 310 338 T3

Se midieron los contenidos de metales pesados: mercurio y (cadmio + talio) en los humos, tras la inyección y tras el filtro. Los metales pesados se determinan por absorción atómica o espectrometría de emisión por plasma de acoplamiento inductivo:

- en las partículas sólidas transportadas por el gas, atrapadas sobre un filtro, luego mineralizadas y
- en las fracciones volátiles captadas por burbujeo en una solución de absorción específica;

siendo el contenido de metales pesados la suma de los valores medidos en las fracciones corpusculares y volátiles.

Las concentraciones, normalizadas sobre gases secos y a 11% de oxígeno, son respectivamente de $50 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ de mercurio y $< 10 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ de la suma de los otros dos metales pesados. Estos resultados son conformes con la legislación vigente.

A título comparativo, una inyección de 7 Kg/h de carbón activo permite respetar normalmente en esta misma instalación los valores límite de emisión de mercurio y de otros metales pesados.

Ejemplo 2

Se inyectó de modo similar la misma sepiolita que en el ejemplo 1 en los humos de otro incinerador de desechos domésticos, a una temperatura más elevada, de 190°C . Este incinerador, de 5 Tm/h de capacidad, genera un flujo de humos de $30.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$; la sepiolita se dosifica como en el ejemplo 1 a razón de 5,5 Kg/h.

Las concentraciones de mercurio medidas arriba y abajo de la adición de sepiolita, según el método presentado en el ejemplo 1, son respectivamente de $42 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ y de $8 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$, es decir, un grado de reducción de mercurio del 80%.

Debe entenderse que la presente invención no se limita de ningún modo a las formas de ejecución anteriormente descritas y que pueden aportarse modificaciones, sin salirse del marco de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Método para reducir metales pesados, en especial mercurio, presentes en los gases de humos, que incluye una etapa de puesta en contacto de los gases de humos con una materia sólida absorbente en estado seco, **caracterizado** porque la materia sólida absorbente es un compuesto mineral no funcionalizado, elegido del grupo constituido por la halloysita y los filosilicatos del subgrupo “palygorskita-sepiolita” según la clasificación de Dana.

2. Método para reducir metales pesados, en especial mercurio, presentes en los gases de humos, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicha puesta en contacto, en estado seco, se lleva a cabo a una temperatura comprendida en el intervalo de 70°C hasta 350°C.

3. Método para reducir metales pesados, en especial mercurio, presentes en los gases de humos, según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque también incluye una etapa de eliminación de los contaminantes ácidos mayoritarios mediante la puesta en contacto de dichos gases de humos con absorbentes básicos.

4. Método para reducir metales pesados, en especial mercurio, presentes en los gases de humos, según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque dichos absorbentes básicos y dicho compuesto mineral no funcionalizado, escogido del grupo constituido por la halloysita y los filosilicatos del subgrupo “palygorskita-sepiolita” según la clasificación de Dana, se emplean mezclados.

5. Método para reducir metales pesados, en especial mercurio, presentes en los gases de humos, según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque dicho compuesto mineral no funcionalizado, escogido del grupo constituido por la halloysita y los filosilicatos del subgrupo “palygorskita-sepiolita” según la clasificación de Dana, tiene un volumen poroso comprendido entre 0,25 y 0,8 cm³/g, medido por el método BJH mediante desorción de nitrógeno.

6. Método para reducir metales pesados, en especial mercurio, presentes en los gases de humos, según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque dicho compuesto mineral no funcionalizado, escogido del grupo constituido por la halloysita y los filosilicatos del subgrupo “palygorskita-sepiolita”, se halla en estado pulverulento.

7. Método para reducir metales pesados, en especial mercurio, presentes en los gases de humos, según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque dicho compuesto mineral no funcionalizado, escogido del grupo constituido por la halloysita y los filosilicatos del subgrupo “palygorskita-sepiolita”, se inyecta por vía neumática en una corriente gaseosa.

8. Uso de un compuesto mineral no funcionalizado en estado seco, elegido del grupo formado por la halloysita y los filosilicatos del subgrupo “palygorskita-sepiolita” conforme a la clasificación de Dana, para reducir metales pesados, sobre todo mercurio, presentes en los gases de humos.

9. Empleo de una mezcla de absorbente básico y de compuesto mineral no funcionalizado en estado seco, escogido del grupo formado por la halloysita y los filosilicatos del subgrupo “palygorskita-sepiolita”, para tratar gases de humos.