

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 146**

51 Int. Cl.:

B01D 53/64 (2006.01)
B01D 53/10 (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01)
B01D 53/83 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2004 E 09007497 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013 EP 2111906**

54 Título: **Método y aparato para separar mercurio a partir de gases de la combustión de combustibles sólidos**

30 Prioridad:

03.06.2003 US 453140

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

11.10.2013

73 Titular/es:

**ALSTOM TECHNOLOGY LTD (100.0%)
BROWN BOVERI STRASSE 7
5400 BADEN, CH**

72 Inventor/es:

**SPRINIVASACHAR, SRIVATS y
KANG, SHIN G.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 425 146 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método y aparato para separar mercurio a partir de gases de la combustión de combustibles sólidos

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un aparato y a un método para separar mercurio a partir de los productos de la combustión de combustibles sólidos, incluidos gases de combustión y, más particularmente, a un aparato y a un método para separar mercurio elemental o compuestos de mercurio a partir de los gases de combustión procedentes de la combustión de carbón.

El uso de carbono activado para la adsorción de vapor de mercurio ha sido demostrado con éxito en diversas aplicaciones tales como la incineración de residuos municipales. Sin embargo, existen importantes diferencias en la concentración de mercurio procedente de incineradores de residuos en comparación con centrales térmicas de carbón, siendo la concentración de las centrales térmicas de carbón de 10 a 100 veces menor. También, el mercurio procedente de incineradores de residuos se encuentra habitualmente en forma de cloruro de mercurio, mientras que el mercurio procedente de centrales térmicas de carbón se encuentra habitualmente en forma de mercurio elemental. Estas dos diferencias hacen más difícil separar el mercurio del gas de combustión procedente de una central térmica de carbón,

El factor de utilización para carbono activado está limitado por el tamaño de partículas relativamente grande y la pequeña superficie específica que limita la adsorción de mercurio. El utilizar carbono activado con un tamaño medio de partículas de aproximadamente 5 micras, con un tamaño máximo de aproximadamente 10 micras, mejoraría la eficacia de captura del mercurio, pero el almacenamiento, la manipulación, el transporte y la dispersión de estos artículos es extremadamente difícil. Como resultado, también es demasiado costoso el uso de carbono activado para la captura de mercurio en centrales térmicas de carbón. En aplicaciones de este tipo, la utilización del carbono activado es bastante baja, con una relación molar mínima de carbono a mercurio de 10.000 a 1.

Otra forma de carbono que ha sido propuesta para la captura de mercurio a partir de gases de combustión es el negro de carbono. El negro de carbono es una forma finamente dividida de carbono producida por la combustión o descomposición térmica incompleta de un combustible hidrocarbonado. A la forma más común de negro de carbono se la alude como negro de horno u hollín, la cual se prepara quemando gas natural o aceite de petróleo en un horno cerrado con aproximadamente el 50% del aire requerido para la combustión completa. La superficie específica externa del negro de carbono es aproximadamente 100 veces la del carbono activado. Esto podría resultar en una disminución importante de la relación molar C/Hg para la captura eficaz de mercurio en comparación con carbono activado. Dado que el precio del mercado del negro de carbono es similar al del carbono activado, existe el potencial de una importante reducción de costes.

La generación de negro de carbono para la captura de mercurio a partir de un incinerador de desechos se describe en la solicitud de patente internacional PCT/SE93/00163 (número de publicación internacional WO 93/20926). Dicha generación se caracteriza por la combustión de un combustible con una deficiencia de oxígeno en un incinerador separado y la inyección del gas de combustión cargado de hollín en el gas de combustión procedente del incinerador de desechos. Sin embargo, la combustión deficiente en oxígeno conduce a la generación de otros contaminantes tales como monóxido de carbono e hidrocarburos no calcinados. Incluso si el gas de combustión procedente del generador de negro de carbono se inyectara aguas arriba de un dispositivo para la separación de gas ácido, tal como un depurador de gas de combustión, el monóxido de carbono y los hidrocarburos no calcinados no se destruirían ni separarían.

Otro problema con la aplicación de métodos basados en negro de carbono y en carbono activado de la técnica anterior para la captura de mercurio a partir de incineradores para la captura de mercurio a partir de centrales térmicas de carbón es que los incineradores de desechos tienen elevadas concentraciones de cloro, y el mercurio está presente en el gas de combustión, predominantemente en forma de cloruro de mercurio tal como se ha establecido previamente. En centrales térmicas de carbón el mercurio es habitualmente elemental. A pesar de que el negro de carbono y el carbono activado tienen una afinidad relativamente elevada por la adsorción de cloruro mercúrico, tienen una afinidad relativamente baja por la adsorción de mercurio elemental. Métodos de separación de mercurio, en que la separación de mercurio tiene lugar a bajas temperaturas, se describen también en los documentos US 6.521.021 B y EP 1275430 A.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

5 Un objeto de la presente invención consiste en proporcionar un método para la captura de mercurio a partir de una central térmica de carbón con un adsorbente carbonáceo sin emitir contaminantes generados en la producción del adsorbente carbonáceo. La invención implica producir el adsorbente carbonáceo y eliminar contaminantes que puedan generarse durante su producción. La invención también puede implicar el tratamiento del adsorbente carbonáceo para potenciar la captura de mercurio elemental.

10 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un aparato para separar mercurio a partir de los productos de la conversión de combustibles, que incluye medios para separar una tanda iniciadora de adsorbente carbonáceo en una tanda de contacto de adsorbente carbonáceo y una tanda retenida de adsorbente carbonáceo, teniendo la tanda de contacto de adsorbente carbonáceo una distribución del tamaño de partículas de adsorbente carbonáceo de $d_{50} < 15$ micras, en que d_{50} representa el 50% de las partículas en masa en la
15 distribución completa en la tanda de contacto, siendo la distribución del tamaño de partículas de adsorbente carbonáceo en la tanda de contacto después de la separación menor que la distribución del tamaño de partículas de adsorbente carbonáceo en la tanda iniciadora antes de la separación y menor que la distribución en tamaño de partículas de adsorbente carbonáceo en la tanda retenida, y medios para poner a la tanda de contacto de adsorbente carbonáceo en contacto con los productos de la conversión de combustible en un lugar de contacto de
20 modo que el adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto adsorba mercurio.

Adicionalmente, en un aspecto de la presente invención, el aparato incluye, además, medios de transporte para transportar adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto al lugar de contacto de una manera en la que, por
25 término medio, al menos noventa por ciento (90%) del adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto es suministrado al lugar de contacto en menos de treinta (30) minutos después de la conversión del adsorbente carbonáceo de la tanda iniciadora en el adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto y el adsorbente carbonáceo de la tanda retenida, en donde el adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto se dispone en contacto con los productos de la conversión de combustible en el lugar de contacto, esencialmente sin ningún almacenamiento intermedio del adsorbente carbonáceo después de la conversión del adsorbente carbonáceo de la
30 tanda iniciadora en el adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto y el adsorbente carbonáceo de la tanda retenida. También, el aparato incluye preferiblemente medios para separar adsorbente carbonáceo que tiene absorbido mercurio a partir de los productos de la conversión de combustible.

Con respecto a una característica adicional del aparato de la presente invención, los medios para separar una
35 tanda iniciadora de adsorbente carbonáceo incluyen medios reductores del tamaño de las partículas para reducir el tamaño de las partículas de adsorbente carbonáceo desde un tamaño de partículas toscas, relativamente grande, a un tamaño de partículas finas, relativamente pequeño. Con respecto a otra característica adicional del aparato de la presente invención, los medios para separar una tanda iniciadora de adsorbente carbonáceo pueden hacerse funcionar para crear una tanda de contacto de adsorbente carbonáceo con una distribución del tamaño de
40 partículas primarias de adsorbente carbonáceo de $d_{50} < 8$ micras, en que d_{50} representa el 50% de las partículas en masa en la distribución completa en la tanda de contacto.

Alternativamente, con respecto todavía a otra característica adicional del aparato de la presente invención, los
45 medios para separar una tanda iniciadora de adsorbente carbonáceo pueden hacerse funcionar para crear una tanda de contacto de adsorbente carbonáceo con una distribución del tamaño de partículas primarias de adsorbente carbonáceo de $d_{50} < 4$ micras, en que d_{50} representa el 50% de las partículas en masa en la distribución completa en la tanda de contacto.

Con respecto a una característica adicional del aparato de la presente invención, el aparato incluye también
50 medios para depositar al menos una especie halogenada y una especie de carácter ácido sobre el adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto antes de disponer el adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto en contacto con los productos de la conversión de combustible.

Con respecto a una característica deseable del aparato de la presente invención, la distribución del tamaño de
55 partículas mediano (d_{50}) de la tanda de contacto, que representa el 50% de las partículas en masa en la distribución completa en la tanda de contacto, no es mayor que la mitad (1/2) de la distribución del tamaño de partículas mediano (d_{50}) de la tanda iniciadora que representa el 50% de las partículas en masa en la distribución completa en la tanda iniciadora.

Con respecto al uso del aparato de la presente invención, los productos de la conversión de combustible pueden incluir cenizas volantes generadas por la combustión de carbón y los medios para separar adsorbente carbonáceo, que tienen absorbido mercurio procedente de los productos de la conversión de combustible, incluyen preferiblemente un clasificador capaz de separar adsorbente carbonáceo de cenizas volantes relativamente más toscas y densas. Con relación, además, al uso del aparato de la presente invención, los productos de la conversión de combustible pueden incluir gases de combustión generados por la combustión de carbón, y el adsorbente carbonáceo absorbe al menos uno de mercurio elemental y compuestos de mercurio procedente de los gases de combustión.

Preferiblemente, los medios de transporte para transportar adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto al lugar de contacto pueden hacerse funcionar para transportar el adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto de una manera que, por término medio, al menos noventa por ciento (90%) del adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto se suministra al lugar de contacto en menos de cinco (5) minutos después de la conversión del adsorbente carbonáceo de la tanda iniciadora en el adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto y el adsorbente carbonáceo de la tanda retenida. Incluso más preferiblemente, los medios de transporte para transportar adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto al lugar de contacto pueden hacerse funcionar para transportar el adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto de una manera que, por término medio, al menos el noventa por ciento (90%) del adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto se suministra al lugar de contacto en menos de un (1) minuto después de la conversión del adsorbente carbonáceo de la tanda iniciadora en el adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto y el adsorbente carbonáceo de la tanda retenida.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para separar mercurio a partir de los productos de la conversión de combustible, que incluye las etapas de separar una tanda iniciadora de adsorbente carbonáceo en una tanda de contacto de adsorbente carbonáceo y una tanda retenida de adsorbente carbonáceo, teniendo la tanda de contacto del adsorbente carbonáceo una distribución del tamaño de partículas de adsorbente carbonáceo de $d_{50} < 15$ micras, en que d_{50} representa el 50% de las partículas en masa en la distribución completa en la tanda de contacto, siendo la distribución del tamaño de partículas de adsorbente carbonáceo en la tanda de contacto después de la separación menor que la distribución del tamaño de partículas de adsorbente carbonáceo en la tanda iniciadora antes de la separación y menor que la distribución del tamaño de partículas de adsorbente carbonáceo en la tanda retenida, y disponer la tanda de contacto de adsorbente carbonáceo en contacto con los productos de la conversión de combustible en un lugar de contacto tal que el adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto adsorba mercurio. El método de la presente invención incluye, además, transportar adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto al lugar de contacto de una manera que, por término medio, al menos el noventa por ciento (90%) del adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto se suministra al lugar de contacto en menos de treinta (30) minutos después de la conversión del adsorbente carbonáceo de la tanda iniciadora en el adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto y el adsorbente carbonáceo de la tanda retenida, con lo que el adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto se dispone en contacto con los productos de la conversión de combustible en un lugar de contacto, esencialmente sin almacenamiento intermedio alguno del adsorbente carbonáceo después de la conversión del adsorbente carbonáceo de la tanda iniciadora en el adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto y el adsorbente carbonáceo de la tanda retenida. Adicionalmente, el método de la presente invención incluye separar adsorbente carbonáceo que tiene absorbido mercurio a partir de los productos de la conversión de combustible.

Otros objetos y ventajas de la invención resultarán evidentes a partir de los dibujos y de la memoria descriptiva.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La presente invención se comprenderá mejor y sus numerosos objetos y ventajas resultarán evidentes para los expertos en la técnica con referencia a los dibujos que se acompañan, en los que:

la Figura 1 es un diagrama esquemático de una primera realización de un sistema de acuerdo con la presente invención para separar mercurio elemental o compuestos de mercurio a partir de los gases procedentes de la combustión de carbón;

la Figura 2 es un diagrama esquemático de una segunda realización de acuerdo con la presente invención de un sistema para separar mercurio elemental o compuestos de mercurio a partir de los gases procedentes de la combustión de carbón;

la Figura 3 es un diagrama esquemático de una tercera realización de un sistema de acuerdo con la presente invención para separar mercurio elemental o compuestos de mercurio a partir de los gases procedentes de la combustión de carbón;

la Figura 4 es un diagrama esquemático del sistema de eliminación de cenizas de las Figuras 1-3;

la Figura 5 es un diagrama esquemático de un subsistema de adición de adsorbente de SO₃ (trióxido de azufre) opcional;

la Figura 6 es una gráfica que ilustra el efecto del tamaño de partículas de adsorbente y el tratamiento con halógenos sobre la captura de mercurio;

la Figura 7 es una gráfica que ilustra el efecto de dispersión sobre la distribución del tamaño de partículas in situ;

la Figura 8 es un diagrama esquemático de una cuarta realización de un sistema de acuerdo con la presente invención para separar mercurio elemental o compuestos de mercurio a partir de los gases procedentes de la combustión de carbón.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA REALIZACIÓN PREFERIDA

Con referencia a la Figura 1, en ella se ilustra una disposición de conversión de combustible a modo de ejemplo para convertir un combustible – a saber un combustible fósil sólido en forma de carbón – en una forma de energía deseada. La disposición de conversión de combustible a modo de ejemplo ilustrada en la Figura 1 efectúa la conversión de combustible a través de la combustión de carbón, y está configurada de modo ilustrativo como una central de carbón 10 típica de 100 MWe que calcina aproximadamente 40 toneladas/h de carbón con un flujo de gas combustible 12 de aproximadamente 350.000 Nm³/h. El carbón bruto se alimenta 14 a un pulverizador/triturador 16 en donde el carbón bruto se reduce a un tamaño de partículas. Aire primario porta los materiales en partículas de carbón desde el pulverizador/triturador 16 a la caldera 18 en donde el carbón es calcinado para convertir agua en vapor de agua. La temperatura de los gases de combustión que abandonan la caldera/horno 18 oscila entre 1400 y 2200°F (760°C a 1204°C). Los gases de combustión se enfrían en el supercalentador y paso de convección 20 (economizador/re-calentador) hasta alrededor de 600 a 800°F (333,2 a 426,7°C) antes de penetrar en el precalentador de aire 22. Las temperaturas del gas de combustión que sale del precalentador de aire 22 y que penetra en el precipitador electrostático (ESP)/filtro de tejido 24 oscilan entre 220 y 370°F (104,4 y 187,8°C). Si el requisito de adsorbente para la captura de mercurio era de 1 lb/Mmacf (24 mg/Nm³), se necesitarían inyectar aproximadamente 20 lb/h (10 kg/h) de adsorbente. A 5 lb/MMacf (120 mg/Nm³), el requisito de adsorbente sería de 100 lb/h (50 kg/h).

En una primera realización de un sistema 26 para separar mercurio elemental o compuestos de mercurio, una tanda iniciadora de adsorbente carbonáceo se encuentra en forma de adsorbente carbonáceo 28 almacenado en un silo 30, estando el adsorbente carbonáceo 28 en un estado aglomerado debido a que las partículas muy pequeñas del mismo tienden a pegarse una con otra. Por consiguiente, la tanda iniciadora del adsorbente 28 es alimentada por un alimentador 32 a un dispositivo de separación 34 que desmenuza (si es necesario) y desaglomera las partículas de adsorbente 28, en una tanda de contacto de adsorbente carbonáceo y una tanda retenida de adsorbente carbonáceo. La tanda de contacto de adsorbente carbonáceo tiene una distribución del tamaño de partículas de adsorbente carbonáceo de $d_{50} < 15$ micras, en que d_{50} representa el 50% de las partículas en masa en la distribución completa en la tanda de contacto, siendo la distribución del tamaño de partículas de adsorbente carbonáceo en la tanda de contacto después de la separación menor que la distribución del tamaño de partículas de adsorbente carbonáceo en la tanda iniciadora antes de la separación y menor que la distribución del tamaño de partículas de adsorbente carbonáceo en la tanda retenida.

Este dispositivo 34 puede ser un separador de partículas-partículas o un molino de chorro, en el que el aire comprimido o vapor de agua a alta presión es la fuente de energía. El dispositivo de separación 34 realiza tres funciones: separación partícula-partícula; reducción del tamaño de partículas; y clasificación de partículas finas a “producto” y devolución de las partículas toscas al silo 30 o retención de las partículas toscas dentro del dispositivo de separación 34 para el tratamiento ulterior.

La distribución del tamaño de partículas diana es $d_{50} < 15$ micras, preferiblemente $d_{50} < 8$ micras y lo más

preferiblemente $d_{50} < 4$ micras, en que d_{50} representa el 50% de las partículas en masa en la distribución completa. Se requiere una reducción del tamaño de partículas primarias cuando la distribución del tamaño de partículas de partida es mayor que el tamaño del producto deseado. No se requiere reducción del tamaño primario si los tamaños de partículas primarios son ya menores que el tamaño del producto diana tal como en el caso de negro de carbono en que el tamaño de partículas primario es menor que 1 micra. La entrada de energía mínima para este dispositivo de separación y de reducción del tamaño opcional 34 es 11 kWh/tonelada métrica (10 kWh/t), más preferiblemente es 110 kWh/tonelada métrica (100 kWh/t) y lo más preferiblemente es 1100 kWh/tonelada métrica (1000 kWh/t). Esta entrada de energía puede ser suministrada a través de fluido a alta presión tal como vapor de agua o aire comprimido 36 en un molino de chorro de aire, o por medios tales como bolas de molienda o rodillos en un molino de bolas o un molino de rodillos.

Además de su manipulación por el dispositivo de separación 34, las partículas de adsorbente 28 son sometidas a uno o más procesos antes de ser inyectadas en la corriente del gas de combustión. En una alternativa, las partículas de adsorbente 28 son enviadas a lo largo de un conducto 38 desde el silo 30 a una unidad oxidante 40 en donde las partículas contactan mediante un agente oxidante 42 (p. ej. ozono, peróxido de hidrógeno, aire caliente, ácido nítrico concentrado), haciendo hidrofílicas a las superficies exteriores de las partículas. El adsorbente tratado puede luego ser alimentado a lo largo de un conducto 44 al dispositivo de separación 34 o ser enviado a lo largo de un conducto 46 a una mezcladora 48 en que una disolución 50 se pulveriza 52 sobre las partículas de adsorbente mediante un pulverizador 54 para depositar un halógeno sobre la superficie de las partículas de adsorbente 28. La disolución 50 se elige de yoduro de potasio, yodo disuelto en yoduro de potasio, haluros de metales alcalinos (p. ej. NaCl) y sales de haluros (p. ej. $CaCl_2$) o ácidos halogenados (p. ej. HCl, HI, HBr, HF) disueltos en agua. Una cantidad de aditivo típica resulta en una concentración de halógeno en el adsorbente de aproximadamente 0 a 5%. El adsorbente tratado es luego alimentado a lo largo de un conducto 56 al dispositivo de separación 34.

Un halógeno 58 tal como cloro, bromo, yodo o flúor, también se puede depositar sobre el adsorbente 28 vaporizando el halógeno 58 en un vaporizador 60 y condensándolo/adsorbiéndolo sobre el adsorbente 28. El halógeno vaporizado puede ser inyectado a lo largo de un conducto 62 en el adsorbente 28 entre el oxidante de partículas 40 (arriba descrito) y el alimentador 32, entre el alimentador 32 y el dispositivo de separación 34 o sobre las partículas "finas" y desaglomeradas que abandonan el dispositivo de separación 34.

El efecto del tratamiento con halógeno sobre la separación de mercurio se muestra en la Figura 6 y la Tabla 1. La Figura 6 muestra que el tratamiento de adsorbente de carbón 28 con yodo (0 a 2,5 por ciento en peso) mejora significativamente el comportamiento del adsorbente. Se obtuvo una separación de mercurio de aproximadamente 10 por ciento sin tratamiento con yodo para el adsorbente de carbón "fino", mientras que se obtuvo una separación de aproximadamente 95 por ciento de mercurio con la adición de 2,0 por ciento de yodo a adsorbente de carbón "fino". La Tabla 1 muestra el efecto del tratamiento con halógeno para el adsorbente de negro de carbono y adsorbente de carbono activado. Para negro de carbono con una superficie específica de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ y a una concentración de adsorbente de $50 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ en el gas de combustión, la adición de yodo al adsorbente 28 (1 por ciento de I_2 en carbono después del tratamiento) mejoró el tratamiento de separación de mercurio de 20 por ciento a 100 por ciento. Para carbono activado, a una concentración de adsorbente de $100 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ en el gas de combustión, la adición de yodo a adsorbente (1 por ciento de I_2 en carbono después del tratamiento) mejoró el comportamiento de separación de mercurio de 75 por ciento a 90 por ciento.

TABLA 1

Eficacia de separación de mercurio de una corriente de aire con diversos adsorbentes y concentraciones de adsorbentes (~ 200°F - ~ 93°C)

Adsorbente	Concentración de Adsorbente (mg/Nm^3)				
	0	20	35	50	100
Negro de carbono ($SA = 100 \text{ m}^2/\text{g}$, $d_{50} < 1 \text{ }\mu\text{m}$)	0	< 5	-	20	30
Negro de carbono ($SA = 500 \text{ m}^2/\text{g}$, $d_{50} < 1 \text{ }\mu\text{m}$)	0	< 5	-	20	-
Negro de carbono ($SA = 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 1% de I_2)	0	40	60	100	100
Negro de carbono ($SA = 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 1% de I_2)	0	20	-	100	100
Carbono activado ($d_{50} = 18 \text{ }\mu\text{m}$) con 1% de I_2	0	15	-	60	90
Carbono activado ($d_{50} = 18 \text{ }\mu\text{m}$)	0	-	-	-	75

*SA = superficie específica; d_{50} = peso del tamaño de partícula medio

5 La Figura 7 muestra distribuciones del tamaño in situ para dos muestras inyectadas en un conducto con diferentes niveles de energía utilizados para la separación de partícula-partícula (desaglomeración). La primera muestra es un carbono activado con energía comercial "tosco" con un tamaño de partícula medio (d_{50}) de 18 μm . La segunda muestra es un adsorbente "fino" con un tamaño de partícula medio (d_{50}) de 3 μm . Cuando la muestra se inyectó en el conducto utilizándose un bajo nivel de energía para la separación de partículas (dispersión "deficiente"), el tamaño real de las partículas observado en el conducto era significativamente más tosco que cuando se utilizó una mayor energía para la separación de partículas (dispersión "alta").

10 La presión estática del aire que abandona el dispositivo de separación 34 es alrededor de 5 a 10 pulgadas calibre de agua (20 a 40 kPa). Este cabezal estático puede ser insuficiente para transportar y distribuir el adsorbente 28 a través de las lanzas de inyección en el conducto de gas de combustión. Tal como se observa en la Figura 1, un ventilador/soplador 64 que manipula material de "aire sucio" se puede colocar detrás del dispositivo de separación 34 para aumentar el cabezal estático para el transporte y la distribución de adsorbente. Se prefiere un cabezal estático de aproximadamente 30 pulgadas calibre de agua (120 kPa).

15 El aparato de la invención comprende también medios para disponer la tanda de contacto de adsorbente carbonáceo en contacto con los productos de la conversión de combustible en un lugar de contacto tal que el adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto adsorba mercurio. Por consiguiente, el adsorbente 28 desaglomerado y el aire/vapor de agua transportador se inyecta en un lugar de contacto 66 en el conducto de gas de combustión a través de medios en forma de un distribuidor 68 con múltiples lanzas. La punta del inyector está diseñada para impartir un momento tangencial a la corriente de adsorbente (punta de arremolinamiento) y para aumentar la tasa de dispersión y distribución del adsorbente 28 en la corriente de gas de combustión 12. El adsorbente 28 se puede inyectar en la corriente de gas de combustión 12 entre la caldera 18 y el paso de convección/supercalentador 20, entre el paso de convección/supercalentador 20 y el precalentador de aire 22 o entre el precalentador de aire 22 y el ESP/filtro de tejido 24.

20 Así, el sistema 26 para separar mercurio elemental o compuestos de mercurio manipula adsorbente carbonáceo 28 de una tanda iniciadora almacenada en un silo 30 en un estado aglomerado. El adsorbente 28 es alimentado por un alimentador 32 a un dispositivo de separación 34 que desmenuza (si es necesario) y desaglomera las partículas de adsorbente 28 a su distribución de tamaño primario. El adsorbente 28 desaglomerado de una tanda de contacto creada a partir de la tanda iniciadora es transportado luego por la corriente de aire para la inyección en un lugar de contacto 66 en un conducto de gas de combustión en donde el adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto absorbe mercurio procedente del gas de combustión. Preferiblemente, los medios de transporte del aparato de la invención que transportan adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto al lugar de contacto operan para suministrar, por término medio, al menos noventa por ciento (90%) del adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto al lugar de contacto 66 en menos de treinta (30) minutos después de la separación del adsorbente carbonáceo de la tanda iniciadora en el adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto y el adsorbente carbonáceo de la tanda retenida, más preferiblemente opera para suministrar, por término medio, al menos noventa por ciento (90%) del adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto al lugar de contacto 66 en menos de cinco (5) minutos después de la separación, y lo más preferiblemente opera para suministrar, por término medio, al menos noventa por ciento (90%) del adsorbente carbonáceo de la tanda de contacto al lugar de contacto 66 en menos de un (1) minuto después de la separación.

25 45 En una segunda realización de un sistema para separar mercurio elemental o compuestos de mercurio de acuerdo con la presente invención y mostrada en la Figura 2, en lo que sigue designado como un sistema 69 para separar mercurio elemental o compuestos de mercurio, una parte del carbón pulverizado en el pulverizador 16 es extraída en un lugar 70 de la salida del pulverizador en forma de adsorbente 28. Preferiblemente, del lugar 70 se extrae entre 4,536 kg/h (10 lb/h) a 453,6 kg/h (1000 lb/h) de carbón (aproximadamente 0,01 a 1,0 por ciento de la alimentación total de carbón a la caldera), más preferiblemente entre 22,68 kg/h (50 lb/h) y 226,8 kg/h (500 lb/h), y lo más preferiblemente entre 45,36 kg/h (100 lb/h) y 90,72 kg/h (200 lb/h). Se puede requerir un soplador 72 para proporcionar la fuerza motriz necesaria para mover los sólidos de adsorbente 28 extraídos.

50 55 Los sólidos de adsorbente 28 extraídos se someten a uno o más procesos. Los sólidos de adsorbente 28 se pueden pulverizar en un lugar 74 con una disolución 50 para depositar un halógeno sobre la superficie de las partículas de adsorbente 28. La disolución 50 se elige de yoduro de potasio, yodo disuelto en yoduro de potasio, haluros de metales alcalinos (p. ej. NaCl) y sales de haluros (p. ej. CaCl_2) o ácidos halogenados (p. ej. HCl, HI, HBr, HF) disueltos en agua. Una cantidad de aditivo típica resulta en una concentración de halógeno en el

adsorbente 28 de aproximadamente 0 a 5 por ciento. El adsorbente 28 tratado es luego alimentado a lo largo de un conducto 76 al dispositivo de separación 34.

5 Un halógeno 68 tal como cloro, bromo, yodo o flúor también se puede depositar sobre el adsorbente, vaporizando el halógeno en un vaporizador 60 y condensándolo/adsorbiéndolo sobre el adsorbente. El halógeno vaporizado puede ser inyectado en un lugar 78 en el adsorbente 28 entre el soplador 72 y el dispositivo de separación 34 o sobre las partículas "finas" y desaglomeradas que abandonan el dispositivo de separación 34.

10 Un ventilador/soplador 64 que manipula material de "aire sucio" puede disponerse detrás del dispositivo de separación 34 para aumentar el cabezal estático para el transporte y la distribución de adsorbente. El adsorbente 28 desaglomerado y el aire/corriente de transporte se inyectan en el conducto de gas de combustión a través de un distribuidor 68 similar al de la primera realización 26. El adsorbente 28 puede inyectarse en la corriente 12 del gas de combustión entre la caldera 18 y el paso de convección/supercalentador 20, entre el paso de convección/supercalentador 20 y el precalentador de aire 22 o entre el precalentador de aire 22 y el ESP/filtro de
15 tejido 24.

En una tercera realización de un sistema para separar mercurio elemental o compuestos de mercurio de acuerdo con la presente invención y mostrada en la Figura 3, en lo que sigue designado como un sistema 80 para separar mercurio elemental o compuestos de mercurio, una parte del carbón pulverizado en el pulverizador 16 es también
20 extraída en un lugar 82 de la salida del pulverizador en forma de adsorbente 28. Preferiblemente, del lugar 82 se extrae entre 4,536 kg/h (10 lb/h) a 453,6 kg/h (1000 lb/h) de carbón (aproximadamente 0,01 a 1,0 por ciento de la alimentación total de carbón a la caldera), más preferiblemente entre 22,68 kg/h (50 lb/h) y 226,8 kg/h (500 lb/h), y lo más preferiblemente entre 45,36 kg/h (100 lb/h) y 90,72 kg/h (200 lb/h). Se puede requerir un soplador 84 para proporcionar la fuerza motriz necesaria para mover los sólidos de adsorbente 28 extraídos.

25 El carbón extraído se calcina parcialmente en un reactor generador de material calcinado 86, sometiendo el carbón a temperaturas entre 300°C y 1500°C. El suministro de aire al generador de material calcinado 86 está limitado para conseguir sólo una combustión parcial del carbón, preferiblemente sólo la porción volátil del carbón. Por consiguiente, las cantidades de aire se controlan preferiblemente entre 0,3 y 1,0 veces la cantidad requerida para la combustión completa de carbón y, más preferiblemente, entre 0,5 y 0,7 veces la cantidad requerida para la
30 combustión completa de carbón.

Las altas temperaturas de los sólidos y gases que salen a lo largo del conducto 88 del generador de material calcinado 86, se reducen una sección 90 de enfriamiento situada aguas abajo. Para enfriar los gases y los sólidos se puede utilizar un enfriamiento rápido con agua o un intercambiador de calor enfriado con aire, agua o vapor de
35 agua. La temperatura de los gases y sólidos que salen de la sección de enfriamiento 90 es preferiblemente de alrededor de 300°C o inferior.

Los gases y sólidos (material calcinado) enfriados se envían luego a lo largo de un conducto 92 a un separador de partículas 94, preferiblemente un ciclón. Los gases separados, con algunas partículas finas, se descargan en un lugar 96 a la caldera principal 18 para asegurar una combustión completa de los hidrocarburos no calcinados y otras especies combustibles tales como monóxido de carbono y carbono. Las partículas 28 separadas por el separador de partículas 94 se descargan a lo largo de un conducto 98 a un silo 100. Alternativamente, las partículas de adsorbente 28 se pueden descargar a lo largo de un conducto 102 hacia una unidad oxidante 104, en
40 donde las partículas 28 se ponen en contacto mediante un agente oxidante 42 (p. ej. ozono, peróxido de hidrógeno, aire caliente, ácido nítrico concentrado), haciendo hidrofílicas a las superficies externas de las partículas. El adsorbente tratado se descarga luego a lo largo de un conducto 98 hacia el silo 100.

A medida que el adsorbente 28 es alimentado a lo largo de un conducto 106 desde el silo 100 a la corriente de gas de combustión 12, se deposita un halógeno sobre la superficie exterior de las partículas de adsorbente 28. En una alternativa, las partículas de adsorbente 28 son enviadas a una mezcladora 48, en donde una disolución 50 se pulveriza sobre las partículas de adsorbente 28 para depositar el halógeno sobre la superficie de las partículas de adsorbente 28. La disolución 50 se elige de yoduro de potasio, yodo disuelto en yoduro de potasio, haluros de metales alcalinos (p. ej. NaCl) y sales de haluros (p. ej. CaCl₂) o ácidos halogenados (p. ej. HCl, HI, HBr, HF)
45 disueltos en agua. Una cantidad de aditivo típica resulta en una concentración de halógeno en el adsorbente de aproximadamente 0 a 5 por ciento. El adsorbente 28 tratado es luego alimentado a lo largo de un conducto 108 al dispositivo de separación 34 por parte de un alimentador 110.

Alternativamente, el halógeno (p. ej. cloro, bromo, yodo o flúor) se puede depositar sobre el adsorbente vaporizando el halógeno 58 en un vaporizador 60 y condensándolo/absorbiéndolo sobre el adsorbente 28. El halógeno vaporizado se puede inyectar en un lugar 112 en el adsorbente 28 entre el silo 100 y el alimentador 110, entre el alimentador 110 y el dispositivo de separación 34 o sobre las partículas “finas” y desaglomeradas que abandonan el dispositivo de separación 34.

Un ventilador/fuelle 64 que manipula material de “aire sucio” se puede colocar detrás del dispositivo de separación 34 para aumentar el cabezal estático para el transporte y la distribución de adsorbente. El adsorbente 28 desaglomerado y el aire/vapor de agua transportador se inyecta en el conducto de gas de combustión a través de un distribuidor 68 similar al de la primera realización 26. El adsorbente 28 se puede inyectar en la corriente de gas de combustión 12 entre la caldera 18 y el paso por convección/supercalentador 20, entre el paso por convección/supercalentador 20 y el precalentador de aire 22 o entre el precalentador de aire 22 y el ESP/filtro de tejido 24.

En una cuarta realización de un sistema para separar mercurio elemental o compuestos de mercurio de acuerdo con la presente invención y mostrada en la Figura 8, designado aquí en lo que sigue como un sistema 114 para separar mercurio elemental o compuestos de mercurio, el adsorbente 28 tiene el sistema de separación de mercurio de tamaño de partículas más preferible – a saber, $d_{50} < 2$ micras, en que d_{50} representa el 50% de las partículas en masa en la distribución completa - y esto se consigue en esta cuarta realización configurando el adsorbente 28 como un negro de carbono u hollín. En comparación con carbono activado “tosco” y “aglomerado”, se requieren cantidades mucho menores de negro de carbono/hollín para capturar una cantidad prescrita de mercurio en los gases de combustión de la caldera. Por ejemplo, para separar el 90% del mercurio elemental, se requieren 50 mg/Nm^3 de negro de carbono impregnado, en comparación con más de 1000 mg/Nm^3 de carbono activado “tosco” y “aglomerado”. También, se requerirían cantidades mucho menores de agentes oxidantes tales como yodo para la impregnación del adsorbente 28 (menos del 1% en peso de carbono) en comparación con carbono activado, en que se requerirían 1-10% en peso de carbono.

En un sub-conjunto 116 de este sistema 114 para generar el adsorbente 28 con una distribución del tamaño de partículas deseablemente muy fina, un dispositivo generador de hollín 118 está dispuesto dentro de la zona de alta temperatura de la caldera 18. Una región oxidante 120 de la caldera 18, aguas abajo del dispositivo de hollín 118, asegura que se destruyan el CO y HC generados durante el proceso de generación de hollín. Con referencia a la Figura 9, el intervalo de temperaturas en la región oxidante es preferiblemente 500 a 1000°C y, más preferiblemente, 600 a 800°C , para asegurar una destrucción mínima de hollín y una destrucción máxima de CO/HC.

En un sub-conjunto 122 alternativo de este sistema 114 para generar el adsorbente 28 con una distribución del tamaño de partículas deseablemente muy fina, el negro de carbono/hollín se genera en un dispositivo generador de hollín 124 separado que tiene una cámara 126 de oxidación de CO/HC. La cámara 126 de oxidación de CO/HC puede tener una entrada 128 para recibir oxígeno o aire requerido para destruir el CO/HC. El tiempo de permanencia de la corriente de negro de carbono/hollín dentro de la cámara 126 de oxidación de CO/HC y la temperatura mantenida en la cámara 126 de oxidación de CO/HC (preferiblemente 500 a 1000°C y más preferiblemente 600 a 800°C) se optimizan para destruir el CO/HC con una destrucción mínima de hollín.

Todavía en otro sub-conjunto 130 alternativo de este sistema 114 para generar el adsorbente 28 con una distribución del tamaño de partícula deseablemente muy fina, un reactor catalítico 132 para la destrucción preestablecida de CO y HC está dispuesto entre el dispositivo 134 generador de hollín y la corriente de gas de combustión 12. Un ejemplo de un reactor catalítico 132 de este tipo es un monolito (p. ej. hecho de acero inoxidable o material cerámico) revestido con una diversidad de metales del grupo del platino (p. ej. platino, rodio, paladio). En la Figura 10 se muestra un perfil de destrucción típico para CO y HC con un catalizador de PGM. A las temperaturas mostradas en la Figura 10, no se destruiría hollín en ninguna medida significativa.

En centrales de carbón convencionales, carbono no quemado que accede al precipitador electrostático (ESP) o filtro de tejido se encuentra predominantemente en forma de las partículas de carbón grandes que no han acabado la combustión. Partículas finas de carbón están raramente presentes en la aplicación normal, ya que han sido eliminadas por completo por calcinación. Por lo tanto, en centrales convencionales, la ceniza recogida en el precipitador o filtro de tejido consiste predominantemente en partículas de carbono grandes y en partículas de cenizas volantes pequeñas que son muy difíciles de separar.

En los sistemas de separación de mercurio 26, 69, 80, 114 descritos anteriormente, el adsorbente de mercurio carbonáceo 28 se fabrica generalmente fuera de la caldera/cámara de combustión principal 18 y luego se reduce subsiguientemente en tamaño y después se introduce en la corriente de gas de combustión 12. Las partículas de adsorbente 28 se manipulan para que sean extremadamente pequeñas y, por lo tanto, distintas de las cenizas y puedan separarse de la ceniza normal en el sistema de eliminación de cenizas 136 mostrado en las Figuras 1-3.

Con referencia a la Figura 4, el adsorbente 28 cargado de mercurio se recoge en el ESP/filtro de tejido 24 junto con cenizas volantes 137. La mezcla de adsorbente cargado de mercurio-cenizas volantes se transfiere a lo largo de un conducto 138 desde la tolva 140 del ESP/filtro de tejido 24 a un silo 142 de almacenamiento de cenizas y luego se alimenta a lo largo de un conducto 144 con un alimentador 146 a un clasificador 148 que es capaz de separar el adsorbente de mercurio 28 "fino" y de baja densidad de las cenizas volantes 137 más toscas y densas. El clasificador 148 es preferiblemente del tipo dinámico con una rueda clasificadora controlada por separado, que opera a velocidades punta preferiblemente mayores que 50 m/s, y más preferiblemente 100 m/s para asegurar una buena separación y recuperación del producto.

Un separador 150 partícula-partícula puede estar dispuesto entre el silo 142 y el clasificador 148. La función del separador 150 partícula-partícula consiste en separar el adsorbente 28 cargado de mercurio de las cenizas volantes 137 que se habrían aglomerado como resultado de haber sido recogidas conjuntamente en el ESP/filtro de tejido 24 y almacenados en la tolva 140 y el silo 142. Para este fin se puede utilizar un molino de chorro, a pesar de que se requiere una pequeña reducción del tamaño y, por lo tanto, el consumo de energía sería menor que si se hubiera de reducir el tamaño de partícula.

Tal como se muestra en la Figura 1, un adsorbente 152 que captura SO_3 (trióxido de azufre) puede inyectarse en un lugar 154 en la corriente de gas de combustión 12 junto con o separadamente del adsorbente de mercurio 28. Con referencia adicional a la figura 5, un sistema 156 para inyectar el adsorbente 152 capturador de SO_3 (trióxido de azufre) incluye un silo 158. El adsorbente 152 capturador de SO_3 (trióxido de azufre) almacenado en el silo 158 se dosifica al dispositivo de separación 34 por parte de un alimentador 160. Las partículas 152 desaglomeradas se inyectan luego en el conducto de gas de combustión mediante el soplador 64 y el distribuidor 68. También se puede utilizar un dispositivo de separación, soplador y distribuidor que están separados de los utilizados por el adsorbente de mercurio 28 (no mostrado). Alternativamente, un precursor 162 del adsorbente capturador de SO_3 (trióxido de azufre) se puede almacenar en el silo 158 y alimentar a un convertidor precursor 164. Por ejemplo, calcita 162 se puede almacenar en el silo 158 y convertir en cal 152 en un calcinador 164. Debería apreciarse que el sistema 156 de adsorbente capturador de SO_3 (trióxido de azufre) se puede utilizar con o separadamente de cualesquiera de los sistemas de separación de mercurio 26, 69, 80, 114.

Aun cuando se han mostrado y descrito realizaciones preferidas, se pueden realizar a las mismas diversas modificaciones y sustituciones sin apartarse del alcance de la invención según se definen en las reivindicaciones anejas. Por consiguiente, ha de entenderse que la presente invención se ha descrito a modo de ilustración y no de limitación.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para separar mercurio de gas de combustión procedente de la combustión de carbón en una caldera (18), que comprende:
- 5 inyectar carbono activado en contacto con el gas de combustión en un lugar de contacto (66) aguas arriba de un calentador de aire (22), en que una temperatura del gas de combustión está en el intervalo de 333,2°C (600°F) a 426,7°C (800°F), tras lo cual el carbono activado adsorbe mercurio; y
- 10 separar el carbono activado que tiene mercurio adsorbido sobre el mismo en un lugar de recogida (24, 136) que comprende un filtro de tejido o un precipitador electrostático (ESP) con un sistema de eliminación de cenizas, en que la temperatura del gas de combustión está en el intervalo de 104,4°C (220°F) a 187,8°C (370°F).
- 2.- El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, además, poner en contacto al menos una de una especie de halógeno y un agente oxidante, a saber, ácido nítrico concentrado, con el carbono activado antes de inyectar el carbono activado en contacto con el gas de combustión.
- 15 3.- El método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el carbono activado adsorbe al menos uno de mercurio elemental y compuestos de mercurio a partir de los gases de combustión.
- 20 4.- El método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que comprende además: desaglomerar una tanda de contacto del carbono activado en un dispositivo de separación (34) y transportar (64) la tanda de contacto desde el dispositivo de separación (34) al lugar de contacto (66) sin almacenamiento intermedio antes de la inyección.
- 25 5.- El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el dispositivo de separación (34) reduce el tamaño del carbono activado en la tanda de contacto a un tamaño mediano de partícula (d_{50}) menor que 15 micras, en que d_{50} representa el 50% de las partículas en masa en la distribución completa en la tanda de contacto.

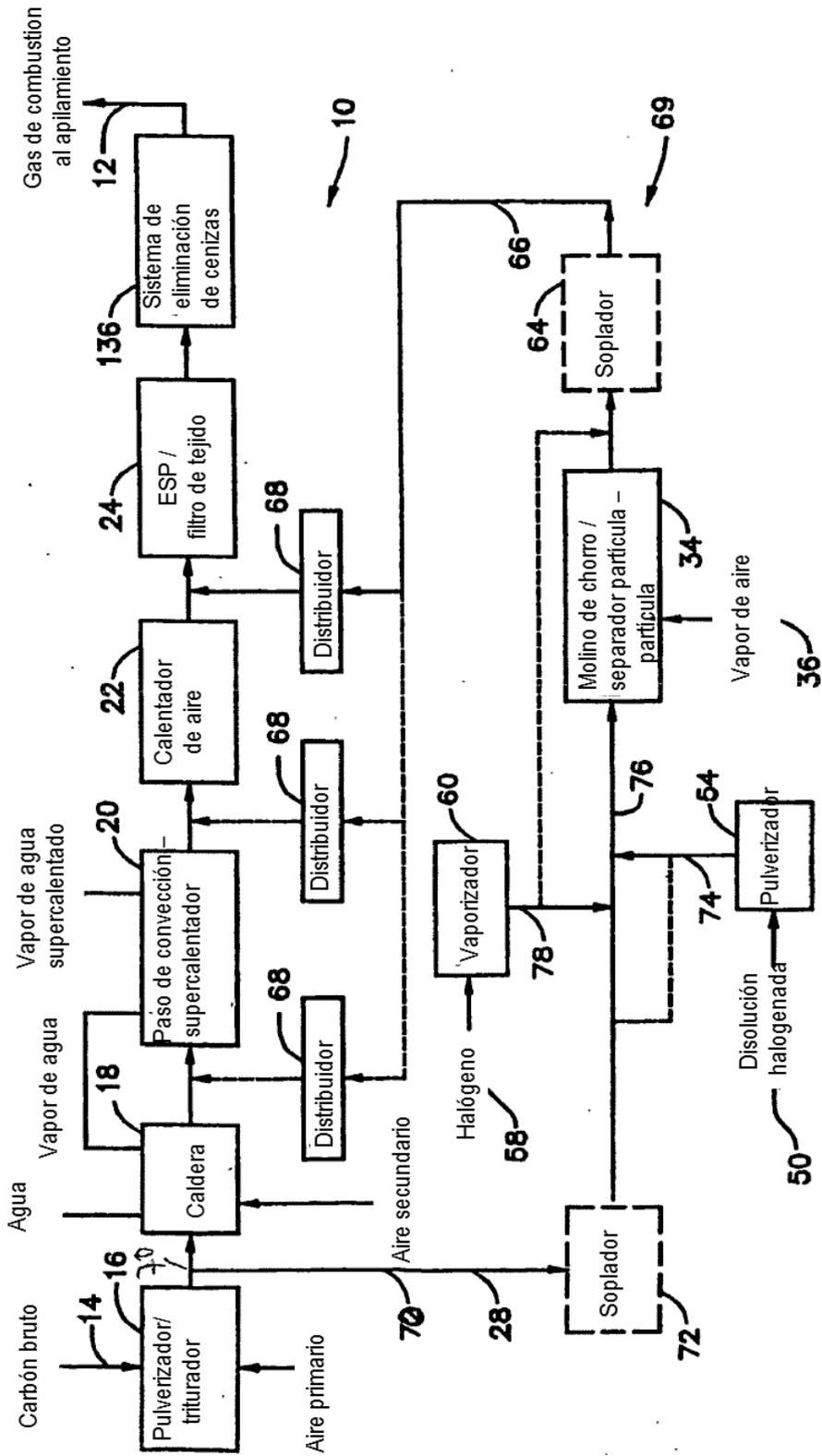


Figura 2

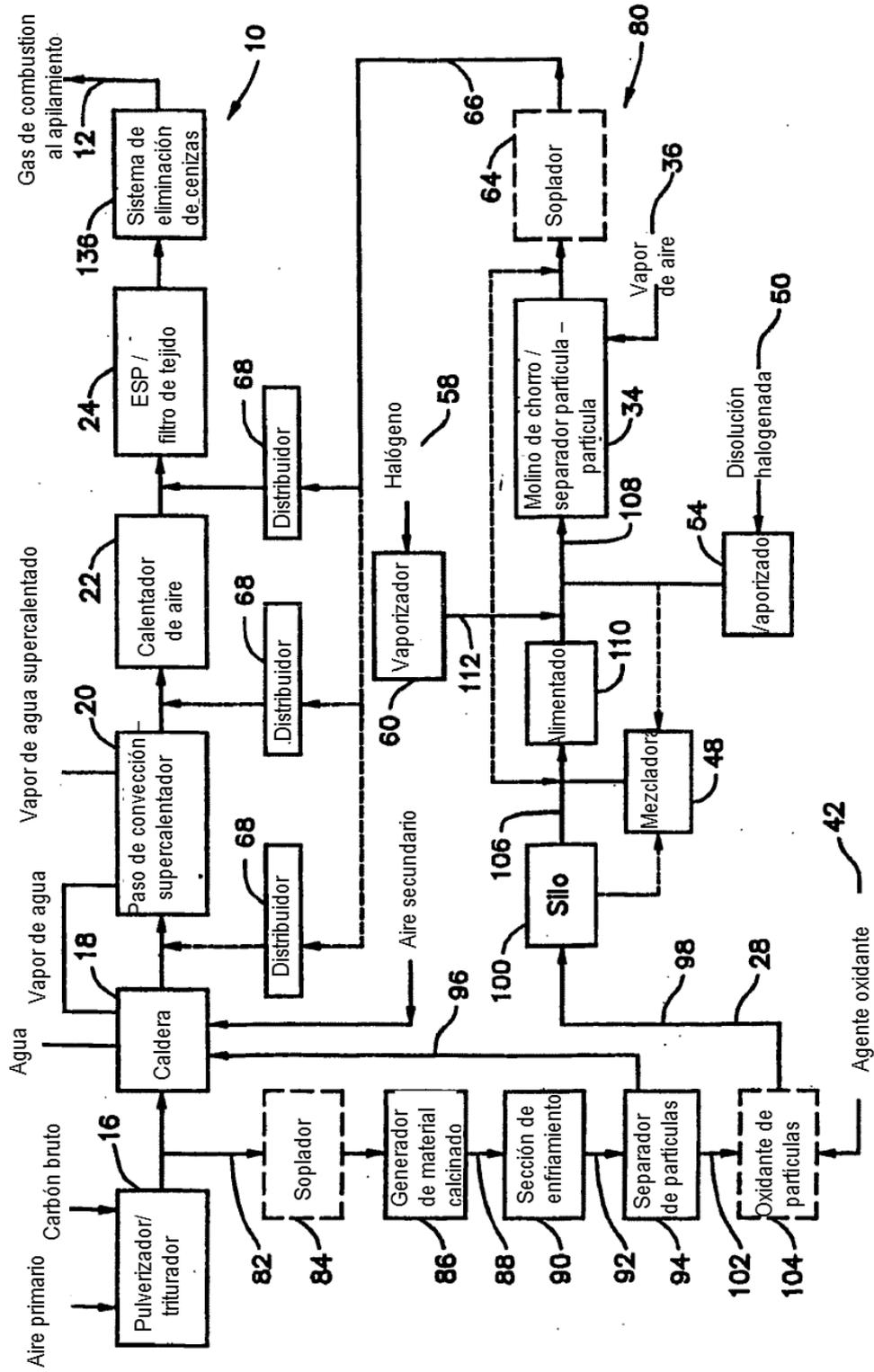


Figura 3

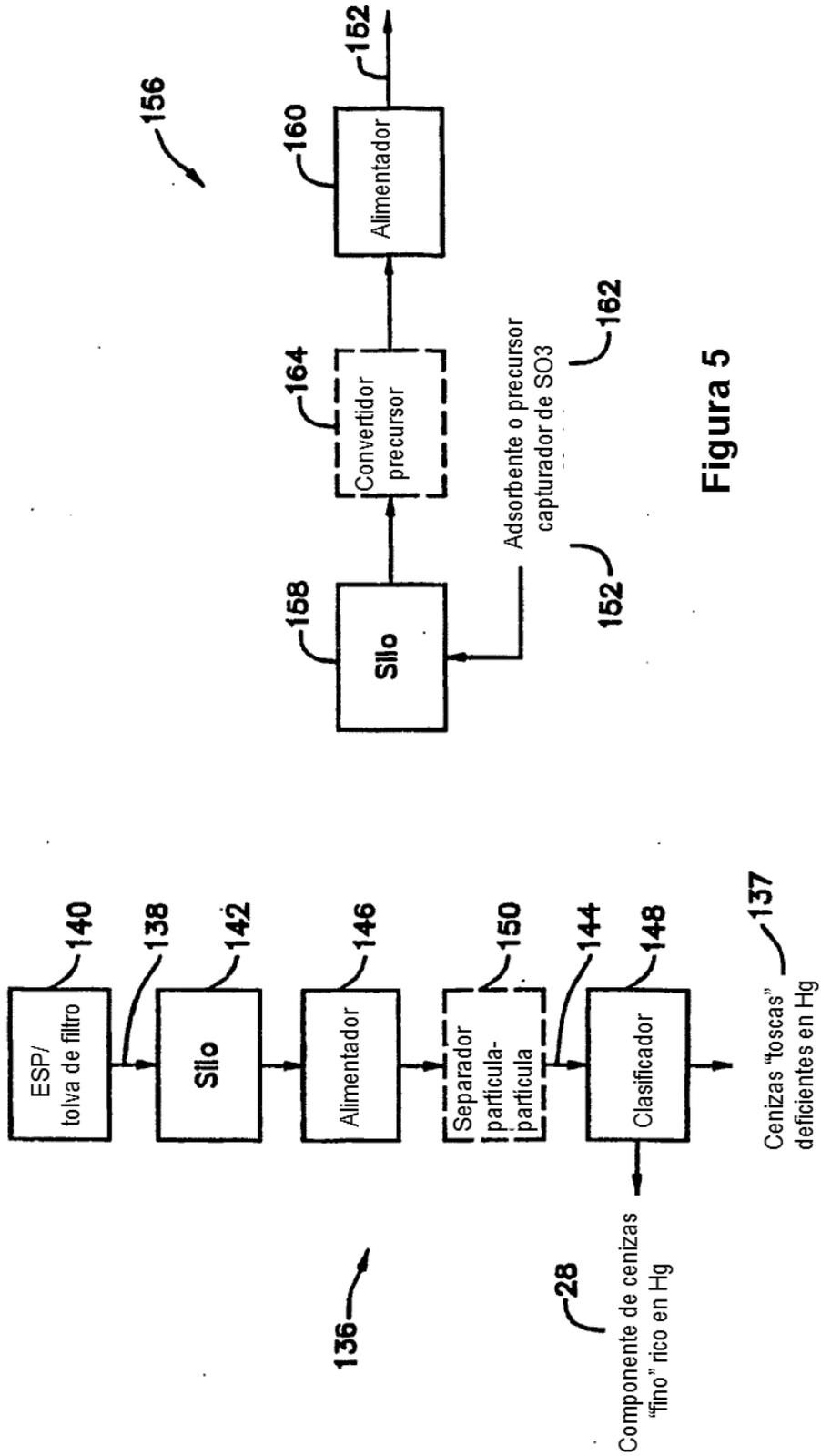
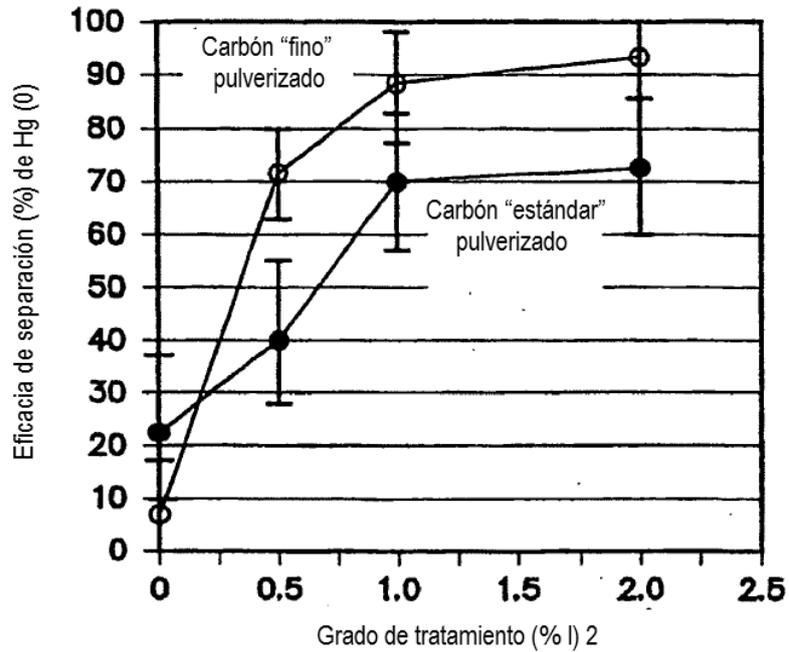


Figura 4

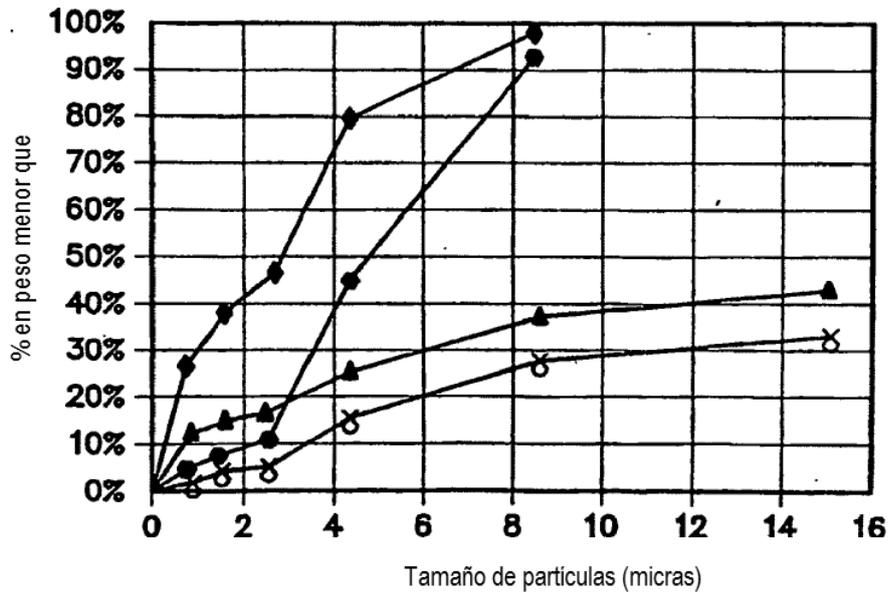
Figura 5



Efecto del tamaño de partículas y del tratamiento con yodo sobre la captura de mercurio

Figura 6

- ◆ Muestra "fina" – alta dispersión
- ▲ Muestra "tosca" – alta dispersión
- Muestra "fina" – dispersión deficiente
- ⊗ Muestra "tosca" – alta dispersión



Efecto de la dispersión sobre la distribución del tamaño de partículas in situ

Figura 7

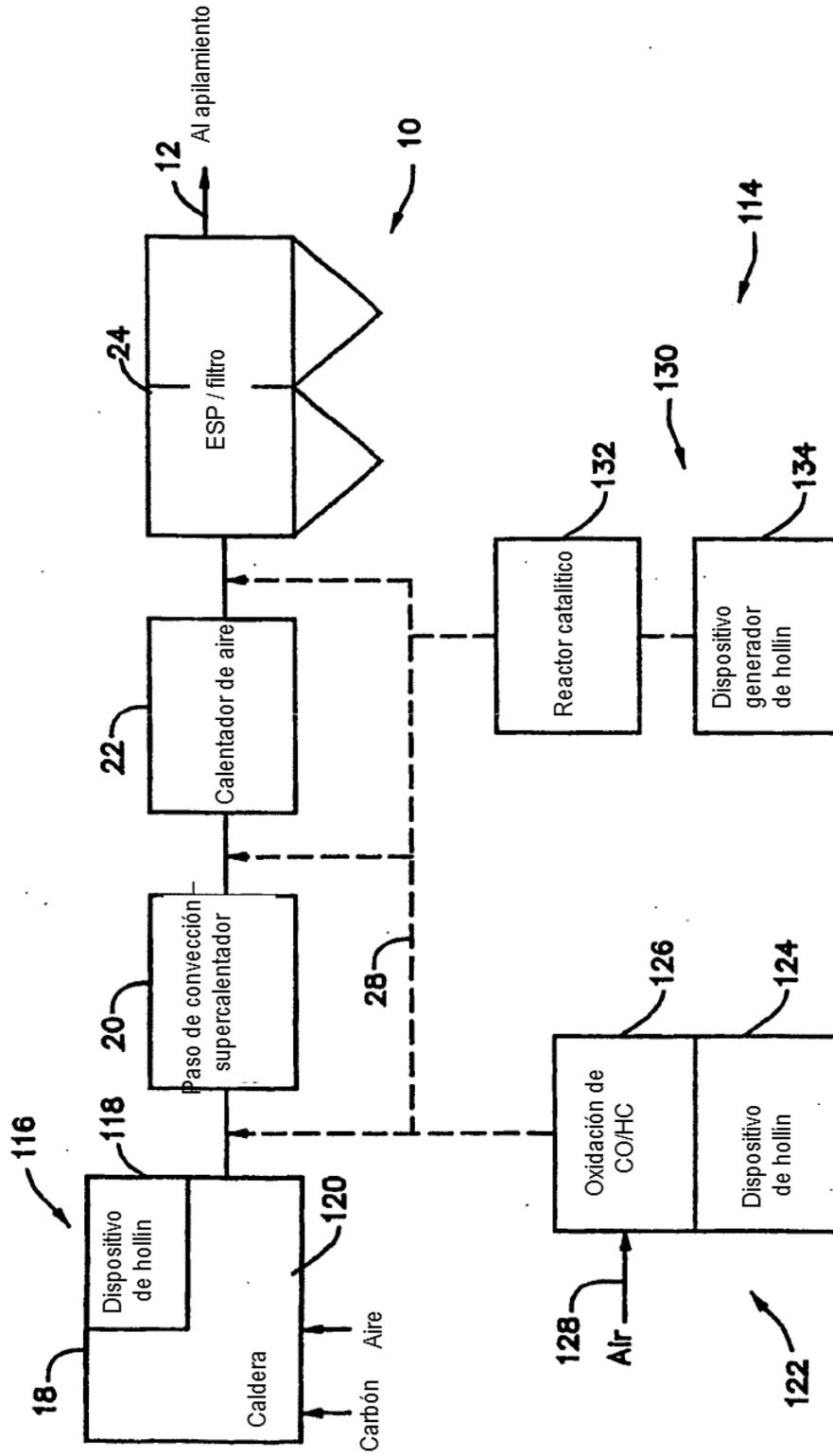


Figura 8

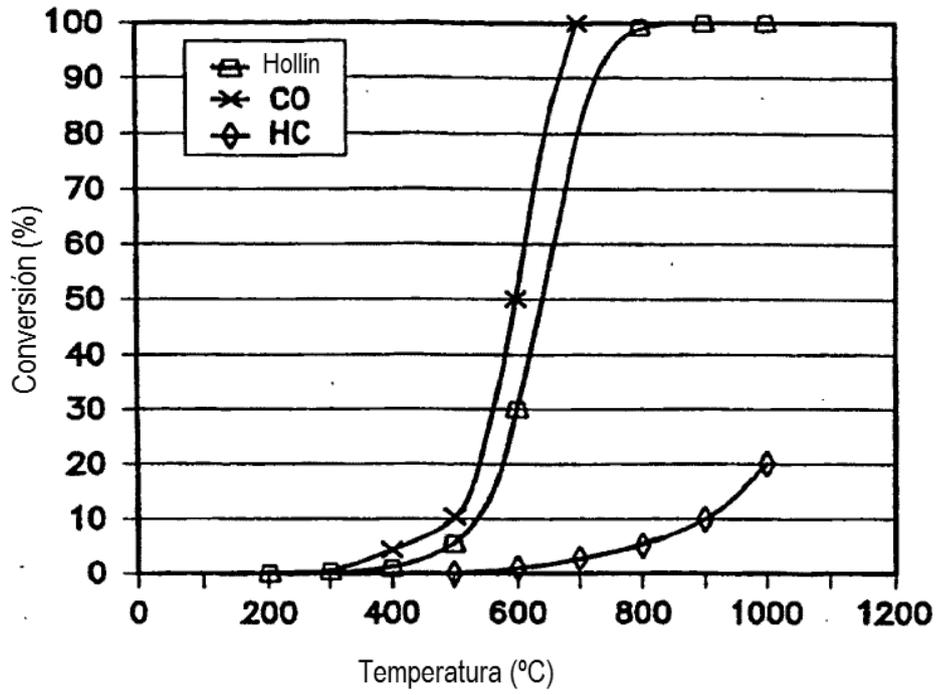


Figura 9

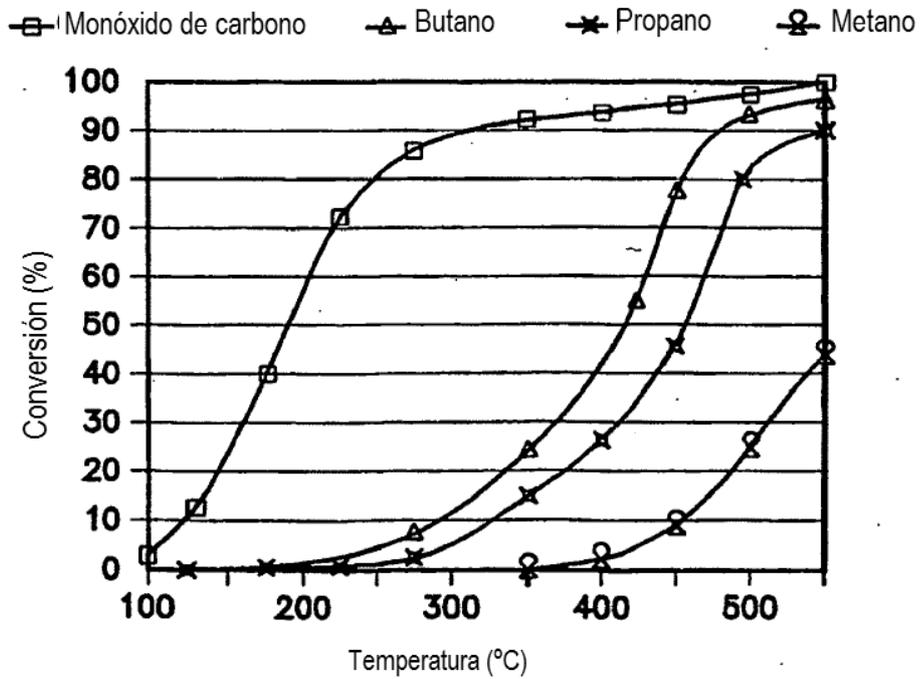


Figura 10