

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 898**

51 Int. Cl.:

C10L 1/12 (2006.01)

C10L 1/24 (2006.01)

C10L 10/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2008** **E 08855934 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013** **EP 2227521**

54 Título: **Procedimiento de combustión**

30 Prioridad:

06.12.2007 IT MI20072292

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

12.11.2013

73 Titular/es:

ITEA S.P.A. (100.0%)
Via Santa Margherita al Colle 18
40136 Bologna, IT

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 428 898 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).

DESCRIPCION

Procedimiento de combustión

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de combustión que reduce substancialmente la cantidad de polvos finos que salen de una cámara de combustión, teniendo de esta manera un impacto substancialmente reducido sobre el medio ambiente, sobre los seres humanos y sobre los animales, en donde se emplean tanto los combustibles convencionales como los combustibles de bajo rango, como la biomasa o residuos. El procedimiento de combustión permite simultáneamente la transformación de las cenizas básicas (cenizas alcalinas) contenidas en los combustibles, especialmente en los de bajo rango, en compuestos que no son agresivos a las temperaturas de combustión, hacia los materiales de combustión empleados en las cámaras de combustión y de las instalaciones de recuperación del calor situadas más abajo de la cámara de combustión.

15 Más específicamente, el procedimiento de la invención muestra un bajo impacto tanto sobre el medio ambiente como sobre la salud de los seres humanos y animales y permite el empleo también de combustibles de bajo rango, como biomasas y residuos, también en instalaciones que tienen un alto rendimiento de recuperación térmica y un alto rendimiento de transformación de la energía térmica en energía eléctrica, construidas con materiales convencionales (no altamente aleados).

20 Las emisiones de polvos de las instalaciones de combustión están sometidas a regulaciones. Hasta la fecha, en Europa la regulación más rigurosa es la regulación CE 2000/76, aunque los polvos han sido caracterizados de una manera indiferenciada (por el peso total). Esta regla fija los límites para los polvos que tienen tamaños de partícula inferiores a 10 μm , ó polvos PM 10, y para la concentración de metales pesados. Además, las concentraciones de metales pesados, obtenidos por muestreo isocinético de los gases de combustión, están referidas al volumen de los gases secos (deshumidificados). En la regulación, las concentraciones se refieren al gas de combustión seco para la combustión con aire y están unívocamente ligadas al criterio del balance de masas para las emisiones, fijando la concentración de oxígeno en el gas de combustión en un 11% en volumen. La regulación especifica además que, en el caso de la combustión con un comburente diferente del aire, por ejemplo aire enriquecido u oxígeno, se aplican unos coeficientes de corrección de acuerdo con el criterio de balance de las masas. Por ejemplo, en el caso de la combustión con oxígeno con una conversión total del oxígeno, el coeficiente de corrección (factor de normalización) varía con el tipo de combustible y puede ser tan bajo como 0,085. El criterio del balance de masas está ampliamente aceptado. Por ejemplo, la clasificación BAT (Best Available Technology) ("Mejor Tecnología Disponible"), para las emisiones, emplea el balance de masas.

35 En la actualidad, para el gas de combustión que abandona la cámara de combustión, no existe ninguna regla para la clasificación de la peligrosidad de los polvos sobre la base de su tamaño de partícula, y por lo tanto no hay límites de referencia para el tamaño de partícula. Esto es probable que ocurra en un futuro próximo cuando se fijen algunos límites al contenido de polvo con un diámetro de tamaño de partícula inferior a 2,5 μm (PM 2.5). Para este propósito es suficiente ver las regulaciones cada vez más y más restrictivas de los polvos en el aire, por ejemplo, en las ciudades del mundo. Por ejemplo, una nueva propuesta de la directiva europea está bajo discusión para superar la norma 96-62-CE que limita la cantidad de PM 10 a solamente no más de 40 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. La nueva normativa introduciría un nuevo límite para el PM 2.5, de 20 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ en el aire. Además, hay que tener en cuenta que el límite del PM 2.5 de acuerdo con la EPA (National Air Quality Standard) ("Estándar nacional de la calidad del aire") es de 15 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ y que el valor sugerido por la OMS (World Health Organization) ("Organización Mundial de la Salud", es aun más bajo, es decir, de 10 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Debido a esto, el valor del PM 2.5 para el polvo, deberá tenerse en cuenta en la tecnología.

50 Se conoce ya en la técnica antigua que los polvos finos están contenidos en el gas de combustión de todos los procedimientos industrialmente empleados. Los polvos finos están formados de partículas sólidas que tiene un diámetro de partícula inferior a 2,5 micrómetros (PM 2.5) por debajo de un tamaño del orden de algunos nanómetros. Están formados de agregados de moléculas orgánicas por ejemplo de crackings carbonosos con contenidos variables de hidrógeno y oxígeno (conocidos como partículas de hollín o partículas de diesel), y de agregados de moléculas inorgánicas, por ejemplo sales y/o óxidos de metales alcalinos y metales alcalino térreos, y metales pesados derivados de las cenizas incombustibles contenidas en el combustible de alimentación.

55 Los polvos finos de origen orgánico se clasifican, en función de su forma, en cenosferas y plerosferas.

60 Como ya es bien sabido, los polvos finos están siempre presentes en cualquier combustión que desarrolle un frente de llama. De hecho, la emisión de una llama en el campo visible, detectada por un instrumento o a simple vista, es debido a la presencia de sólidos en la llama, dado que solamente un sólido puede emitir radiaciones en el campo visible, hasta las temperaturas máximas de las llamas (3.000 K).

65 Es también conocido, que los polvos finos no pueden ser eliminados por los procesos de post tratamiento conocidos industrialmente del gas de combustión, como la filtración o los filtros de mangas (filtración por impacto), electrofiltros (migración en un campo electrostático) o mediante depuradores que emplean soluciones acuosas con diferentes pH ó soluciones orgánicas. Los procedimientos ya conocidos son efectivos en la eliminación de partículas relativamente bastas (que tienen un diámetro medio de partícula superior a los 2,5 micrómetros), pero son completamente

ineficaces en la eliminación de las partículas finas, en particular la fracción que tiene un tamaño de partícula inferior a los 2,5 micrómetros, más particularmente con un tamaño de partícula inferior a un micrómetro. El último tamaño de partícula representa la fracción de partículas más peligrosa para la salud de los seres humanos y animales. De hecho, estas partículas quedan retenidas en los alvéolos pulmonares causando graves enfermedades.

Las cenizas incombustibles, tanto las cenizas pesadas (no volátiles) como las cenizas voladoras en particular, han representado un problema tecnológico en las instalaciones de combustión durante largo tiempo. De hecho, ellas han determinado la clasificación histórica / económica de los combustibles fósiles, desde el gas natural al petróleo, y al carbón.

En la técnica antigua, se conocen también las cámaras de combustión que operan con un frente de llama a alta temperatura para fundir las cenizas incombustibles (cámaras de combustión de escorias) y para reducir la cantidad de cenizas voladoras en los humos. De esta manera, se ha disminuido el impacto negativo de los polvos producido por el gas de combustión caliente sobre la eficiencia de las plantas de recuperación de energía. El inconveniente de estas cámaras de combustión es que las cenizas voladoras no se eliminan del todo, dado que la fusión de las cenizas nunca es cuantitativa, como máximo se elimina un 70-80% de las cenizas voladoras contenidas en los combustibles.

Para superar esto, se emplean combustibles que tienen un bajo contenido de cenizas. Sin embargo estos combustibles no están disponibles en grandes cantidades. Los procedimientos de purificación de los combustibles como es bien sabido, son muy caros.

En la naturaleza, los combustibles que contienen cenizas también en cantidades importantes, son muy abundantes. Además, el exorbitante aumento de los consumos mundiales de combustible, y la demanda creciente para controlar su impacto sobre el medio ambiente y sobre la salud humana, requiere tener procedimientos de combustión disponibles en los que puedan emplearse combustibles convencionales, incluso aquellos que contienen cenizas también en muy altas cantidades y simultáneamente con reducidas emisiones de polvos finos en los humos de las cámaras de combustión.

En lo que se refiere a la acción corrosiva de las cenizas básicas de las cámaras de combustión y en los equipos situados más abajo de las cámaras de combustión, se observa lo siguiente:

Las cenizas básicas están generalmente formadas de óxidos de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo y/o de sales de los mismos, y están incluidas en la clase de cenizas incombustibles (ISO 1171). La parte básica de dichas cenizas, también conocida como cenizas básicas, y en particular aquellas que derivan de compuestos de sodio y de potasio que se encuentran en las cenizas de los combustibles fósiles, biomasas y residuos, ocasiona en la combustión del frente de la llama, la formación de óxidos y sales, algunas veces parcialmente fundidos, y particularmente agresivos a las altas temperaturas de combustión, hacia los materiales que forman las paredes de las cámaras de combustión y de las instalaciones de recuperación térmica. Dichas paredes están recubiertas con refractarios, generalmente fabricados de compuestos de aluminio y/o compuestos silico-aluminio, conteniendo opcionalmente cromo y zirconio u otros materiales metálicos como por ejemplo aceros, aleaciones. Los aceros y las aleaciones se emplean en particular en las instalaciones de recuperación térmica. Como se ha mencionado, las cenizas básicas son capaces de corroer los materiales refractarios, mediante la fusión de los mismos. Con el fin de aumentar la resistencia de los refractarios a dichos agentes corrosivos, se había sugerido en la técnica antigua el emplear para los refractarios un 99,8% de Al_2O_3 tabular para reducir de esta manera el contenido de sílice a valores muy bajos, o añadir óxidos de zirconio en la composición de los refractarios. Sin embargo, también estos refractarios modificados no permitían solventar el problema de la corrosión de las paredes de la combustión debido a las cenizas básicas.

Es también conocido en la técnica antigua para la fabricación de las paredes de las instalaciones de recuperación térmica, el empleo de aceros aleados con cromo, cromo y aceros aleados con níquel, por ejemplo AISI 304H, hasta el níquel-cromo de alta aleación, como por ejemplo el Inconel®. Este último es más resistente a la corrosión de las cenizas básicas. Sin embargo, el empleo del material Inconel tiene la desventaja de que los costes de construcción de la instalación aumentan notablemente.

Hay que observar además que algunos de los compuestos que forman las cenizas básicas desarrollan vapores a la temperatura de combustión, y entonces cuando los humos se enfrían, dichos vapores solidifican. Esto ocasiona la corrosión de las paredes de las instalaciones de recuperación térmica. Además de esto, se forman aglomerados/dépósitos en las tuberías y en las instalaciones, los cuales con el tiempo pueden obstruir dichos equipos. Por ejemplo, cuando las cenizas básicas contienen sodio o potasio en forma de sales de cloruro, funden a una temperatura relativamente baja ($< 1.100 \text{ }^\circ\text{K}$) atacando las paredes de la cámara de combustión, se evaporan debido a su significativa presión parcial a una temperatura relativamente baja ($< 1.300 \text{ K}$), y recrystalizan sobre las superficies situadas más abajo de las cámaras de combustión. Por este motivo los equipos resultan irremediabilmente dañados. Esto representa un gran inconveniente desde un punto de vista industrial.

Es bien conocido en la técnica antigua, que los combustibles pueden contener altas cantidades de cenizas básicas, por ejemplo carbones de baja calidad, fracciones pesadas y alquitranes de origen petrolífero, bitúmenes. Sin embargo, en general todos los combustibles contienen cenizas básicas en cantidad variable.

5 Con el fin de reducir la acción corrosiva de las cenizas básicas ha sido sugerido en la técnica antigua el empleo de cámaras de combustión de bajas temperaturas de combustión, generalmente entre 650 °C y 800 °C. La ventaja consiste en la reducción de las cenizas básicas de los humos. Esto permite solventar los inconvenientes descritos más arriba. Sin embargo, bajo estas condiciones se producen compuestos tóxicos sin quemar, como las dioxinas, los furanos, los poliaromáticos, etc., en grandes cantidades en la cámara de combustión.

10 Con el fin de reducir los inconvenientes debidos a las cenizas básicas en las cámaras de combustión, se ha sugerido en la industria gasificar a bajas temperaturas los combustibles sólidos, los bitúmenes y/o las pizarras carboníferas. Sin embargo, estos procedimientos tienen el inconveniente de que requieren una instalación adicional para la gasificación. En cualquier caso, las cenizas básicas están presentes en los gases de síntesis obtenidos en los gasificadores. Por lo tanto, el problema no está solucionado sino que se ha trasladado a las instalaciones situadas más abajo. Es también conocido que es posible verificar los gases de síntesis mediante procedimientos de limpieza del gas caliente. Esto requiere sin embargo, unidades específicas que son costosas y que además tienen una vida de servicio muy reducida. Cuando los tratamientos de limpieza del gas se efectúan a temperaturas inferiores a las empleadas en las instalaciones que emplean los gases de síntesis, existe el inconveniente de que se reduce la eficacia térmica. En la patente US 20006/0059768, se propone añadir un aditivo al combustible para evitar depósitos sobre el equipo situado más abajo de la cámara de combustión.

25 En la técnica antigua se había sugerido además la eliminación de los combustibles sólidos o líquidos, antes de la combustión, de los precursores de las cenizas básicas. Esto no es posible desde un punto de vista industrial debido al importante número de compuestos presentes en los combustibles. Incluso asumiendo que esta eliminación fuera posible se necesitarían sin embargo procedimientos de limpieza muy caros y de múltiples pasos. Por esta causa se ha convertido en una práctica habitual el alimentar las instalaciones de energía térmica empleando combustibles fósiles con un bajo contenido de metales alcalinos o metales alcalino-térreos, empleando carbones de calidad y alto precio. Sin embargo, estos combustibles están disponibles en cantidades no muy altas.

30 Se sintió la necesidad de disponer de un procedimiento industrial para la reducción y/o la substancial eliminación de la acción corrosiva de las cenizas básicas sobre las paredes de la cámara de combustión y sobre las superficies de las instalaciones de recuperación térmica situadas más abajo de las cámaras de combustión y reduciendo simultáneamente el impacto sobre el medio ambiente y sobre la salud humana, de los polvos finos (PM 2.5) emitidos por la cámara de combustión cualquiera que fuera el combustible utilizado.

35 Se ha descubierto inesperada y sorprendentemente por el solicitante un procedimiento que resuelve el problema técnico mencionado más arriba.

40 Es un objetivo de la presente invención un procedimiento de combustión en donde se alimenta a una cámara de combustión, un comburente, un combustible y los siguientes componentes:

i) componente B): azufre o componentes que contienen azufre en una cantidad para alcanzar un ratio molar $B^1 / C^1 \geq 0,5$, en donde

45 - B^1 es la suma en moles de la cantidad de azufre presente en el componente B) + la cantidad de azufre (componente B^{II}) contenida en el combustible,
 - C^1 es la suma en moles de la cantidad de metales alcalinos y/o alcalino-térreos contenidos en el combustible de alimentación (componente C^{II}) + la cantidad (componente C)) de metales alcalino y/o alcalino-térreos contenidos en el componente B),

50 ii) componente A, el cual comprende sales de bajo punto de fusión y/o óxidos o sus mezclas, con una temperatura de fusión ≤ 1.450 K, en donde el ratio en moles $A' / (A'' - A') \geq 0,01$, siendo

55 - A' la suma en moles de la cantidad de metales bajo la forma de sales de bajo punto de fusión y/o óxidos o mezclas de los mismos del componente A) y de la cantidad de metales bajo la forma de sales de bajo punto de fusión y/o óxidos contenidos en el combustible,
 60 - A'' es la suma en moles de la cantidad de todos los metales contenidos en el combustible y de los contenidos en el componente A),

en donde, la cámara de combustión es isotérmica y sin llama.

65 De preferencia, la temperatura de la cámara de combustión está comprendida entre 1.500 K (1.223 °C) y hasta 2.100 K (1.827 °C).

En el procedimiento de acuerdo con la presente invención, de preferencia la presión del cámara de combustión es preferentemente más alta o igual a 101,3 kPa y hasta aproximadamente 2.000 kPa.

El comburente del procedimiento de la invención es de preferencia oxígeno. Por ejemplo, puede emplearse oxígeno de alta pureza (98,5% en volumen). Generalmente, puede emplearse también oxígeno con una pureza del 88-92% VSA (vacuum swing absorption) (absorción con un vacío oscilante) y 88-92% de VPSA (vacuum pressure swing absorption) (absorción con una presión de vacío oscilante). De preferencia, el límite inferior de la pureza del oxígeno es de un 70% en volumen, estando formado el complemento hasta un 100%, de gases inertes y/o nitrógeno. El comburente en el procedimiento de la invención se emplea de preferencia en un exceso molar con respecto a la cantidad estequiométrica requerida para la reacción con el combustible. Sin embargo, puede emplearse también en defecto con respecto a la cantidad estequiométrica.

En el procedimiento de la invención, el tiempo de residencia del combustible en la cámara de combustión oscila desde 0,5 segundos hasta 30 minutos o más, de preferencia, desde 2 hasta 10 segundos. Pueden emplearse también unos tiempos de residencia más altos sin que se obtenga sin embargo, una variación substancial de los resultados.

De preferencia, los gases de la combustión a la salida de la cámara de combustión se enfrían a una temperatura igual o inferior a 1.100 K y en cualquier caso inferior a la temperatura de solidificación de los vapores condensados de las cenizas fundidas. Esto es una ventaja dado que pueden emplearse las instalaciones de recuperación térmica construidas con materiales convencionales.

Como combustibles, pueden emplearse las biomásas, por ejemplo, derivadas de los azúcares, comidas animales, carbón, residuos industriales de reacciones de neutralización, fracciones de las refinerías de alto punto de ebullición, bitúmenes y esquistos bituminosos, residuos del procesado de las arenas bituminosas, turbas, disolventes agotados, alquitranes, residuos y desechos de procedimientos industriales en general, incluyendo las fracciones residuales de residuos urbanos, opcionalmente comprendiendo CDR (fuel from scraps) ("combustible a partir de residuos"). Pueden también emplearse emulsiones líquidas de agua – alquitrán, de origen petrolífero. Todos estos combustibles, como ya se ha mencionado, contienen cenizas básicas, en general bajo la forma de óxidos y/o sales.

Como ya se ha mencionado, la cámara de combustión empleada en el procedimiento de la presente invención es isotérmica y sin llama, puesto que se opera a temperaturas de preferencia más altas de 1.700 K y una presión de preferencia más alta de 200 kPa, y todavía con mayor preferencia más alta de 600 kPa y hasta 2.026 kPa.

La cámara de combustión isotérmica empleada en el procedimiento de la invención está descrita en la solicitud de patente WO 2004/094.904 a nombre del solicitante, la cual se incorpora a la presente como referencia.

Cuando el combustible se introduce en la cámara de combustión isotérmica en mezcla con agua y/o vapor, la cámara de combustión opera como se describe en la solicitud de patente WO 2005/108.867.

De preferencia, el comburente alimentado se mezcla previamente con los humos de reciclado, las cantidades de humo son generalmente superiores a un 10% en volumen, de preferencia superiores a un 50% en volumen. Los humos de reciclado contienen de preferencia también, agua en forma de vapor, generalmente en cantidades calculadas sobre el volumen total de los humos de reciclado, superiores a un 10% en volumen, de preferencia superiores a un 20% en volumen, y todavía con mayor preferencia superiores a un 30% en volumen.

El comburente alimentado, puede estar también mezclado con vapor, el cual puede sustituir parcial o totalmente los humos de reciclado.

El combustible de alimentación puede contener también agua/vapor en una cantidad que depende del tipo de combustible utilizado. El tanto por ciento de agua en el combustible, expresado como tanto por ciento en peso, puede ser también hasta un 80% e incluso mayor, con la condición de que el valor de la potencia calorífica más baja (lower heating power) (LHV) sea > 6.500 kJoule/kg de combustible mezclado.

Los gases a la salida de la cámara de combustión se enfrían mezclándolos en un mezclador con gases de reciclado, hasta alcanzar una temperatura final inferior a 1.100 K. Los humos pueden ser conducidos a un intercambiador de calor en donde se alimenta agua para producir vapor. Los humos que han sido sometidos al paso de transferencia de calor son parcialmente comprimidos de nuevo para ser reciclados tanto a la cámara de combustión como al mezclador a la salida de la cámara de combustión. Aparte de dichos humos, se lamina a presión atmosférica para operar el humo post-tratamiento. De preferencia, la parte del humo correspondiente a la producción del humo neto de la combustión, se expande hasta la presión atmosférica para la obtención de trabajo mecánico y a continuación se envía a una unidad de post-tratamiento del humo. Los humos que han de expandirse se toman en correspondencia a la salida del mezclador.

La expansión puede lograrse empleando un turbo de expansión, puesto que los humos están substancialmente libres de cenizas.

En la parte inferior de la cámara de combustión está dispuesto un recipiente colector para las cenizas fundidas. Las cenizas recogidas se enfrían a continuación, por ejemplo, en un baño de agua, y se transfieren en un estado sólido vitrificado en sedimentadores estáticos.

5 Para el componente i) se observa lo siguiente

En el combustible puede estar presente el azufre como componente B^{II} bajo la forma de azufre elemental o de compuestos orgánicos e inorgánicos, que contienen azufre.

10 En el combustible están generalmente presentes los metales alcalinos y/o alcalino térreos como componente C^{II}, en forma de sales, mezclas de sales, óxidos o mezclas de óxidos.

15 De preferencia, el ratio molar B^I / C^I es por lo menos de 0,7, con mayor preferencia por lo menos de 1, y todavía con mayor preferencia por lo menos de 2.

20 Cuando en las cenizas básicas del combustible, los metales presentes son solamente metales monovalentes, el ratio B^I / C^I es de preferencia mayor de 0,5, y cuando los metales presentes son solamente metales bivalentes el ratio B^I / A^I es por lo menos 1.

25 Un límite superior puede ser cualquier valor, por ejemplo, pueden también emplearse los ratios molares de 10 ó 100. Sin embargo, debe tenerse en cuenta, que es preferible no emplear grandes cantidades de azufre puesto que en dichos casos se requieren instalaciones para la eliminación del azufre en exceso, más abajo de donde está situada la cámara de combustión.

La adición del componente B) a la cámara de combustión puede efectuarse por alimentación del componente B) separadamente del combustible, de preferencia, en mezcla con el mismo.

30 Cuando el componente B) es azufre elemental, puede ser alimentado en forma de una dispersión acuosa que contiene un surfactante. Los surfactantes adecuados son los arilalquilsulfonatos o los alquilarilsulfonatos, los polietoxilatos, etc.

35 De preferencia, la cantidad del componente B) empleada es tal que en los humos de combustión la presión parcial del SO₂ que se forma, es mayor de 0,0004 bars (40 Pa) y de preferencia hasta de 0,003 bars (300 Pa). El componente B), como por ejemplo el azufre, se dosifica como SO₂ en los humos de combustión. El control del procedimiento se efectúa de preferencia empleando códigos (software de control), y requiere un tiempo característico de respuesta de aproximadamente 10 segundos. Para esta finalidad, los humos a la salida de la cámara de combustión, son monitorizados mediante un analizador múltiple de gases, del tipo NDIR (Non Dispersive InfraRed) (infrarrojo no dispersivo) NDUV (Non Dispersive UltraVisible) (ultra visible no dispersivo), modificado para dar un tiempo de respuesta T95 de 1,5 segundos.

40 Como componente B), en lugar de azufre pueden emplearse compuestos orgánicos e inorgánicos conteniendo azufre. Por ejemplo, pueden emplearse los sulfitos, los bisulfitos, el sulfuro de hidrógeno, los sulfatos, los mercaptanos, etc.

45 Además, se ha descubierto inesperada y sorprendentemente por el solicitante, que, incluso cuando se emplean ratios B^I / A^I muy altos, por lo tanto cantidades muy altas de azufre, no se observa ninguna corrosión de las paredes de la cámara de combustión y de las instalaciones de recuperación térmica situadas más abajo de donde se halla la cámara de combustión.

50 El solicitante ha descubierto sorprendente e inesperadamente, que cuando se opera bajo las condiciones arriba mencionadas, los humos que salen de la cámara de combustión están substancialmente exentos de cenizas básicas agresivas que no son compuestos agresivos para los materiales de construcción. Se ha descubierto que las paredes tanto de la cámara de combustión como de las instalaciones de recuperación térmica permanecen substancialmente sin ser afectadas. No son atacadas por las cenizas básicas ni por la combinación de cenizas básicas con otros componentes presentes en los combustibles, como por ejemplo, el vanadio. De hecho, se ha descubierto sorprendente e inesperadamente que las cenizas básicas se transforman mediante el procedimiento de la invención en compuestos inertes, principalmente sulfatos, los cuales ni atacan los refractarios de las paredes de la cámara de combustión ni los materiales metálicos, en particular los aceros y las aleaciones metálicas, las cuales como se ha mencionado, forman las paredes de las instalaciones que se encuentran más abajo de la cámara de combustión. El solicitante ha descubierto sorprendente e inesperadamente que es posible emplear en las instalaciones situadas más debajo de la cámara de combustión, como por ejemplo en aquellas partes de las instalaciones de recuperación térmica que operan a alta temperatura, aleaciones metálicas como por ejemplo el acero AISI 304H, en donde en la técnica antigua se han empleado aceros altamente aleados, como por ejemplo el Inconel pr Hastelloy. Esto es ventajoso puesto que permite ahorrar costes.

La determinación de los metales en el combustible se efectúa en las cenizas del combustible mediante técnicas de plasma, por ejemplo, la ICP-OES. Las cenizas del combustible se obtienen por ejemplo de acuerdo con la norma ISO 1171, ó como residuo después de la pirólisis a una temperatura de 600 °C.

5 Como componente ii) se observa lo siguiente

Para la determinación de la fracción de bajo punto de fusión, las cenizas del combustible se funden a la temperatura de 1.450 K y los metales se determinan sobre la parte fundida recuperada.

10 Varios métodos pueden emplearse para la determinación de la temperatura de fusión de las cenizas, por ejemplo el ensayo ASTM D 1857-87. Se aísla la fracción de bajo punto de fusión de las cenizas del combustible mediante el empleo por ejemplo de un crisol de 5 mm de diámetro, calentando a 1.450 durante por lo menos 2 horas.

15 Como ya se ha mencionado, el ratio en moles $A' / (A'' - A')$ es por lo menos de 0,01, de preferencia por lo menos de 0,1, y todavía con mayor preferencia de 0,2. El límite superior puede ser muy alto. Por ejemplo puede ser hasta de 1.000.000, generalmente hasta de 100. Puede también alcanzar el valor infinito cuando $(A'' - A') = 0$. Esto sucede cuando los compuestos de metales presentes en el combustible son todos compuestos de bajo punto de fusión, es decir, funden a una temperatura inferior a 1.450 K. En otras palabras, los metales que dan compuestos o mezclas que funden a una temperatura más alta de la indicada más arriba, están ausentes en este caso.

20 En el procedimiento de la presente invención puede darse el caso en donde $(A'' - A') = 0$, ó bien el caso en donde $(A'' - A') = 0$. Se ha descubierto sorprendente e inesperadamente por el solicitante, que también en este último caso, $(A'' - A') = 0$, los polvos finos (PM 2.5) en los humos a la salida de la cámara de combustión están drásticamente reducidos. Se ha descubierto que en las instalaciones situadas más abajo de donde se halla la cámara de combustión, no se forma ningún depósito significativo de cenizas solidificadas.

25 Como componente A), puede emplearse también una mezcla con una temperatura de fusión ≤ 1450 K de uno o más compuestos A) con sales de alto punto de fusión y/o óxidos de alto punto de fusión, con una temperatura de fusión por encima de los 1.450 K. Se emplean uno o más compuestos A) en cantidades de preferencia mayores del 5% en peso, con mayor preferencia hasta un 30% en peso. Un ejemplo de un compuesto de alto punto de fusión es la bentonita.

30 Por lo tanto, pueden emplearse en la presente invención las composiciones eutécticas o similares a las eutécticas, con la condición de que tengan un punto de fusión inferior a 1.450 K.

35 Como sales de bajo punto de fusión y/o óxidos del componente A), pueden emplearse los óxidos y/o sales de sodio y/o potasio, por ejemplo, los sulfatos, fosfatos y cloruros; los silicatos de aluminio de metales alcalinos y alcalino térreos, etc.. Las mezclas de bajo punto de fusión como se ha descrito más arriba, pueden obtenerse fácilmente por los expertos en la especialidad. Ver por ejemplo "CRC Handbook of Chemistry and Physics" (Manual CRC de Química y Física), 1996-1887, Ed., ó "The American Ceramics Society ("Sociedad Americana de Cerámica"), www.ceramics.org/phase".

Otros componentes opcionales, arcillas, silicoalúminas, etc., pueden ser añadidos en la cámara de combustión.

45 La adición del componente A) a la cámara de combustión puede efectuarse alimentándolo separadamente del combustible, de preferencia mezclado con el mismo.

Cuando el componente A) se alimenta por separado del combustible, puede ser por ejemplo, en forma de una solución o suspensión acuosa.

50 Es posible también alimentar los componentes A) y B) en forma de una mezcla, por separado del combustible.

55 El solicitante ha descubierto sorprendente e inesperadamente que en los humos que salen de la cámara de combustión, tratados de acuerdo con el procedimiento de la invención, la cantidad de polvo está drásticamente reducida y en particular, la cantidad de la fracción de cenizas con un tamaño de partícula inferior o igual a 2,5 μm , más específicamente, inferior a 1 μm , y todavía más específicamente, inferior a 0,4 μm , está drásticamente reducida.

60 Se ha descubierto inesperada y sorprendentemente por el solicitante que en el procedimiento de la presente invención, tanto los metales que están presentes en el componente A) como aquellos que están presentes en el combustible, permanecen en estado líquido en la combustión y son eliminados a continuación, como se ha mencionado, del fondo de la cámara de combustión. Además, el valor de la emisión total para el PM 2.5, de acuerdo con el estándar EC 2000/76, se reduce a valores inferiores a 50 microgramos/Nm³.

65 El control del procedimiento para las partículas que tienen un diámetro del tamaño de partícula $< 2,5$ micrómetros, se efectúa empleando sensores situados en los humos a la salida de la cámara de combustión. Por ejemplo, puede emplearse un opacímetro. En particular, puede emplearse un instrumento ELPI (Electrical Low Pressure Impactor)

("impactador eléctrico de baja presión"). Este opera escaneando continuamente el PUF ("Ultra Fine Particulate") ("partículas ultra finas"), que tienen generalmente 2, 5-0,01 μm de tamaño de partícula, con una frecuencia de 10 minutos. Este suministra la información requerida para la dosificación del compuesto A) en el cámara de combustión con el fin de mantener el contenido total de PUF por debajo de las concentraciones anteriores, algunos órdenes de magnitud por debajo de los que se habían registrado en la técnica antigua, por ejemplo en los BAT.

Como se ha mencionado, se ha descubierto sorprendente e inesperadamente por el solicitante que el procedimiento de la invención es particularmente efectivo en la retención en estado fundido en la cámara de combustión también de aquellos metales pesados que normalmente están presentes en los humos en cantidades notables en forma de polvos finos. Por ejemplo, en la técnica antigua es bien conocido que el cadmio, bajo la forma del óxido CdO, se volatiliza en los procedimientos de combustión de la técnica antigua y se encuentra totalmente en forma de partículas finas ultrafinas en los humos y pasa prácticamente inalterado a través de las instalaciones del post-tratamiento de los humos. Por el contrario, bajo las condiciones empleadas en el procedimiento de la presente invención, el óxido de cadmio se elimina casi completamente de los humos descargados a la atmósfera.

Con el procedimiento de la presente invención, también otros metales pesados, como por ejemplo el manganeso, el cobre, el cromo, el vanadio, el plomo, pueden ser eliminados casi cuantitativamente.

El manganeso y el cobre se encuentran en las condiciones de la combustión, respectivamente bajo la forma de Mn_2O_3 y CuO , los cuales son óxidos de alto punto de fusión. Con el procedimiento de la presente invención es posible mantener la concentración total normalizada de estos óxidos en los polvos finos PM 2.5 por debajo de $10 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$, es decir, a una concentración claramente por debajo de los límites del estándar mencionado más arriba, y de la técnica antigua, por ejemplo, el BAT.

El cromo, se encuentra en las cenizas bajo la forma de cromita, o cromo III (cromo trivalente), el cual es tóxico. El cromo se encuentra también bajo la forma de cromato y bicromato o cromo VI (cromo hexavalente) el cual es altamente tóxico. Es conocido que en presencia de bases y ácidos, o bajo la forma de cromita alcalina, al calentar a temperaturas relativamente bajas (700 K) y durante un tiempo mayor de una hora, el cromo III se convierte en gran parte en cromo VI. Las condiciones de temperatura citadas más arriba y los períodos de tiempo, se emplean, por ejemplo, en el procedimiento de gasificación de la técnica antigua. Es también conocido que las cromitas en presencia de alcalis fuertes pueden transformarse en cromo VI a temperaturas por encima de los 1.450 K, empleando también en la cámara de combustión cortos tiempos de residencia. El cromo VI se ha descubierto en cantidades variables en la ceniza voladora de todos los procedimientos de combustión encontrados en los combustibles fósiles y en los residuos.

Se ha descubierto sorprendentemente que en el procedimiento de la presente invención el cromo es retenido casi cuantitativamente en las cenizas fundidas. El cromo VI encontrado en los polvos finos es inferior al límite de sensibilidad del método analítico empleado ($0,01 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ – NIOSH 7600). Por lo tanto el procedimiento de la invención es efectivo en la eliminación de este metal de los humos de combustión. Esto permite el empleo del procedimiento de la invención también para aquellos combustibles que tienen un muy alto contenido de cromo. Por ejemplo, también pueden emplearse dispersiones curtientes que contienen una cantidad de cromo III del orden de los 40.000 ppm, en el procedimiento de la presente invención, para la producción de energía. Las dispersiones curtientes contienen cromo III en forma de cromitas básicas que son peligrosas para la salud humana. Se ha descubierto que empleando los procesos de combustión de acuerdo con la presente invención, la cantidad de cromo VI en los polvos finos de los humos de combustión, es inferior a los $0,1 \mu\text{g}/\text{Ncm}^3$.

El vanadio está presente en los petróleos crudos, en particular está presente en altas concentraciones en los crudos pesados, en bitúmenes, en esquistos y en arenas bituminosas, así como también en fracciones pesadas de residuos del procesado del petróleo. El vanadio es un metal pesado tóxico. A las temperaturas empleadas en los procesos de combustión el vanadio está bajo la forma de óxido V_2O_5 el cual es un sólido de alto punto de fusión. A temperaturas superiores a los 1.670 K, el V_2O_5 se transforma en el VO_2 que es volátil. Además, el V_2O_5 cataliza la conversión del SO_2 en SO_3 . Este compuesto es un gas particularmente agresivo debido a la formación de ácido sulfúrico, el cual se deposita sobre las paredes de las instalaciones situadas más abajo de la cámara de combustión, a las temperaturas a las cuales operan las instalaciones de recuperación térmica.

Se ha descubierto sorprendentemente que, con el procedimiento de la invención, operando a temperaturas de combustión desde 1500 K hasta < 1670 K es posible reducir significativamente la cantidad de vanadio en los humos. Con el procedimiento de la presente invención es posible emplear también combustibles de baja calidad, los cuales por el contrario no pueden emplearse en las cámaras de combustión de la técnica antigua excepto en las instalaciones construidas de materiales especiales, aunque con marcados inconvenientes, como se ha mencionado más arriba. Además es posible combinar un ciclo Joule-Bryton con la cámara de combustión de la invención, por ejemplo, presurizando a 1.000 kPa, seguido por una turboexpansión sobre la producción neta de humo, y un ciclo Rankine sobre el calor recuperado de los gases calientes, antes de reciclar éstos a la cámara de combustión o al mezclador-enfriador. De esta manera, los rendimientos de la transformación de la energía térmica en energía eléctrica pueden llegar a ser mayores de un 57%.

Los siguientes ejemplos ilustran con propósitos no limitativos, la presente invención.

EJEMPLOS

5 EJEMPLO 1

Caracterización de los polvos

10 Las partículas contenidas en los humos de combustión se recogen mediante un impactador Andersen Mark tipo III equipado con un pre-separador capaz de eliminar las partículas con diámetros aerodinámicos mayores de 10 µm, y de separar los PM 10, empleando un flujo de muestra de 14 litros/minuto, y filtros para las fracciones granulométricas con un diámetro aerodinámico en el margen de 10 - 9 µm; 9 - 5,8 µm; 5,8 - 4,7 µm; 4,7 - 3,3 µm; 3,3 - 2,1 µm; 2,1 - 1,1 µm; 1,1 - 0,7 µm 7 - 0,4 µm.

15 Al final del procedimiento de muestreo, las fracciones de partículas recogidas han sido sometidas a un análisis químico-físico mediante microscopía electrónica de scanning (SEM) y análisis por rayos X.

20 El análisis químico de las partículas ha sido efectuado con un microscopio SEM Philips XL30, equipado con un sistema EDX de ventana fina para el microanálisis mediante espectrometría de dispersión de la energía, empleando un sistema automático capaz de detectar automáticamente las partículas cuando se excede un umbral predeterminado.

25 Los parámetros morfológicos y la composición han sido determinados para cada una de las partículas identificadas mediante la medición de las intensidades de las líneas características del espectro de rayos X, convirtiéndolas a continuación en las correspondientes concentraciones atómicas. Las partículas con tamaños inferiores a 0,4 µm, que escapan del último paso del impactador Andersen, han sido recogidas sobre soportes de mica para el análisis mediante el microscopio de fuerza atómica mediante un actuador neumático capaz de recoger, por efecto termoforético un suficiente y estadísticamente importante número de partículas. La corriente gaseosa que sale del impactador se envía a continuación a un sistema de condensación del vapor de combustión. La fase condensada se somete a un análisis espectroscópico para la determinación de la concentración de las partículas nanométricas < 0,4 µm.

35 El análisis de los metales se efectúa mediante espectroscopia inducida por plasma, mediante el empleo del instrumento ICP-OES de la Thermo Electron Corporation.

El azufre o el sulfato se determina mediante análisis químico.

Las cenizas de los combustibles se determinan de acuerdo con el ensayo ISO 1171.

40 La temperatura de fusión de las cenizas se determina de acuerdo con el ensayo ASTM D 1857-87. La fracción de bajo punto de fusión de las cenizas del combustible se determina empleando un crisol de 5 mm de diámetro del orificio del fondo, calentando una muestra de cenizas en el crisol a 1.450 K y manteniendo esta temperatura hasta por lo menos 2 horas. Se determina el peso de la fracción fundida que fluye desde el fondo del crisol. Los metales contenidos en la misma se determinan con el método descrito más arriba.

45 La humedad se determina de acuerdo con un procedimiento analítico convencional, por ejemplo empleando un instrumento Karl Fischer.

EJEMPLO 2

50 Una cámara de combustión isotérmica y sin llama 5 MW, se opera a 1.750 K y 400 kPa.

El comburente está formado de oxígeno con una concentración de un 92% en volumen, y se alimenta en exceso respecto a la cantidad estequiométrica.

55 El combustible, alimentado a una velocidad de 7,3 litros/minuto, es un petróleo pesado comercial con las siguientes características analíticas (% del peso):

60	- contenido de asfaltenos y material carbonífero	16%
	- azufre	0,9%
	- cenizas	0,2%

Las cenizas no contienen ninguna fracción que funda a una temperatura ≤ 1.450 K. La cantidad de metales totales en el petróleo, determinado mediante ICP-OES es igual a un 0,08% en peso.

65

La gran parte de la cantidad de metal es calcio (0,014% en peso sobre el petróleo). Se han encontrado también aluminio y silicio.

5 Un 6% p/p de solución acuosa de sulfato de potasio (temperatura de fusión 1340 K) se alimenta separadamente a la cámara de combustión a una velocidad de 0,1 litro/minuto.

Sobre la base del análisis óptico ICP de los metales efectuado tanto sobre el combustible como sobre el sulfato de potasio, se ha encontrado que el ratio molar $A' / (A'' - A')$ es de 0,3.

10 Se ha encontrado también que el ratio molar B^1/C^1 es aproximadamente de 10.

El análisis efectuado con el impactador Andersen ha dado los siguientes resultados:

- 15 - ausencia (es decir por debajo del límite de sensibilidad del método analítico) de polvos finos que tienen un origen orgánico (cenosferas y plerosferas, y contienen carbón, hidrógeno y oxígeno), llamados también hollín.
- Polvos inorgánicos en una cantidad inferior a 1 mg/Nm³ (valor normalizado).

Después de la filtración de los humos, el PM 2.5 es de 3 µg/Nm³ (valor normalizado).

20 Los metales presentes en los polvos de los humos salientes son principalmente el potasio y el calcio y, como componentes menores, están el aluminio, el hierro y el zinc.

Las paredes de la cámara de combustión y las instalaciones de recuperación térmica, han sido inspeccionadas al final del procedimiento. No se ha observado ninguna corrosión.

25 EJEMPLO 3 (comparativo)

Una cámara de combustión térmica sin llama 6 MW de la técnica antigua, empleando aire precalentado (1.300 K, presión atmosférica), es alimentada con el petróleo pesado del ejemplo 2, a una velocidad de 7,3 litros/minuto, pero no se alimenta de la solución acuosa de sulfato de potasio.

El oxígeno se alimenta como en el ejemplo 2.

35 El análisis de los polvos de los humos de combustión se ha efectuado después de filtrar los humos sobre un filtro de mangas.

Se ha encontrado que los humos filtrados contienen una gran cantidad de partículas orgánicas (cenosferas y plerosferas).

40 Además, se ha descubierto que los PM 10 (que comprenden tanto las partículas orgánicas como las inorgánicas), son de 6 mg/Nm³ y que el PM 2.5 es de 4 mg/Nm³. Por lo tanto el PM 2.5 constituye la mayor parte del PM 10.

Por comparación de los resultados obtenidos en el ejemplo 2 con los del ejemplo 3 comparativo, se ha descubierto que el PM 2.5 en los humos del procedimiento de combustión de la invención, es de aproximadamente 3 órdenes de magnitud inferior al de la cámara de combustión del ejemplo 3 comparativo.

45 EJEMPLO 4

Se opera en una cámara de combustión 5 MW isotérmica y sin llama, a 1.650 K y 500 kPa.

50 El comburente es oxígeno con una concentración del 92% en volumen, y se alimenta en exceso respecto a la cantidad estequiométrica.

Con el fin de investigar el rendimiento del procedimiento de la presente invención, cuando las alimentaciones contienen altas cantidades de un metal tóxico como por ejemplo el cromo, se prepara una dispersión acuosa mediante la precipitación de una solución acuosa de sal del tipo curtiente (en forma de cromita) con cal comercial Ca(OH)₂.

El análisis de los sólidos contenidos en la dispersión (% en peso) ha dado los resultados siguientes:

60	Ca SO ₄	70 %
	Cr (OH) ₃	26 %

correspondiendo la diferencia hasta el 100 % a otros metales, principalmente sodio y zinc, de acuerdo con el análisis ICP-OES.

65 La concentración de la dispersión acuosa se ajusta con agua hasta un 45% en peso de sólidos.

El azufre (25 g/litro de dispersión) y un surfactante no iónico (polietoxilato) (3 g/litro de dispersión) se añaden a continuación a la dispersión.

5 El petróleo ligero de la cámara de combustión (gas oil), se alimenta a una velocidad de 5 litros/minuto.

La dispersión se alimenta separadamente del gas oil a una velocidad de 0,5 litros/minuto, que corresponde a una velocidad de alimentación de Cr (III) de aproximadamente 2 kilos/hora.

10 La cámara de combustión se alimenta también con 0,3 litros/hora de una solución acuosa al 9% en peso de sulfato de potasio (temperatura de fusión 1.340 K) conteniendo en suspensión un 25 % en peso de bentonita comercial ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, temperatura de fusión 1.590 K) y un 4% en peso de pirofosfato de potasio (temperatura de fusión 1.363 K).

15 Sobre la base de los análisis ICP-OES efectuados sobre la dispersión, el petróleo, la bentonita, el sulfato de potasio y el pirofosfato de potasio, se ha encontrado que el ratio molar $A' / (A'' - A')$ es de 0,13.

Se ha encontrado también que el ratio molar B^1 / C^1 es de 1,1.

20 Los análisis se han efectuado sobre las muestras de los humos de la combustión recogidos a la salida del cámara de combustión.

25 La cantidad de polvos inorgánicos totales en los humos es aproximadamente de 4 mg/Nm³. El análisis de los metales efectuados sobre dichos polvos de muestra de los siguientes metales: Na, Ca, K, S, Fe son los principales componentes.

Se ha encontrado en particular que la cantidad de cromo III es inferior a 0,1 mg/Nm³. El cromo VI en cambio, está ausente (método NIOSH).

30 En los humos emitidos al aire, el PM 2.5 (valor normalizado) es de 19 µg/Nm³. El cromo III es inferior a 1 µg/Nm³, y el cromo VI está ausente.

35 Las paredes del cámara de combustión y de las instalaciones de recuperación térmica se inspeccionan al final del procedimiento. No se ha encontrado ninguna corrosión.

Las escorias vitrificadas descargadas de los depósitos se someten a un ensayo de lixiviación de orgánicos y metales pesados. Las escorias están dentro de los límites para ser clasificadas como inertes. Ver el estándar UNI EN 12457, las partes de 1 a 4.

40 El análisis de dichas escorias muestra que contienen cromo en una cantidad correspondiente al cromo alimentado con la dispersión acuosa $CaSO_4 / Cr(OH)_3$.

EJEMPLO 5 (comparativo)

45 La cámara de combustión opera en las mismas condiciones del ejemplo 4, excepto que no se efectúa ninguna alimentación de azufre ni de la solución de sulfato de potasio que contiene bentonita y pirofosfato en suspensión.

50 Los polvos de los humos a la salida del cámara de combustión están en una cantidad superior a 1 g/Nm³. El análisis de los metales de dichos polvos demuestra que contienen cantidades substanciales de cromo III.

55 Las paredes del ciclón separador que ha sido colocado a la salida del cámara de combustión más arriba de donde se halla el impactador Andersen, se inspeccionan visualmente. Se ha encontrado que una capa gruesa de polvo de color amarillo verdoso, cubre dichas paredes. Mediante un ensayo con un colorímetro (EPA 7196) se ha encontrado que la capa contiene una cantidad significativa de cromo VI.

60 Por comparación de los resultados obtenidos en el ejemplo 4 con los del ejemplo 5 comparativo, resulta que a la salida del cámara de combustión en el procedimiento de la invención, la cantidad de cromo III es muy baja y la cantidad de cromo VI es nula, mientras que en el procedimiento del ejemplo 5 comparativo, tanto el cromo III como el cromo VI están presentes, el primero de ellos en cantidades notables.

EJEMPLO 6

65 Una cámara de combustión 5 MW isotérmica y sin llama, se alimenta como combustible, con bagazo de olivas que contiene cenizas básicas, bajo la forma de una dispersión en agua, con un 62% en peso de agua sobre el producto seco. El comburente es oxígeno con una concentración del 92% en volumen y se alimenta a la cámara de combustión con una cantidad en exceso con respecto al valor estequiométrico, de forma que se tiene una

concentración de oxígeno en los humos salientes de la cámara de combustión comprendida entre un 1% y un 3% en volumen.

El bagazo de olivas tiene un contenido de azufre, de cenizas totales y de humedad, como sigue (% en peso):

5

Azufre	0,1
Cenizas totales (residuo a 600 °C)	7
Humedad	9

10 Los metales presentes en las cenizas se determinan mediante un análisis ICP-OES. Se ha encontrado que los metales más abundantes son, expresados en % en peso, Ca 13,0 %, y K 18,0 %.

Dichas cenizas tienen un punto de fusión inferior a 1.450 K.

15 La dispersión del bagazo de olivas se prepara mezclando el sólido en un depósito, con agitación, con agua, de forma que se obtiene una cantidad de agua de un 62% en peso, calculado sobre el producto seco. Las partidas de carga de 3 m³ se preparan cada vez.

20 A esta dispersión, se añade azufre en forma de polvo y surfactante alquilarilsulfonato de sodio, con agitación, para tener las siguientes concentraciones:

azufre:	9 kg / 3 m ³ de dispersión
surfactante:	60 g / 3 m ³ de dispersión

25 La dispersión acuosa del bagazo de olivas se alimenta a la cámara de combustión a una velocidad de 1.200 kg/hora, calculada sobre el bagazo de olivas seco.

Se ha encontrado que el ratio molar B¹ / C¹ es de 0,9.

30 La cámara de combustión se opera durante un total de 120 horas.

Los humos de la combustión a la salida del cámara de combustión contienen SO₂ a una concentración de 600 ppv y ácido clorhídrico a una concentración de 65ppv.

35 Los análisis de los humos emitidos al aire han demostrado la ausencia de polvos orgánicos. El PM 2.5 es de 25 µg/Nm³.

Cada 8 horas aproximadamente, 700 kilos de escorias vitrificadas húmedas se descargan de los depósitos sedimentadores.

40

Las escorias vitrificadas se someten a un ensayo de lixiviación para la determinación de los compuestos orgánicos y los metales pesados. Las escorias están dentro de los límites para ser clasificadas como inertes. Ver el estándar UNI EN 12457, partes de 1 a 4.

45 Las paredes de la cámara de combustión y de las instalaciones de recuperación térmica se inspeccionan al final del procedimiento. No se encuentra ninguna corrosión.

50

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de combustión en donde una cámara de combustión se alimenta con un comburente, un combustible y los siguientes componentes:
- 5 i) componente B): azufre o compuestos que contienen azufre en una cantidad para tener un ratio molar $B^1 / C^1 \geq 0,5$, en donde
- B^1 es la suma en moles de la cantidad total de azufre presente en el componente B) + la cantidad total de azufre contenida en el combustible,
 - C^1 es la suma en moles de la cantidad total de metales alcalinos y/o metales alcalino-térreos contenidos en el combustible + la cantidad de metales alcalinos y/o metales alcalino-térreos en forma de sales y/o óxidos contenidos en el componente B),
- 10 ii) componente A) el cual comprende sales de bajo punto de fusión y/o óxidos con una temperatura de fusión ≤ 1.450 K, en donde la relación en moles $A' / (A'' - A')$ es $\geq 0,01$, siendo
- A' es la suma en moles de la cantidad de metales bajo la forma de sales de bajo punto de fusión y/o óxidos en el componente A) y de la cantidad de metales de bajo punto de fusión y/o óxidos contenidos en el combustible,
 - A'' es la suma de la cantidad de todos los metales contenidos en el combustible y de los contenidos en el componente A),
- 15 en el cual,
- la cámara de combustión es isotérmica y sin llama.
- 20 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en la cámara de combustión, la presión está comprendida entre valores superiores o iguales a 101,3 kPa y hasta aproximadamente 2.000 kPa, y la temperatura está comprendida entre 1.500 K hasta 2.100 K.
- 25 3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 2, en donde el comburente es oxígeno y se emplea en exceso con respecto al combustible.
- 30 4. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 3, en donde los gases de combustión a la salida de la cámara de combustión se enfrían a una temperatura igual o inferior a 1.100 K.
- 35 5. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 4, en donde los tiempos de residencia del combustible en el cámara de combustión oscilan desde 0,5 segundos hasta 30 minutos.
- 40 6. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 5, en donde el comburente se mezcla previamente con los humos de reciclado, y la cantidad de humo es superior a un 10 % en volumen.
- 45 7. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 6, en donde los humos de reciclado contienen agua en forma de vapor, en cantidades calculadas sobre el volumen total de los humos de reciclado, superiores a un 10 % en volumen.
- 50 8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el combustible de alimentación contiene o se le añade agua, en una cantidad expresada en % en peso hasta un 80%.
9. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 8, en donde el ratio molar B^1 / C^1 es por lo menos de 0,7, de preferencia de 1, y todavía con mayor preferencia, de 2.
- 55 10. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 9, en donde la adición del componente B) a la cámara de combustión se efectúa alimentando el componente B) separadamente del combustible o en mezcla con el mismo.
11. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 10, en donde cuando el componente B) es azufre, se alimenta en forma de una dispersión acuosa que contiene surfactantes.
- 60 12. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 11, en donde la cantidad alimentada de componente B) es tal que en los humos de la combustión la presión parcial del SO_2 es mayor de 40 bars.
- 65 13. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 12, en donde el ratio en peso $A' / (A'' - A')$ es por lo menos de 0,01, de preferencia por lo menos de 0,1, con mayor preferencia de 0,2 y, todavía con mayor preferencia, de 100 hasta 1.000.000.
14. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 13, en donde la adición del componente A) a la cámara de combustión se efectúa alimentando el componente A) separadamente del combustible o en mezcla con el mismo.

15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el componente A) es alimentado separadamente del combustible bajo la forma de una solución o suspensión acuosa.

5 16. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 13, en donde se añaden a la cámara de combustión los componentes A) y B) mezclados, separadamente del combustible.

17. Los humos obtenidos del procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 16.

10