

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 326**

51 Int. Cl.:

B01D 53/04 (2006.01)

C04B 18/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2007** **E 14188252 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018** **EP 2826540**

54 Título: **Composición basada en carbono activado para secuestrar el mercurio del gas de combustión en el concreto**

30 Prioridad:

22.11.2006 US 860563 P

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

26.09.2018

73 Titular/es:

ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)
451 Florida Street
Baton Rouge, LA 70801, US

72 Inventor/es:

ZHANG, YINZHI;
ZHOU, QUNHUI y
NELSON JR., SIDNEY

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 683 326 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

Composición basada en carbono activado para secuestrar el mercurio del gas de combustión en el concreto

Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a nuevas composiciones para aplicaciones cementosas y puzolánicas. Más específicamente, esta invención se refiere a nuevas composiciones cementosas y puzolánicas que contienen mercurio capturado de gases de combustión de carbón que es secuestrado por un adsorbente de mercurio de carbono en el interior de un concreto que no se fracturará ni desintegrará cuando experimente ciclos de congelación-descongelación. Esta invención también describe métodos para la producción de adsorbentes de mercurio carbonáceos dentro de las composiciones cementosas y métodos para la producción de estructuras arrastradas por aire endurecidas a partir de las composiciones.

La ceniza volante creada a partir de la combustión del carbón se utiliza con frecuencia como un reemplazo parcial del cemento en concretos y morteros. El gas de combustión proveniente de la combustión del carbón contiene mercurio. Este contaminante puede ser adsorbido por carbono activado en polvo (PAC) inyectado en la corriente de gas de combustión y recolectado con la ceniza volante en un dispositivo de eliminación de partículas. Por ejemplo, un PAC bromado fabricado para sorción de mercurio se proporciona en la Patente de Estados Unidos No. 6,953,494, por uno de los inventores. Sin embargo, cuando los sorbentes de PAC de la técnica anterior utilizados para el control de emisiones de mercurio se mezclan con las cenizas volantes de las centrales eléctricas de combustión de carbón, ya no se puede vender la ceniza para su uso de mayor valor como reemplazo del cemento en los concretos. Esto se debe a que el PAC altamente adsorbente utilizado para capturar el mercurio también adsorbe los aditivos químicos que incluyen aire (AEA) agregados posteriormente a la lechada de concreto para generar las burbujas de aire requeridas para la capacidad de trabajo del concreto y las capacidades de congelación-descongelación.

Más del 20% de las cenizas volantes generadas por las plantas de energía de los Estados Unidos, más de 15 millones de toneladas por año, actualmente se venden para el uso de concreto y mortero, en lugar de desecharse en vertederos. Se están realizando esfuerzos para aumentar esta cantidad. Esta ceniza volante sustituye una parte del costoso cemento portland manufacturado en la mezcla de concreto o mortero. La mayor parte de este concreto se utiliza en la construcción de carreteras y estructuras lejos de la exposición humana.

Los beneficios económicos del uso de cenizas volantes para reemplazar una fracción del cemento en concreto incluyen mayores ingresos por la venta de la ceniza, costes reducidos por la eliminación de cenizas volantes y ahorros en el uso de la ceniza en lugar del cemento más costoso. Los beneficios de rendimiento del concreto incluyen una mayor resistencia al ataque químico, mayor resistencia y una mejor manejabilidad. Los beneficios ambientales incluyen la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, la eliminación de la tierra reducida y el uso reducido de recursos vírgenes. Todos estos beneficios se pierden si las composiciones de cenizas volantes contienen sorbentes de mercurio de la técnica anterior más allá de los niveles de minimis. Esto es doblemente negativo, porque no solo se deben eliminar las cenizas volantes en lugar de utilizarlas de forma beneficiosa, sino que se pierde la oportunidad de aislar física y químicamente el mercurio de la liberación y las interacciones con el medio ambiente al incluirlo en el concreto.

En 2005, la U.S. Environmental Protection Agency promulgó su Regla de Aire Limpio en Mercurio, que por primera vez requiere que las plantas de energía a carbón reduzcan sus emisiones de mercurio. Además, numerosos estados ya han requerido niveles de reducción de mercurio más rápidos y altos. El estado de Illinois, por ejemplo, con alrededor de 50 grandes calderas de carbón para servicio público, efectivamente ha requerido reducciones del 90% de mercurio para mediados de 2009. Pennsylvania ha requerido un retiro del 80% a partir de 2010.

Para la mayoría de estas centrales eléctricas a carbón, aquellas que no tienen depuradores húmedos de dióxido de azufre, la tecnología candidata líder de menor coste para cumplir con los nuevos requisitos de reducción de emisiones de mercurio es la inyección de PAC en los gases de combustión frente a los controles de partículas existentes de las plantas. En este proceso, sin embargo, el PAC se mezcla con la ceniza volante recolectada por la planta. Debido a la gran área superficial de los PAC típicos y su gran capacidad de adsorción, si la cantidad más pequeña se mezcla con la ceniza volante, la ceniza volante ya no se puede usar en el concreto. El PAC adsorbe los aditivos químicos que incluyen aire (AEA) añadidos posteriormente a la lechada de concreto. Estos surfactantes generan la cantidad precisa de burbujas de aire necesarias para crear los vacíos de aire necesarios para la capacidad de trabajo del concreto y las capacidades de congelación-descongelación. Para las plantas que de lo contrario podrían vender sus cenizas para el concreto, pero ahora deben deshacerse de él, esto sería una gran pérdida económica. Los análisis del U.S. Department of Energy National Energy Technology Laboratory indican que este efecto nocivo de subproducto efectivamente cuadruplicaría el coste de las reducciones de mercurio en algunas plantas.

Las emisiones de mercurio de los hornos de cemento también se reconocen cada vez más como un problema. De manera similar, los PAC se pueden inyectar en estos gases de escape y recogerse en los dispositivos de eliminación de partículas que separan el polvo del horno de cemento de los gases de escape. Sin embargo, debido a que el polvo del horno de cemento recogido contendría PAC adsorbentes de AEA, ya no podría venderse como cemento para concretos con aire incluido.

La técnica anterior incluye esfuerzos para hacer que los sorbentes de mercurio de carbono sean más amigables con el concreto o para mejorar su rendimiento de mercurio.

En la Solicitud de Patente de Estados Unidos Nº 2003/0206843 de Nelson, uno de los inventores actuales enseñó que postratar carbono activado en polvo ya producido con una cantidad suficientemente grande de ozono podría afectar beneficiosamente a la superficie del sorbente lo suficiente como para disminuir su grado de adsorción de AEA en la medida en que las cenizas volantes que las incorporan puedan usarse en concretos. Desafortunadamente, también se descubrió que debido a la gran área superficial de los carbonos activados necesarios para el control de mercurio en la planta de energía, la cantidad de ozono requerida era demasiado grande y costosa para que esta ruta tuviera alguna utilidad práctica. Para reducir suficientemente la interferencia de AEA en esa divulgación, por ejemplo, Nelson enseñó que se requería del orden de 1 kilogramo de ozono por kilogramo de carbono. Las Figuras 10 y 11 de la patente posterior de Chen, Patente de Estados Unidos No. 6,890,507, indican lo mismo.

La Patente de Estados Unidos No. 6,027,551 de Hwang enseña que las partículas de carbono no quemadas de la combustión directa del carbón pueden separarse de las cenizas volantes, postratarse con gas rico en oxígeno u ozono o ácido nítrico para crear un sorbente de mercurio mejorado, y luego inyectarse nuevamente en la corriente de gas que contiene cenizas volantes para eliminar el mercurio. Sin embargo, esto implica el procesamiento de cantidades masivas de cenizas volantes para separar las partículas de carbono no quemadas, que tienen una capacidad mínima de adsorción de mercurio en comparación con el carbono activado en polvo fabricado comercialmente, y una etapa posterior de tratamiento posterior. Además, Hwang no secuestra su sorbente de mercurio con las cenizas volantes en concretos, sino que separa el carbón de las cenizas volantes.

En lugar de postratar carbonos como Nelson, Chen y Hwang, recientemente se han propuesto otros métodos para producir directamente materiales carbonosos activados en polvo. Bool, en la Solicitud de Patente de Estados Unidos No. 2006/0204430, mezcla rápidamente una corriente de gas muy caliente, altamente reactiva y enriquecida con oxígeno de un quemador directamente con una materia prima carbonosa triturada o pulverizada para fabricar rápida y directamente un carbono activado en polvo que puede entonces ser utilizado como sorbente de mercurio. La alta concentración de oxígeno, la mezcla rápida e intensa, el tamaño de partícula fino y la temperatura altamente elevada aumentan significativamente la velocidad de desvolatilización/carbonización de la materia prima carbonosa. Esto contrasta con los métodos tradicionales, mucho más lentos, de producción de carbono activado donde la etapa de desvolatilización/carbonización se lleva a cabo gradual y separadamente a temperaturas más bajas en materiales de granulado grueso o en pellas en un horno rotatorio o en los niveles superiores de un horno de soleras múltiples, en un ambiente inerte, en lugar de enriquecido en oxígeno. Para permitir la venta de cenizas volantes de la planta de energía como un componente para concreto, Bool enseña a no mezclar su carbono con la ceniza volante, sino a inyectar el carbono una vez que la ceniza volante ya ha sido recogida en un primer dispositivo de recolección de partículas. Desafortunadamente, el proceso de producción de sorbente de Bool requiere un equipo y procedimientos únicos y no se puede utilizar con equipos comerciales tradicionales o en líneas de producción de carbono activado existentes.

Por lo tanto, aún existe la necesidad de materiales sorbentes de mercurio que puedan usarse para sorción de mercurio en las corrientes de gas sin perjudicar la capacidad de las cenizas volantes presentes en la corriente de gas para usarse como un reemplazo parcial del cemento en concreto con aire atrapado.

Resumen de la invención

Es un aspecto de esta invención crear composiciones que retienen el mercurio capturado a partir de corrientes de gases residuales que son compatibles con aditivos incorporadores de aire usados en concretos.

Es un aspecto adicional de esta invención crear composiciones que adsorben mercurio desde una fase gaseosa, pero que, paradójicamente, son simultáneamente adsorbedores pobres de compuestos de mezcla que incluyen aire en una suspensión espesa de concreto.

Es un aspecto adicional de esta invención crear tales composiciones sin tener que postratarlas por separado con ozono, ácido nítrico u otros agentes oxidantes fuertes.

Es un aspecto adicional de la invención que tales composiciones se pueden hacer usando tipos de equipos comerciales tradicionales y métodos que se aplican al equipo de producción de carbono activado existente.

El objeto de la invención es la composición como se define en la reivindicación 1.

Se ha descubierto que las composiciones de cenizas volantes de plantas de energía a base de carbón que contienen sorbentes de mercurio de carbono activado pueden, de hecho, utilizarse en concretos con inclusión de aire si los sorbentes de carbono se fabrican de tal manera que posean ciertas propiedades. Estas propiedades se pueden resumir mejor con una nueva métrica, un índice Acid Blue 80 o ABI. El ABI es una medida relativa de la cantidad de un tinte particular, azul ácido 80 (CAS 4474-24-2), que el material de carbono adsorbe a partir de una solución estándar. Se puede determinar cuantitativamente usando una técnica de análisis de espectrofotometría de luz UV-visible estándar. Para permitir el uso del secuestro de mercurio en concretos aireados típicos, los carbonos activados deben crearse con un ABI suficientemente bajo, al menos por debajo de 30 mg/g y preferiblemente por debajo de 15 mg/g.

Los inventores han descubierto que se puede producir un sorbente de mercurio de carbono de baja ABI activando carbono, al menos parcialmente, con aire, en lugar del vapor o dióxido de carbono típico durante el proceso de fabricación. Si un carbono activado previamente utilizado es la materia prima, entonces sería la atmósfera de reactivación que contendría el aire y su oxígeno. También se puede producir un adsorbente de mercurio de carbono ABI bajo utilizando la activación de vapor más tradicional, pero solo si se comienza con una materia prima de antracita o con carbón bituminoso poco volátil y se controla cuidadosamente la activación para no crear demasiada mesoporosidad. Para producir carbonos con los ABI más bajos, y por lo tanto, los efectos más bajos en los AEA añadidos, se puede recomendar una combinación de una materia prima de antracita y activación en un ambiente con oxígeno libre.

- 10 En una realización de la invención, se puede utilizar equipo de producción de carbono activado estándar y no se requiere procesamiento posterior al tratamiento del carbono activado. En otra realización de la invención, una materia prima de carbón se tritura finamente y se granula con un aglutinante antes de las etapas de desvolatilización/carbonización y activación. En una realización de la invención, la desvolatilización y carbonización de la materia prima de carbono se puede llevar a cabo en un entorno sin oxígeno, para evitar una combustión excesiva del producto. En otra realización de la invención, la adición de bromo de la técnica anterior para aumentar la eficacia de captura de mercurio del carbono puede integrarse en el proceso de fabricación de sorbente. No es necesario tratar el carbono activado con una cantidad efectiva de ozono o ácido nítrico para disminuir la adsorción de ABI.

- 20 Para producir una composición que pueda asegurar con éxito el mercurio capturado en un concreto fuerte, duradero y con inclusión de aire, el novedoso PAC de baja ABI y la ceniza volante pueden entremezclarse íntimamente durante el proceso de eliminación de mercurio en la planta de energía. Esto se puede lograr inyectando el PAC en el gas de combustión cargado con ceniza volante y reuniéndolo en un dispositivo de eliminación de partículas. El PAC bajo en ABI también se puede inyectar en los gases de escape que contienen mercurio de los hornos de cemento, para ser recolectados con el polvo del horno de cemento para su uso en concretos.

- 25 Las composiciones que comprenden el PAC de bajo ABI y la ceniza volante se pueden combinar con AEA, agua, cemento y arena para secuestrar el mercurio capturado en un mortero y con agregado grueso en un concreto. Las composiciones que contienen el PAC de baja ABI y el polvo del horno de cemento se pueden combinar de manera similar con estos materiales para secuestrar el mercurio capturado en el mortero o el concreto.

Breve descripción de los dibujos

La presente invención se comprenderá mejor cuando se haga referencia a los dibujos adjuntos:

- 30 La Figura 1 es un gráfico de barras que contrasta las áreas superficiales de mesoporos de los PAC anteriores de la técnica anterior y los producidos de acuerdo con esta invención.

La Figura 2 es un gráfico de barras que contrasta los volúmenes de mesoporos y microporos de los PAC anteriores de la técnica anterior y los producidos de acuerdo con esta invención.

- 35 La Figura 3 es un gráfico de barras que contrasta los puntos de carga de pH cero de los PAC anteriores de la técnica anterior y los de esta invención.

La Figura 4 es un diagrama que describe cómo los sorbentes de mercurio se pueden mezclar con cenizas volantes en una planta de energía para producir composiciones que pueden usarse como sustitutos del cemento en el concreto.

La Figura 5 es un diagrama de bloques que indica el rango relativo de las materias primas carbonosas utilizadas en la producción de sorbentes de mercurio carbonáceos.

- 40 La Figura 6 es un diagrama de barras que contrasta los Índices de Azul Ácido de los PAC de la técnica anterior con los de la invención.

La Figura 7 es un gráfico de barras que contrasta los volúmenes de vacíos de aire incluidos en concretos húmedos hechos con un PAC de esta invención y tanto un concreto simple como uno que contiene un PAC de la técnica anterior.

- 45 La Figura 8 es un gráfico de barras que indica las resistencias a la compresión de las muestras de concreto hechas que contienen 0, 1 y 3 por ciento en peso de un PAC favorable al concreto.

La Figura 9 es un gráfico de velocidades de inyección y el grado de reducción de emisión de mercurio alcanzado e inyección de C-PAC durante 21 días inyectando los sorbentes de mercurio de esta invención en el gas de combustión a diferentes velocidades en la estación Crawford de Midwest Generation.

- 50 La Figura 10 es un gráfico que traza los valores del índice de espuma de resina Vinsol® determinados para varias muestras de cenizas volantes de tolva durante un período de 21 días en la Estación Crawford.

La Figura 11 es un gráfico de barras que indica las distribuciones relativas de los valores de índice de espuma antes de la inyección de sorbente y durante el período de inyección de PAC favorable al concreto.

La Figura 12 es un diagrama de barras que presenta datos concretos para aire incluido en húmedo y asentamiento, junto con la cantidad de AEA añadida, para tres formulaciones de concreto.

La Figura 13 es un gráfico que indica datos de estabilidad de aire estático y dinámico para concretos con cenizas volantes de referencia y cenizas volantes que contienen un PAC de esta invención.

- 5 La Figura 14 es un gráfico que representa los datos del tiempo de ajuste para el concreto de referencia y para un concreto que contiene un PAC de esta invención.

La Figura 15 es un diagrama de barras que describe las resistencias a la compresión de muestras de concreto hechas con y sin un PAC de esta invención.

Descripción detallada de la invención

- 10 Las composiciones que combinan sorbentes de mercurio carbonosos con bajos valores del índice Acid Blue 80 y ceniza volante de combustión de carbón pueden aislar ventajosamente el mercurio del medio ambiente en concretos fuertes, duraderos, impermeables, con inclusión de aire. Ambos materiales son importantes para este fin.

- 15 Un carbono ABI bajo es importante porque permite que la cantidad adecuada de AEA se manifieste en la cantidad apropiada de vacíos de aire. Si se interfiere la acción AEA y se producen muy pocas burbujas, el concreto se fracturará cuando el agua intersticial se congele y se expanda. Si la adición de AEA se sobrecompensa y se crean demasiadas burbujas, o si son demasiado grandes, el concreto se fracturará debido a la falta de resistencia. Pero, si el PAC tiene solo una adsorción mínima de AEA, entonces cualquier variación natural en sus proporciones será pequeña, y el grado previsto de acción AEA y vacíos concretos resultará.

- 20 La ceniza volante incluida también es importante, porque la ceniza volante de alto contenido de calcio tipo C tiene propiedades puzolánicas. Una puzolana es un material silíceo o silíceo y aluminoso, que en sí mismo posee poca o ninguna propiedad cementante, pero que, en una forma finamente dividida y en presencia de humedad, reacciona químicamente con el hidróxido de calcio emitido por el endurecimiento del cemento para formar compuestos adicionales que posee propiedades cementosas. La sustitución parcial de la ceniza volante puzolánica por una porción del cemento en un concreto da como resultado una mayor densidad y acción puzolánica a largo plazo, lo que aísla la cal libre, lo que da como resultado menos canales de sangrado y una menor permeabilidad del concreto. Además, el concreto más denso resultante ayuda a mantener compuestos agresivos en la superficie, donde se reduce la acción destructiva. El concreto que incorpora ceniza volante puzolánica también es más resistente al ataque de sulfato, ácido suave, agua blanda y agua de mar. El efecto neto es un mayor secuestro del mercurio capturado en los PAC contenidos en el concreto y una disminución significativa de la exposición al medio ambiente.

- 30 Aunque no desean limitarse por la teoría, los inventores creen que las claves para crear sorbentes de mercurio carbonáceos que se pueden usar junto con cenizas volantes en concretos con aire incluido son: 1) una mesoporosidad de PAC minimizada y, o, 2) un carbono apropiado química superficial. Los carbonos activados hasta ahora utilizados para la reducción de mercurio en la planta de energía no poseen estas propiedades requeridas para los grados requeridos. Las propiedades requeridas se pueden caracterizar por una nueva métrica, denominada Blue Acid Index o ABI del carbono. Un ABI suficientemente bajo indica la combinación requerida de mesoporosidad mínima y la química de superficie apropiada necesaria para un bajo grado de adsorción de sustancias químicas de mezcla que incluyen aire en una suspensión espesa de concreto. Hasta ahora, no se han producido carbonos activados con ABI suficientemente bajos para la reducción de emisiones de mercurio en las calderas de servicios alimentados con carbón.

- 40 La mesoporosidad comprende los poros y canales medianos que unen las grandes aberturas de la partícula PAC con el área de la superficie alta de su microestructura. De acuerdo con la guía de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada sobre Informes de Datos de Fisiosorción para Gas/Sistemas Sólidos (1985), los poros de carbón se activan con anchos inferiores a 2 nm se consideran microporos. Los poros con anchos entre 2 y 50 nm se consideran mesoporos y los poros con anchuras superiores a 50 nm se consideran macroporos.

- 45 Los carbonos activados generalmente se producen para tener áreas superficiales máximas para un coste de producción determinado, incluida la mesoporosidad alta. De esta forma, el mercurio, u otro objeto adsorbido, tendrá la menor obstrucción para encontrar sitios de secuestro en los mesoporos y microporos. Para crear un sorbente de mercurio carbonoso favorable al concreto, por otro lado, se debe minimizar la mesoporosidad del carbono, al tiempo que se conserva la microporosidad reactiva adecuada. Los compuestos AEA son moléculas relativamente grandes, del orden de uno a tres nanómetros de longitud. Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que minimizando el número de poros en los que las moléculas de AEA pueden caber o ser transportadas, la cantidad de AEA que puede adsorberse de manera perjudicial de la suspensión de concreto también puede minimizarse.

- 55 La Figura 1 contrasta las áreas de superficie de mesoporos de los PAC de mercurio de la técnica anterior con los de la presente invención. Mientras que los PAC de mercurio de la presente invención tienen áreas superficiales microporosas de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de más de 200 m²/g, tienen áreas superficiales de mesoporos de menos de 40 m²/g. Los PAC de mercurio de la técnica anterior tienen áreas superficiales microporosas BET de más de 100 m²/g. La Figura 2 contrasta de manera similar los volúmenes calculados de mesoporos y macroporos de tales

PAC. Se incluyen muestras hechas de antracita con activación de vapor y de carbón bituminoso con activación de aire. Las muestras etiquetadas "C-PAC" son PAC de la invención que son amigables con el concreto y están hechas con equipos comerciales a gran escala de antracita que se detallarán en el Ejemplo 4.

5 Sin pretender imponer ninguna teoría, los inventores creen que la química de la superficie particular del sorbente de mercurio carbonoso es importante para determinar el grado de adsorción de AEA en los PAC. La presencia de grupos funcionales de oxígeno particulares en la superficie del PAC y la carga neta de la superficie podría promover o impedir la unión de AEA. Los grupos funcionales que contienen oxígeno creados durante la activación en aire deberían impartir un carácter hidrófilo y ácido a la superficie del carbono que puede repeler las cabezas hidrófilas de las moléculas de AEA a pH por encima del pH_{pzc} . Al aumentar la hidrofilicidad de los PAC, por ejemplo, la adsorción de AEA puede
10 retrasarse, con poco efecto perjudicial sobre la adsorción de mercurio en fase gaseosa.

La Figura 3 contrasta el pH punto-de-carga-cero, pH_{pzc} , de ejemplos de PAC de la técnica anterior con ejemplos para la invención. Los pH_{pzc} s de los PAC tradicionales son bastante altos, lo que indica que sus superficies son más básicas, más hidrófobas y menos polares. Sus superficies poseen menos sitios con carga negativa que repelerían las cabezas hidrófilas de los AEA. El pH_{pzc} de los PAC activados por aire, por otro lado, es ácido o neutro, lo que indica que hay
15 más sitios ácidos, hidrófilos y polares en sus superficies, lo que genera sitios con carga negativa para repeler las cabezas de AEA en el entorno de pH alto de una pasta de concreto.

En los Estados Unidos, los carbonos tradicionales activados a granel se producen comercialmente a partir de madera y desechos de madera, de lignito de bajo rango y de carbón bituminoso. En todo el mundo, los carbonos activados también se producen comercialmente a partir de la vegetación, como cáscaras de coco y otras cáscaras o cáscaras
20 de nueces, turba, carbón subbituminoso y antracita. Ver la Figura 5, que indica la secuencia de rango natural, basada en el porcentaje de carbono fijo, de las materias primas carbonosas para la producción de carbono activado a granel.

Sorprendentemente, los inventores han descubierto que pueden producirse carbonos de baja ABI adecuados para su uso en concreto con inclusión de aire utilizando específicamente antracita como material de alimentación original. La antracita, la fuente de carbono de rango más alto, aparentemente tiene una microestructura tal que incluso la activación
25 de vapor, si no es demasiado severa, puede producir un material ABI bajo que eliminará el mercurio significativo de las corrientes de gases de combustión. También se puede usar carbón bituminoso de bajo rango y alta volatilidad, pero con resultados típicamente menos favorables que con antracita. Antracita se define por su nivel fijo de carbono. ASTM D 388-05 proporciona una "Clasificación estándar de carbonos por rango". En él, las brasas antracíticas, incluidas la metaantracita, la antracita y la semiantracita, contienen más del 86% de carbono fijo sobre una base seca
30 libre de materia mineral. Como se menciona aquí, el término "antracita" incluirá todos los carbonos antracíticos. El carbón bituminoso poco volátil, que también se puede usar, contiene al menos 78% de carbono fijo.

Para producir sorbentes de mercurio carbonosos amigables con el concreto, una materia prima carbonosa primero debe ser preprocesada. Al menos, en el caso del carbón, el carbón debe ser triturado a forma granular, pero preferiblemente se muele y se extrude con un aglutinante para formar gránulos para su procesamiento. Con algunos
35 carbonos, es necesario preoxidar las superficies para evitar el apelmazamiento.

Los carbonos activados comerciales a granel se producen típicamente en un proceso de dos pasos. En primer lugar, la materia prima que contiene carbono se desvolatiliza con calor en un entorno sin oxígeno (menos del 21 por ciento de oxígeno), expulsando los compuestos volátiles y carbonizando el material. El resultado es una hulla sin un área
superficial interna grande.

40 En segundo lugar, el carbón se activa al consumir una gran fracción del carbono restante con vapor, dióxido de carbono o productos químicos deshidratantes, para dejar atrás una estructura altamente porosa y de alta superficie. Estas dos operaciones se pueden realizar en equipos separados o en diferentes secciones de una unidad como con un horno de múltiples hogares. Después de la activación, los carbonos se deben moler hasta obtener un polvo lo suficientemente fino como para ser fluidizables en una corriente de gases de combustión, con la mayoría de las partículas a menos de
45 aproximadamente 44 μm (Malla 325 tamaño de tamiz de Estados Unidos). Los sorbentes de mercurio carbonosos de la técnica anterior producidos de esta manera pueden ser eficaces en la captura de mercurio, pero típicamente tienen valores ABI de 50 a 150 mg/g. Esto los hace incompatibles con el uso de AEA.

Los inventores han descubierto que la activación de un carbón carbonizado en aire, o en un ambiente con oxígeno libre, en lugar de vapor o dióxido de carbono, puede reducir significativamente el ABI de PAC resultante. Tal activación
50 con oxígeno imparte grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie de PAC, lo que interfiere con la adsorción de AEA. Los PAC resultantes pueden ser compatibles con el uso de AEA.

Para producir carbonos con los ABI más bajos, y por lo tanto los efectos más bajos en los AEA añadidos, se puede utilizar una combinación de una materia prima de antracita y activación, al menos parcialmente, en un ambiente con oxígeno libre.

55 Los carbonos con un ABI bajo también pueden postratarse con bromo, sales de bromo u otros aditivos, para un mayor rendimiento de captura de mercurio. Se puede encontrar un ejemplo en la Patente de los Estados Unidos No. 6,953,494. El uso de tales agentes potenciadores del rendimiento de mercurio puede combinarse con esta invención para aumentar la captura de mercurio de PAC.

El equipo tradicional de producción de carbono activado puede utilizarse sin mayores modificaciones, si se desea, para producir PACs amigables con el concreto. No se prevén cambios en la primera etapa de desvolatilización/ carbonización en la producción de carbono activado, excepto para compensar en la medida en que una materia prima de antracita pueda reemplazar una materia prima de menor rango. Aún se espera que la etapa de desvolatilización/ carbonización tenga lugar en un entorno sin oxígeno, para evitar una combustión excesiva del carbón carbonizado resultante.

Es posible que se requieran algunos cambios en el segundo paso de activación si el agente de activación se cambia a aire. La activación en aire es altamente exotérmica, en comparación con la activación endotérmica con vapor y dióxido de carbono, y debe estar estrechamente controlada para evitar la combustión fuera de control. Sin embargo, si se hace con cuidado, solo cambios modestos en el equipo y los procedimientos pueden ser necesarios.

No se requiere un procesamiento posterior al tratamiento del carbono activado en polvo para disminuir su interacción con los AEA. La neutralización de la adsorción de AEA debe ser inherente al proceso de producción de PAC. No es necesario tratar el PAC con ozono o ácido nítrico u otros agentes de oxidación fuertes para alterar su superficie. Si se fabrica un PAC con un ABI suficientemente bajo, dicho tratamiento adicional no pondría su uso fuera de la cobertura prevista de esta invención.

Para producir una composición que pueda encerrar exitosamente el mercurio capturado en un concreto fuerte y duradero, el PAC de baja ABI y la ceniza volante deben estar íntimamente entremezclados. Esto se puede lograr en el proceso de eliminación de mercurio en la planta de energía.

La Figura 4 muestra esquemáticamente cómo los sorbentes pueden añadirse a una corriente de gas de combustión donde se utiliza un colector de partículas, tal como un filtro de tela (bolsa de filtros) o un precipitador electrostático (ESP) del lado frío para recoger las cenizas volantes generadas durante la combustión. El carbón o el lignito se quema en una caldera 11 que genera gases de combustión que contienen mercurio que se enfría mediante tubos de vapor y un economizador 21. El gas fluye típicamente a través de los conductos 61 a un precalentador de aire 22, que baja la temperatura del gas desde aproximadamente 300 a 400°C hasta aproximadamente 150 - 200°C en el conducto 62 que sale del precalentador de aire. En tal disposición, el sorbente de bajo ABI de mercurio, almacenado en un contenedor tal como un contenedor 71, se alimenta a través de una línea 72 de inyección al conducto 62 e inyectado a través de una multitud de lanzas para dispersarse ampliamente en el gas de combustión caliente. Mezclado con el gas de combustión, el PAC adsorbe su mercurio elemental y las especies de mercurio oxidado. El sorbente fluye con gas de combustión a un colector 31 de partículas donde se deposita en las bolsas de filtro de un filtro de tela o en las placas de recogida del ESP. Limpiado de su contenido de mercurio y partículas, el gas de combustión sale del filtro de tela a los conductos 63, la chimenea 51, y luego a la atmósfera. Tras la limpieza de las bolsas de filtro de tela o placas de recogida ESP, las PAC de baja ABI y las cenizas volantes caen en las tolvas y finalmente se vacían del colector 81 de partículas para almacenarse y utilizarse, si es posible, como sustituto del cemento en aire concretos. Los sorbentes de mercurio PAC generalmente constituirán del orden del 1 al 3% en peso de las partículas recolectadas en aplicaciones de plantas de energía de carbón pulverizado.

Una aplicación similar sería cuando un horno de cemento sustituyera a una caldera 11 y los gases de escape emitidos que contienen mercurio serían alimentados a un filtro de tela similar al que se muestra como filtro 31. Un PAC amigable con el concreto de un contenedor 71 podría ser inyectado de manera similar el gas 62 que fluye a recoger con partículas de polvo de horno de cemento finamente arrastradas en el filtro de tela. La combinación podría vaciarse de un colector 81 y venderse para su uso en morteros y concretos con inclusión de aire.

Esta descripción frecuentemente se refiere al carbono activado en polvo y PAC como los sorbentes de mercurio carbonosos de interés. Los expertos en la técnica reconocerán que también se pueden producir coque activos, hullas activadas y sorbentes de mercurio carbonosos similares mediante los métodos descritos en este documento.

Las nuevas composiciones a veces requieren métricas novedosas. Los carbonos catalíticos, por ejemplo, pueden identificarse mediante una medida especial, la medición t-3/4 que define tales carbonos en Matviya, Patente de los Estados Unidos No. 5,356,849. De manera similar, los inventores descubrieron que se pueden crear carbonos amigables con el concreto si pueden satisfacer las demandas de una nueva métrica, un índice Acid Blue 80 o ABI. El ABI denota la adsorción relativa de azul ácido 80, un colorante estándar (Nº CAS 4474-24-2). Para permitir el uso de secuestro de mercurio en concretos típicos con aire incluido, el carbono activado debe crearse con un ABI suficientemente bajo. Se descubrió que el azul ácido 80 tiene propiedades moleculares relevantes para los AEA en una suspensión espesa de concreto. El azul ácido 80 integra los requisitos de la química de la superficie del carbono y el mesoporo para una inclusión de aire en el concreto aceptable. Las nuevas composiciones que combinan sorbentes de mercurio carbonosos ABI bajos y cenizas volantes de combustión de carbón pueden ser utilizadas con éxito para secuestrar mercurio en concretos fuertes, duraderos y con inclusión de aire.

Si el carbono tiene un efecto bajo en el espacio vacío de concreto resultante, habrá bajas variaciones en ese efecto cuando se envíen cantidades variables de adsorbente en diferentes envíos de cenizas volantes a la planta de concreto premezclado. De esta forma, se puede utilizar una dosis estándar de AEA sin temor a que se produzcan muy pocos espacios vacíos en el concreto, lo que provocará agrietamiento y desintegración al congelarse, o que se crearán demasiados espacios vacíos, con la consiguiente pérdida de la resistencia requerida del concreto.

Primero, se requiere una descripción detallada del índice Acid Blue 80. Un ABI de adsorbente de mercurio carbonoso indica si una ceniza volante que lo incorpora será adecuada para su uso en un concreto con aire incluido que secuestrará el mercurio capturado. El ABI de un carbono se puede determinar como se describe a continuación.

A. Preparación de una solución estándar, original Acid Blue 80 (AB-80)

- 5 Se disuelven en primer lugar 0.1000 g de AB-80 (CAS 4474-24-2, por ejemplo, Acros Organics) en una pequeña cantidad de agua desionizada. La solución se transfiere a un matraz volumétrico de 1.0 litro y se diluye a 1.0 litro. La concentración de la solución, C_0 , se determina luego como

$$C_0 = W * 1000$$

donde:

- 10 C_0 = concentración de la solución original de AB-80, mg/l; y

W = masa de AB-80, g.

B. Derivar una curva de trabajo para la solución AB-80

- 15 0, 1, 3, 5, 8, 12, 16, 20 y 25 ml, respectivamente, de la solución original AB-80 anterior se pipetea en matraces volumétricos de 25 ml y se diluyen a 25 ml con agua desionizada. La concentración de las soluciones en cada matraz sería:

$$C_s = C_0 * V_s / 25$$

donde:

C_s = concentración de solución diluida de AB-80, mg/l;

C_0 = concentración de la solución original de AB-80, mg/l; y

- 20 V_s = volumen de la solución AB-80 pipeteada, ml.

Usando un espectrofotómetro, las absorbancias de las soluciones anteriores se determinan a una longitud de onda de 626 nm. Las absorbancias de las soluciones se trazan a continuación contra sus concentraciones.

Se obtiene una curva de trabajo lineal aplicando una regresión lineal de mínimos cuadrados a los datos resultantes.

- 25 C. Método de prueba de muestra. (Para obtener orientación, consulte la Práctica Estándar ASTM D 3860-98 para la Determinación de la Capacidad de Adsorción del Carbono Activado Mediante la Técnica de Isoterma de Fase Acuosa)

La capacidad de adsorción AB-80 de un carbono activado se determina luego al contactar la solución estándar AB-80 con el carbono activado. La cantidad relativa de AB-80 eliminada se determina por la diferencia de absorbancia de la solución AB-80 antes y después del contacto con el carbono activado, calculando la capacidad de adsorción a partir de un gráfico de isotermas de Freundlich.

- 30 Si el PAC ha sido tratado químicamente antes de la prueba, por ejemplo con bromo o una sal de bromo, entonces la muestra primero debe lavarse o extraerse con agua desionizada o destilada hasta que no se pueda detectar dicho químico. Por ejemplo, 5 gramos de un PAC bromado se pueden lavar con 500 ml de agua, luego se filtran y luego se enjuagan adicionalmente con 1 litro de agua. La muestra de PAC normalmente debe secarse en el horno a 150°C durante 3 horas antes de la medición de la absorbancia AB-80.

- 35 Después de la determinación de una curva de trabajo para la solución AB-80 y los pasos preparatorios antes mencionados, se puede determinar un índice de Acid Blue 80 del sorbente de mercurio carbonoso utilizando el siguiente procedimiento:

- 40 Pesar varias cantidades de una muestra de PAC en matraces prefiltrados de 200 ml con tapón. Por ejemplo, se pueden usar 4 dosis diferentes. Los pesos de muestra del carbono activado en polvo pueden tener que ajustarse, dependiendo de la capacidad adsorptiva del carbono activado. Una directriz es la concentración de solución AB-80 después de que el contacto del carbono activado debe caer en el rango lineal de la curva de trabajo AB-80.

Pipetear 50 ml de solución estándar AB-80 en cada matraz.

Agitar y remover las soluciones durante 30 minutos a 25°C.

- 45 Filtrar inmediatamente las muestras a través de filtros de membrana de 0.20 µm, desechando los primeros 5 ml de cada filtrado.

Se analiza de inmediato los filtrados usando un espectrofotómetro, midiendo a una longitud de onda de 626- nm, y se calcula la concentración de la solución de filtrado AB-80 comparando la absorbancia con la curva de trabajo derivada previamente.

Se registra la concentración de AB-80 en el filtrado junto con la masa de carbón correspondiente.

- 5 Se calcula el AB-80 adsorbido, X, de la siguiente manera:

$$X = V(C_0 - C)$$

donde:

X = cantidad de AB-80 adsorbido, en mg;

C₀ = concentración de la solución original AB-80 antes del contacto con el PAC, en mg/L;

- 10 C = concentración de la solución AB-80 después de poner en contacto el PAC, en mg/L; y

V = volumen de solución AB-80 añadida, 0.05 L.

Se determina la cantidad de AB-80 adsorbido por unidad de peso del PAC, X/M, de la siguiente manera:

$$X/M = (C_0V - CV)/M$$

donde:

- 15 X/M = AB-80 adsorbido por gramo de carbono, en mg/g;

M = masa del PAC, g.

- 20 Se calcula el logaritmo de C, la concentración de solución AB-80 después del PAC en contacto en mg/l, y el logaritmo de (X/M), el AB-80 adsorbido por gramo de carbono en mg/g. Se traza el registro C en la abscisa y el registro (X/M) en la ordenada, y utilizando la regresión lineal de mínimos cuadrados correlaciona los datos. Si el cuadrado del coeficiente de correlación, R², es menor que 0.90, se repiten los pasos 1 a 9 hasta que se obtenga una mejor correlación.

Se extrapola la línea de tendencia lineal para registrar C₀, la concentración original de AB-80, y se calcula la X/M correspondiente de log (X/M) en C₀. La X/M en C₀ en la línea de tendencia del log C lineal frente al log (X/M) es el AB-80 Acid-Blue Index, o ABI, de la muestra de sorbente de carbono.

25 Ejemplos

Ejemplo Comparativo 1: Sorbentes de Mercurio de la Técnica Anterior

- 30 Los carbones activados en polvo (PAC) utilizados en los ensayos de control de mercurio en la planta de energía a gran escala se obtuvieron de los principales proveedores comerciales de carbono. Los índices de Acid Blue 80 de estos PAC se determinaron mediante el método de esta invención. Estos valores aparecen a continuación en la Tabla 1.

TABLA 1.

Referencia	Productor	Producto	Precursor	Activación	ABI
A	Norit	Darco® Hg	Lignito	Vapor	124
B	Norit	Darco® Hg-LH	Lignito	Vapor	120
C	Calgon	FluePAC®	Bituminoso	Vapor (reactivado)	40
D	Calgon	WPL	Bituminoso	Vapor	80 (promedio)
E	Carbochem	FGC	Bituminoso	Vapor	45
F	Mead/Westvaco	Nuchar® SA	Madera	Química	60

Estos sorbentes de mercurio de la técnica anterior tienen valores muy elevados de ABI y no pueden usarse por encima de niveles mínimos con cenizas volantes en concretos con inclusión de aire debido a su alta adsorción de AEA.

Ejemplo 1: Carbones novedosos y beneficiosos para el concreto

- 5 Los sorbentes de mercurio activado en polvo con ABI bajos para las composiciones de esta invención se produjeron en el laboratorio usando la secuencia de desvolatilización/carbonización y activación en dos etapas habitual. Se produjeron en un reactor de lecho fluidizado de laboratorio, en lugar de un horno u horno, pero los expertos en la técnica reconocerán que se podrían producir materiales similares en un horno y horno o horno de múltiples hogares modificando las temperaturas pertinentes del equipo, los tiempos de residencia y otros parámetros de procesamiento
10 relevantes. Las diversas materias primas de carbón provenían de proveedores de carbón y del Coal Sample Bank de la Universidad Estatal de Pensilvania, las últimas muestras denotaron PSOC.

- 15 Primero, todas las diferentes muestras de materia prima de carbón fueron trituradas y clasificadas. Los materiales entre 0.297 mm (tamaño de malla 50) y 0.149 mm (tamaño de malla 100) (tamices de la serie estándar de Estados Unidos) se desvolatilizaron gradualmente y se carbonizaron en una atmósfera inerte caliente (N₂) en el reactor de lecho fluidizado. La etapa de desvolatilización y carbonización se realizó generalmente calentando a 150°C a aproximadamente 100°C/hora, luego a 150°C a 550°C a aproximadamente 250°C/hora, y finalmente a 550°C a 850°C a aproximadamente 300°C/hora. La muestra bituminosa poco volátil se preoxidó con aproximadamente 2.5 l/min de O₂ a 300°C durante 2 horas antes de la desvolatilización para evitar el apelmazamiento. La muestra de lignito se desvolatilizó y carbonizó a 850°C a aproximadamente la mitad de la tasa que los otros durante un período más largo.

- 20 Los caracteres carbonizados hechos de cada rango de carbón se activaron en aire con 20.9% de oxígeno. Los caracteres adicionales hechos de antracita también se activaron en un ambiente inerte con vapor. Los PAC que se activaron en aire lo hicieron a 450°C durante aproximadamente 3 horas bajo un flujo de aire de aproximadamente 2.5 l/min de O₂ por kg de alimentación de carbón crudo. Los PAC que se activaron a vapor lo hicieron a aproximadamente 850°C con aproximadamente 0.20 kg de vapor por hora por kg de alimentación de carbón crudo. Los PAC que se
25 activaron en ambos entornos lo hicieron durante la mitad del tiempo en cada condición.

Después de la activación, los materiales se enfriaron a temperaturas ambiente bajo una atmósfera de gas inerte. Los carbonos activados resultantes se molieron a continuación a un tamaño inferior a 0.044 mm (malla 325-) y se determinaron sus valores de índice de azul ácido 80.

- 30 Las capacidades de eliminación de mercurio de los PAC resultantes también se determinaron después de haber sido bromados al 5% en peso según el método proporcionado por la Patente de los Estados Unidos N° 6,953,494. El rendimiento de captura de mercurio de los PAC bromados resultantes se probó luego en un sistema de inyección de conducto piloto de 85 m³/h (50 pies por minuto) con una corriente simulada de gas de combustión a carbón. La transferencia de masa de mercurio al sorbente incorporado y la cinética de adsorción en este sistema fueron similares a las de una aplicación de utilidad a gran escala. El sistema de prueba de inyección de conducto completamente
35 instrumentado que se utilizó incluía una unidad de quemador de metano para generar el gas de combustión caliente; un tambor de humidificación para agregar un grado apropiado de humedad al gas; un subsistema de adición de mercurio con tubos de permeación de mercurio elemental o cloruro de mercurio; un subsistema de aumento de gases de combustión con controladores de flujo másico para SO₂, NO_x y HC1; un pequeño alimentador de sorbente y un subsistema de inyección fluidificante para disminuir el pulso de sorbente; 10 metros de conductos aislados de 10 cm de diámetro que circundan el techo; termopares, un filtro electrostático con un área de recolección específica efectiva (SCA) de aproximadamente 2500 m²/kNm³ (500 pies²/Kact); un filtro de tela de respaldo; un filtro de seguridad; una placa de orificio para medir el flujo; y un ventilador de tiro inducido de velocidad variable. La temperatura del gas en la inyección fue de aproximadamente 175°C y en el ESP fue de aproximadamente 145°C. Las concentraciones de gases de combustión enriquecidos fueron de aproximadamente 10 µg/Nm³ Hg, 600 ppm de SO₂, 300 ppm de NO_x y 5 ppm
40 de HC1, que son valores típicos para un gas de combustión en una planta de energía alimentada con carbón. Las mediciones de mercurio antes y después de la inyección de sorbente se tomaron usando un analizador de mercurio continuo de adsorción atómica de vapor frío (CVAA), Ohio Lumex Modelo 915. La velocidad de inyección de sorbente utilizada fue de aproximadamente 90 mg/ Nm³ (41b/MMacf).

- 50 Todos los PAC exhibieron capacidades aceptables de eliminación de mercurio y todos fueron fabricados con rendimientos aceptables. Lignito naturalmente tiene rendimientos más bajos debido a su alta humedad innata y volátil.

Se determinaron los índices de Acid Blue 80 de estos materiales y son

TABLA 2

Referencia	Fuente	Precursor	Activación	Hg_ Remoción	Rendimiento	ABI
1	PSOC 1442	Lignito	Aire	48%	22%	21
2	Consol Coal	Bitum-LV	Aire	51%	56%	7
3	Jedo Coal	Antracita	Vapor	69%	74%	4
4	PSOC 1558	Antracita	Vapor	58%	69%	10
5	Jedo Coal	Antracita	Aire	58%	78%	2
6	PSOC 1558	Antracita	Aire/Vapor	85%	50%	5
7	PSOC 1558	Antracita	Vapor/Aire	69%	60%	6

presentados en la Tabla 2.

- 5 Estos ejemplos de sorbentes de mercurio para las composiciones de esta invención tienen todos ABI de 21 mg/g o menos, que es mucho más bajo que los sorbentes de mercurio de la técnica anterior en el Ejemplo Comparativo 1, que tenían ABI de 40 mg/g o mayor. Sus químicas superficiales y/o estructuras de poros permiten que se mezclen con cenizas volantes para capturar mercurio capturado en concretos y morteros con inclusión de aire.

Los PAC 1 y 2 se activaron de forma no convencional en aire. Los PAC 3 y 4 se activaron tradicionalmente utilizando vapor, pero se fabricaron a partir de antracita.

- 10 Para lograr el ABI más bajo y tener el efecto menos perjudicial sobre las mezclas que incluyen aire, PAC 5 combinó ambas técnicas, utilizando antracita y activación en aire. Los PAC 6 y 7 también lograron excelentes resultados al utilizar antracita y activación parcial en aire.

La Figura 6 contrasta los ABI de estos PAC adsorbentes de mercurio con los de la técnica anterior del Ejemplo Comparativo 1.

15 **Ejemplo 2. Concretos con inclusión de aire de la técnica anterior y nuevos PAC**

Se produjeron concretos que contenían ceniza volante con un PAC sorbente de mercurio de la técnica anterior, o un PAC de esta invención, para examinar su inclusión de aire resultante relativo. El sorbente de la técnica anterior de Norit Darco® Hg, con un ABI alrededor de 120, se comparó con PAC 2 del Ejemplo 1, un carbono activado con aire con un ABI de 7.

- 20 Se produjeron muestras concretas de cuatro composiciones diferentes. Cada uno contenía cemento Portland, cenizas volantes que reemplazaban un 20% típico del cemento, arena, áridos, agua y una cantidad estándar de una mezcla común con inclusión de aire, Darex® II (W.R. Grace, Cambridge, MA). Las cenizas volantes provenían de la planta de energía Pleasant Prairie de We Energies, un sitio representativo de control de mercurio.

- 25 Una de las formulaciones concretas no contenía PAC de mercurio. Otra de las composiciones contenía Darco® Hg mezclado con respecto a la ceniza volante al 1.0 por ciento en peso, un nivel que representa una modesta tasa de inyección de sorbente de mercurio en una planta de energía. Las dos composiciones restantes contenían el PAC2 del Ejemplo 1 mezclado con la ceniza volante al 1.0% en peso y al 3.0% en peso, representando esta última una tasa de inyección de sorbente muy alta y, en consecuencia, un mayor grado posible de interferencia de AEA si el sorbente no era compatible con el uso concreto.

- 30 Las muestras de concreto se prepararon de acuerdo con la norma ASTM C 192 "Práctica estándar para fabricar y curar probetas de concreto en el laboratorio". Múltiples muestras de cada lote se analizaron para determinar su

inclusión de aire húmedo de acuerdo con el Método C 231 de ASTM "Método de prueba estándar para el contenido de aire del concreto recién mezclado según el método de presión" y se promediaron sus valores.

La especificación de inclusión de aire para concreto generalmente se selecciona en un punto dentro del rango de 4 a 7 por ciento por volumen. Cuanto mayor sea la inclusión de aire especificado, más AEA se agregarán a la mezcla. En estas pruebas, se seleccionó aire incluido al 6 por ciento por volumen. Cada muestra incluía Darex II® AEA a una dosis de 52 ml por 100 kg de cemento y cenizas volantes. Los resultados se proporcionan en la Figura 7.

Sin AEA (no se muestra), el concreto de método estándar tiene naturalmente menos del 2 por ciento en volumen de aire incluido, por lo que se agregan AEA. Como se muestra en la Figura 7, sin PAC, pero con la cantidad adecuada de AEA, la muestra de concreto alcanzó un 6% por volumen de aire incluido (la barra negra más a la izquierda, etiquetada como "0 (Control)").

Cuando solo se agrega 1 por ciento en peso de un PAC de alto ABI, Darco Hg® de Norit a la porción de cenizas volantes, el agente de AEA en la mezcla se vuelve inútil (barra gris corta). El AEA es adsorbido por este PAC y el grado resultante de inclusión de aire es casi el mismo que el nivel natural, es decir, el nivel de inclusión de aire sin ningún químico AEA. Sin embargo, si se usa 1 por ciento en peso, o incluso 3 por ciento en peso del PAC de baja ABI de esta invención como sorbente de mercurio, entonces la cantidad apropiada de aire es incluida en el concreto y una ceniza volante que contiene dicho sorbente es adecuado para la venta comercial como un sustituto de cemento.

Como se proporciona en la Figura 8, se realizaron ensayos de resistencia a la compresión del concreto en varias muestras de los concretos de la Figura 7 fabricados de acuerdo con ASTM C 192 que se había curado durante 7, 14 y 28 días. Cuando se probaron según ASTM C 39 "Método de prueba estándar para la resistencia a la compresión de muestras cilíndricas de concreto", los concretos con PAC 2 a 1 y 3 por ciento en peso con respecto a la ceniza mostraron resistencia a la compresión equivalente a la de las muestras de control que no tenían sorbentes de mercurio presentes en la ceniza volante.

Ejemplo 3. PAC adicionales

Se produjeron PAC adicionales según los métodos del Ejemplo 1, todos con activación de vapor. Los parámetros relevantes y los resultados se proporcionan en la Tabla 3 a continuación.

Se pueden usar muchas antracitas diferentes para producir sorbentes de mercurio favorables al concreto con la activación tradicional de vapor. Las materias primas para los PAC 3 y 4 del Ejemplo 1, por ejemplo, procedían de diferentes fuentes. El primero provenía de Jedo Coal Company y el segundo, del The Pennsylvania State University Coal Sample Bank.

TABLA 3.

Referencia	Fuente	Precursor	Eliminación de Hg	Rendimiento	ABI
3	Jedo Coal Co.	Antracita	69%	74%	4
4	PSU PSOC 1558	Antracita	58%	69%	10
8	Consolidation Coal-Buchanan	Bitum-LV	30%	75%	1
9	Thompson Bros. Mining	Bitum-HV	80%	27%	80

También es posible fabricar un sorbente de mercurio compatible con concreto a partir de un carbón bituminoso sin tener que recurrir a la activación en aire si la materia prima tiene una volatilidad suficientemente baja. PAC 8 tuvo un índice de masa corporal muy bajo, pero no se activó completamente y su tasa de eliminación de mercurio fue baja. Se prevé que un poco más de activación habría reducido su rendimiento y aumentado la tasa de eliminación de mercurio. Esto habría elevado su ABI, pero aún a un nivel aceptablemente bajo. PAC 9, de un carbón bituminoso de alta volatilidad, por otro lado, tenía un ABI de 80 y, por lo tanto, no era un sorbente de mercurio compatible con concreto.

Ejemplo 4. Producción e inyección a escala completa de sorbentes de mercurio favorables al concreto

Los sorbentes de mercurio para las composiciones de la presente invención se han producido utilizando un equipo común de línea de producción de carbono activado a escala completa. Primero, las materias primas de antracita se trituraron y convirtieron en pellas con un aglutinante, luego se desvolatilizaron y se carbonizaron lentamente en un ambiente empobrecido en oxígeno en un horno rotatorio, se activaron con vapor en un horno de activación y luego se molieron. Si bien las materias primas de antracita permiten la producción de sorbentes de mercurio amigables con el

concreto si se fabrican adecuadamente, no producen automáticamente PAC con ABI bajos. Las temperaturas, los tiempos de residencia, las tasas de vapor y otros parámetros del proceso se eligieron de forma iterativa para producir materiales de ABI suficientemente bajo. Bajo la dirección de los inventores, se produjeron un total de 50 toneladas métricas (110,000 lbs) de dichos PAC de antracita, denominados en lo sucesivo "C-PAC", de tres plantas diferentes con las características indicadas en la Tabla 4.

TABLA 4.

Referencia	Precursor	ABI	Eliminación de Hg
10	Antracita	8	75%
11	Antracita	10	85%
12	Antracita	8	80%

A continuación, estos materiales favorables al concreto se bromaron a 5% en peso de bromo usando el proceso de bromación en fase gaseosa de la patente de los Estados Unidos No. 6,953,494. Gran parte del sorbente se envió luego a la estación Crawford de Chicago, Illinois, de Midwest Generation EWE, para probar su capacidad de eliminación de mercurio, así como la aceptabilidad de las cenizas volantes que las incorporan para su uso en concretos con aire incluido.

Durante casi un mes, estos tres PAC se inyectaron en los gases de combustión de una mitad de la Unidad 7 de 234 megavatios de en esta planta a una tasa de inyección promedio de aproximadamente 110 mg/Nm³ de gas (4.6 libras de PAC por millón de pies cúbicos reales de gas). Durante este período, los materiales redujeron las emisiones de mercurio en la planta en un promedio de poco más del 80%. Véase la Figura 9.

Después de la inyección en el conducto, las partículas de sorbente se mezclaron íntimamente con las partículas de cenizas volantes ya arrastradas en la corriente de gases de combustión calientes y los dos materiales se recogieron juntos en el colector de partículas de la planta. En este caso, el colector de partículas era un precipitador electrostático de lado frío de campo múltiple común (ESP).

La mayoría de los materiales de ceniza volante y PAC se recogieron en las tolvas ESP delanteras, con una fracción minoritaria, enriquecida con PAC, en las tolvas traseras. El contenido de carbono de las cenizas volantes de las tolvas delanteras promedió aproximadamente el 2.5% (LOI, pérdida por ignición) y el de las tolvas traseras alrededor del 4.4% (LOI).

Se tomaron muestras de cenizas volantes de las tolvas durante las primeras tres semanas de la inyección de sorbente de mercurio. Las mediciones del índice de espuma se realizaron en estas muestras de cenizas volantes, que se informan en la Figura 10. El índice de espuma es una medida relativa del grado en que una ceniza volante particular adsorbe un AEA particular en una mezcla con agua. Las gotas de AEA, en este caso una solución al 1% en peso de resina Vinsol® (CAS No. 8050-09-7), se titularon en las mezclas de cenizas volantes/agua (30 g de cenizas volantes en 70 ml de agua) hasta que el carbono en la ceniza volante se saturó con AEA y se formó una espuma estable después de la agitación. El número de gotas de la solución AEA constituyó los valores del índice de espuma. En esta planta, las cenizas volantes podrían venderse como un sustituto del cemento en los concretos si las cenizas volantes tuvieran un índice de espuma de resina Vinsol® por debajo de 100 gotas. Con un índice de espuma por debajo de 40 gotas, podría venderse para concreto premium. Los índices de espuma de todas las muestras de cenizas volantes que incorporan los sorbentes de mercurio de esta invención tenían índices de espuma por debajo de 100 gotas y los de las tolvas frontales eran aproximadamente 40 gotas.

Durante la inyección de PAC, la distribución de los valores del índice de espuma de las cenizas volantes resultantes fue estrecha e incluso mejorada en comparación con el período de referencia previo a la inyección. La Figura 11 proporciona datos de distribución del índice de espuma de la tolva frontal para ambos períodos. Debido a los diferentes niveles de carbono no quemados que se encuentran de forma natural en la ceniza volante, los valores de índice de espuma de los lotes de cenizas volantes de inyección previa al PAC vendidos a las plantas de concreto premezclado variaron irregularmente, lo que posiblemente dio como resultado algunos concretos con demasiado pocos o

demasiado muchos vacíos de aire si se agrega una cantidad constante de AEA a cada lote, como es práctica común. Aunque se requirió una tasa moderadamente más alta de adición de AEA con las cenizas volantes que contienen PAC amigables con el concreto, la distribución de los valores del índice de espuma fue más uniforme y redujo los efectos nocivos de variar el carbono no quemado.

- 5 Se hicieron concretos con aire incluido con las composiciones de cenizas volantes de Crawford Station de la invención para establecer su idoneidad como sustituto del cemento. Con el objetivo de vacíos de aire del 6% en volumen en los concretos húmedos, se prepararon muestras estándar que no contenían cenizas volantes, cenizas volantes de referencia sin los PAC y cenizas volantes que contenían el sorbente inyectado. El PAC particular en la muestra de ceniza volante usada en los concretos que contienen PAC del resto de este ejemplo fue el material de referencia 12
- 10 C-PAC derivado de antracita, que poseía un ABI de 8. Su ceniza volante contenía un 2.8% en peso de carbono (pérdida -encendido) y requirió 79.6 ml de AEA Darex® II por 100 kg de cemento y cenizas volantes, con cenizas volantes que sustituyen al 20% del cemento. Las muestras con la ceniza volante básica, sin ningún PAC, por otro lado, tenían un contenido de carbono de ceniza volante del 0.4% en peso (LOI) y requirieron AEA a 41.2 ml/ 100 kg con la proporción de sustitución de ceniza volante del 20%.
- 15 Las muestras de concreto se prepararon de acuerdo con ASTM C 192. Como se describe en la Figura 12, los valores de asentamiento promedio de muestras múltiples de mezclas de concreto que incorporan el C-PAC y los que no lo son, fueron todos alrededor de 15 centímetros (6 pulgadas). Los contenidos de vacío de aire húmedo se midieron de acuerdo con ASTM C 231. Cada muestra exhibió aceptablemente aproximadamente 6% en volumen de vacíos. La presencia del C-PAC no afectó negativamente la inclusión de aire húmedo.
- 20 La estabilidad de los vacíos de aire a lo largo del tiempo también se midió en configuraciones estáticas y dinámicas (por ejemplo, el tambor giratorio de un camión de concreto). Los datos de estabilidad del vacío de aire se encuentran en la Figura 13. No hubo diferencias estadísticas en la estabilidad de los vacíos de aire incluido entre los concretos libres de PAC y los que incorporan el C-PAC.
- 25 El perfil de tiempo de fraguado de los concretos también fue evaluado. Estos datos se pueden encontrar en la Figura 14. Los tiempos de los conjuntos de concreto inicial y final fueron los mismos ya sea que el concreto contenga C-PAC o no.
- Las resistencias promedio de los concretos endurecidos resultantes se determinaron para muestras múltiples. Los valores promedio se pueden encontrar en la Figura 15 para 7, 14, 28 y 90 días de curado. Los concretos con cenizas que contenían C-PAC exhibían fuerzas al menos tan altas como las que carecían de ella.
- 30 Las muestras de concreto endurecido se enviaron a un laboratorio comercial de pruebas de concreto (Concrete Research & Testing LLC, Columbus, Ohio) para el análisis microscópico de vacío de aire, ASTM C 457. Reportaron las mediciones presentadas en la Tabla 5 a continuación.

TABLA 5.

	Concreto base	línea	Concreto con C-PAC	Rango aceptable
Contenido Total de Vacío de Aire, vol%	4.5%		5.6%	4.0 - 6.0
Vacíos > 1 mm, %	0.71%		0.65%	-
Frecuencia de Vacíos, vacíos/en. (cm)	11.0 (27.9)		.0 (30.5)	-
Factor de espaciado, pulg. (Cm)	0.0055 (0.0140)		0.0054 (0.137)	0.0040 - 0.0080 (0.010 - 0.020)
Contenido de pasta de cemento, %	31.3%		28.3%	-

ES 2 683 326 T3

	Concreto base	línea	Concreto con C-PAC	Rango aceptable
Área Superficial específica, m ²	984		865	>600

Los vacíos de aire microscópicos del concreto que contiene el C-PAC, y el del concreto sin el sorbente de mercurio, fueron prácticamente los mismos y ambos exhibieron valores dentro de los rangos aceptables.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:
un carbono activado en polvo que tiene un índice Acid Blue 80 (adsorción relativa de azul ácido (Nº CAS 4474-24-2) como se define y mide según la descripción en el documento WO 2008/064360 A2 en la página 14, [0067] a la página 17, [0083]) de menos de 30 miligramos por gramo de adsorbente que tiene mercurio o compuestos que contienen mercurio adsorbidos sobre el mismo;
ya sea ceniza volante, polvo de horno de cemento o una combinación de los mismos; y
cemento, una mezcla que incorpora aire, arena y agua.
2. La composición según la reivindicación 1, en donde el carbono activado en polvo tiene un Índice de Acid Blue 80 de menos de 15 miligramos por gramo de adsorbente.
3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende adicionalmente agregado grueso.
4. La composición de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el sorbente de mercurio carbonoso activado en polvo se produce a partir de una fuente de carbono seleccionada del grupo que consiste en carbón de antracita y carbón bituminoso poco volátil.
5. La composición de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el sorbente de mercurio carbonoso activado en polvo se produce a partir de antracita.

Figura 1.

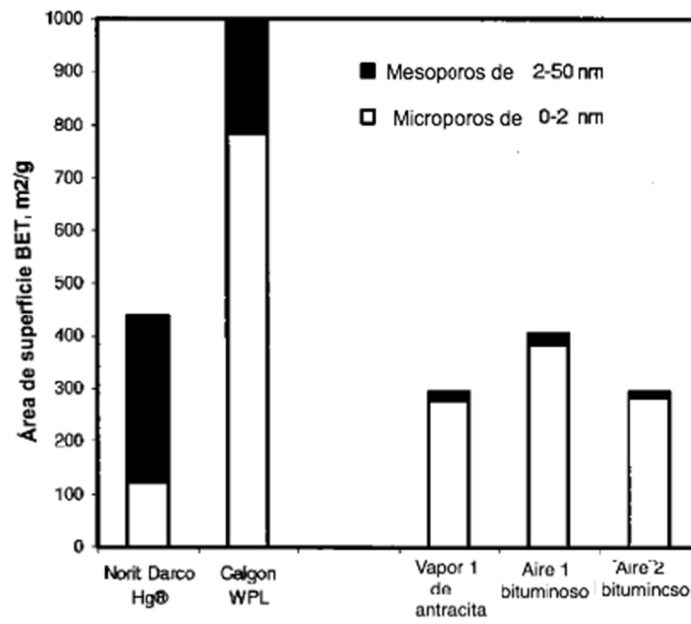


Figura 2.

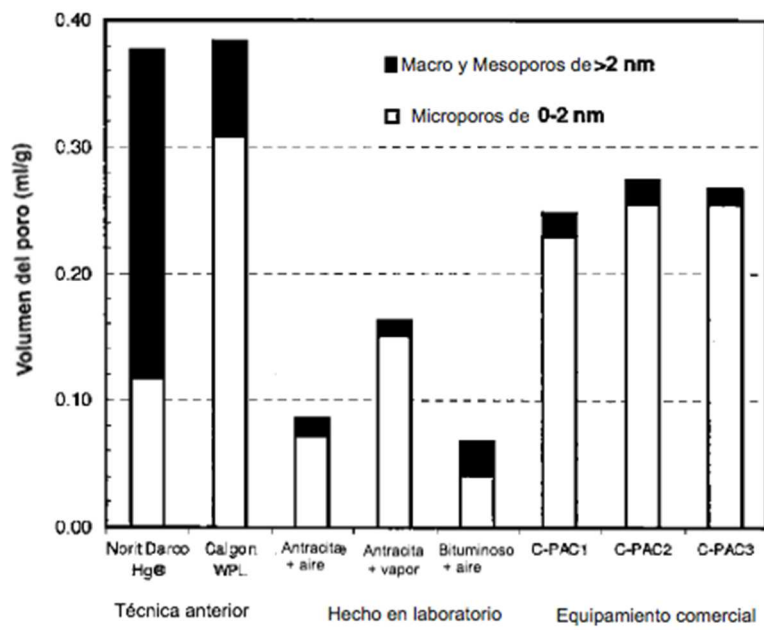


Figura 3.

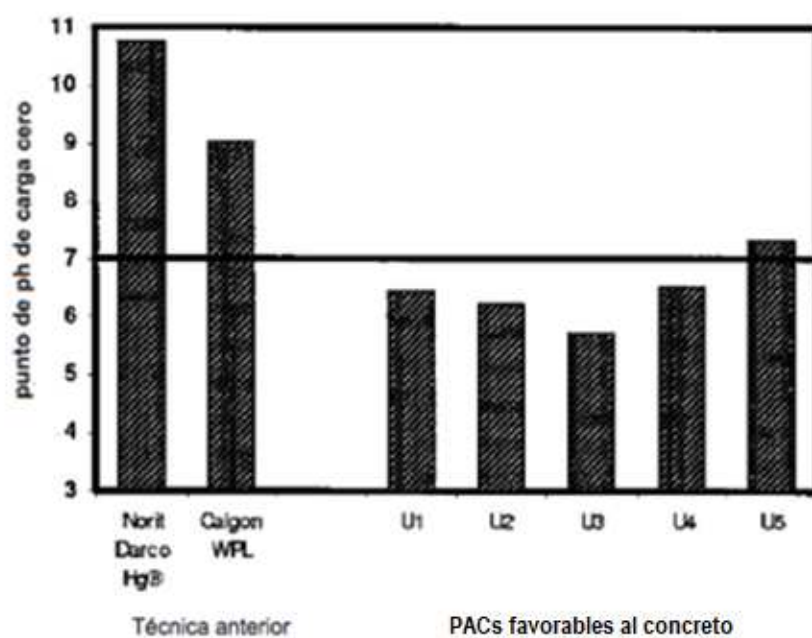


Figura 4.

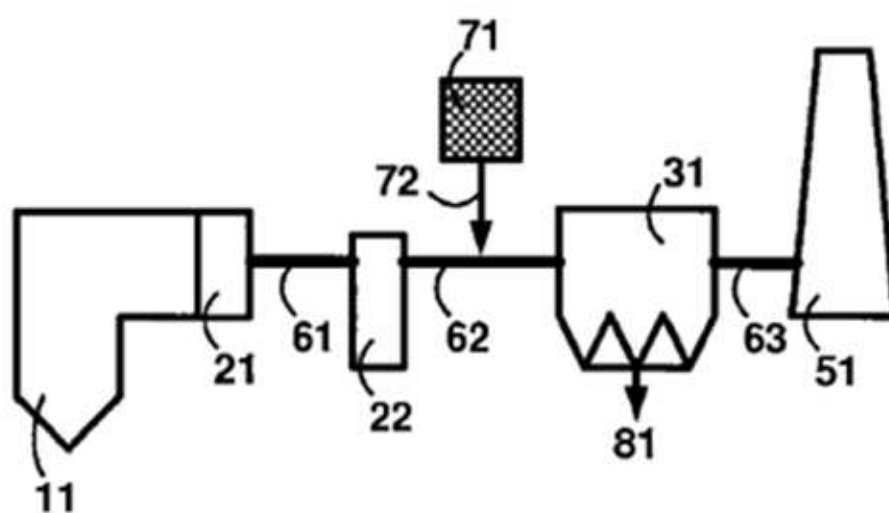


Figura 5.

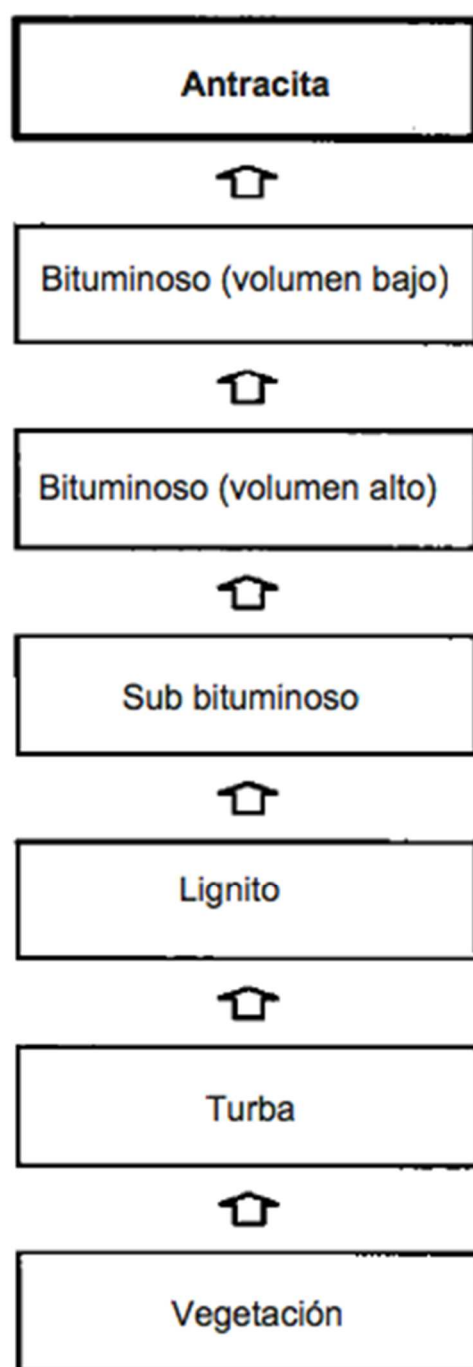


Figura 6.

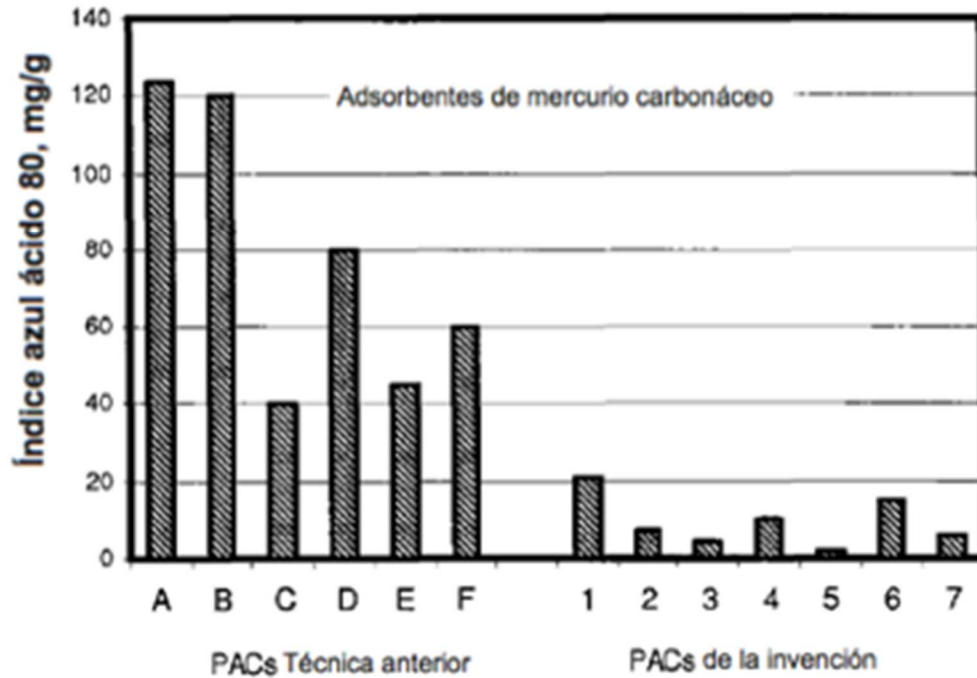


Figura 7.

Aire incrustado en el concreto con carbonos activados en polvo

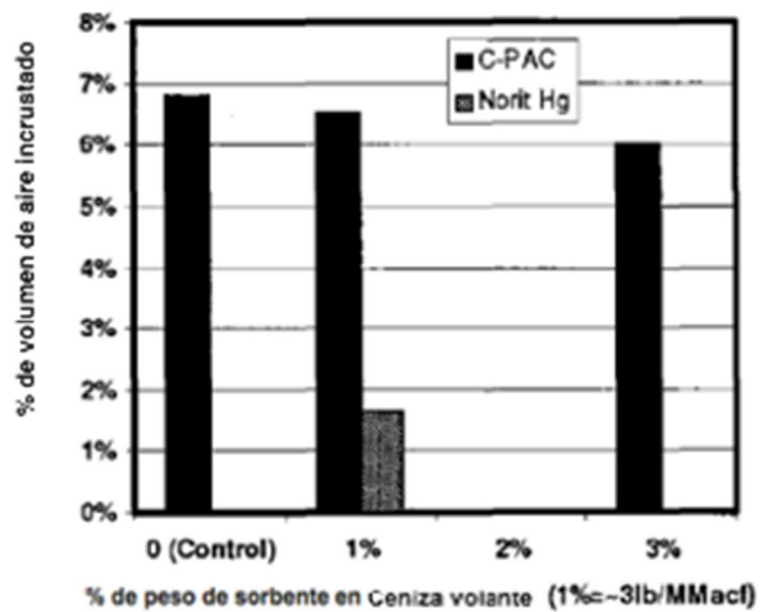


Figura 8.

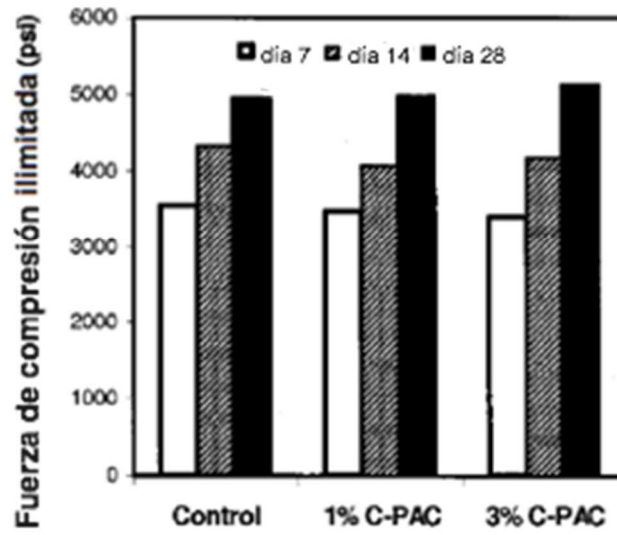


Figura 9.

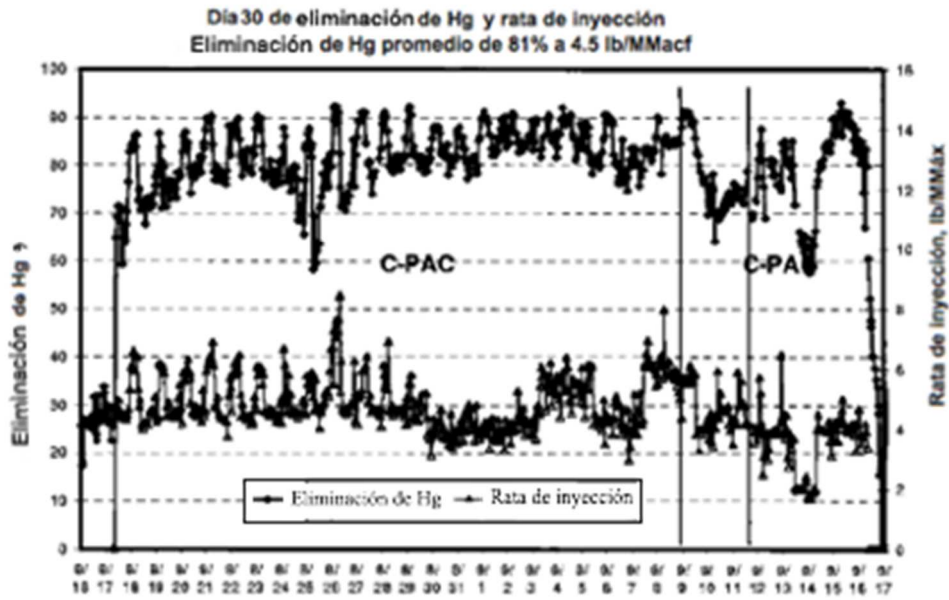


Figura 10.

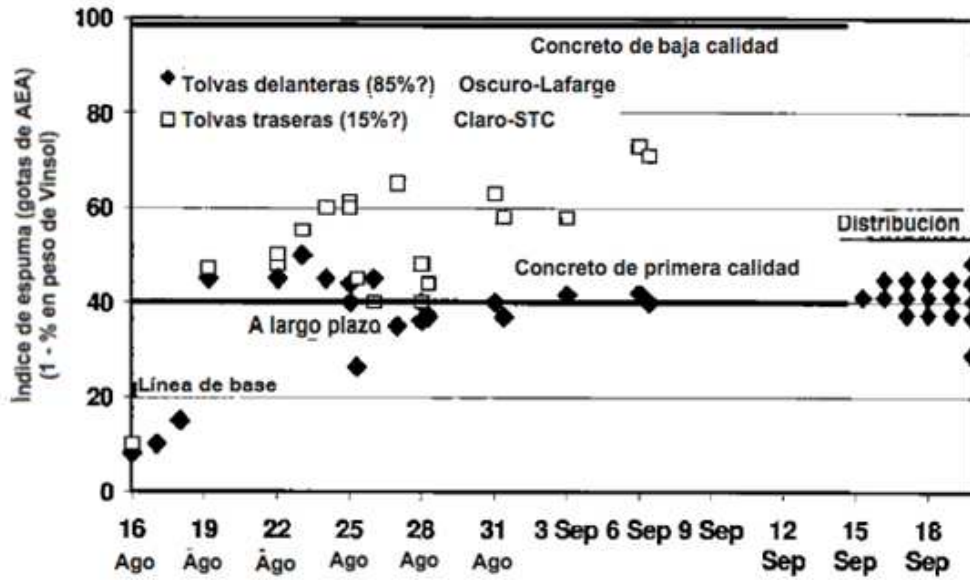


Figura 11.

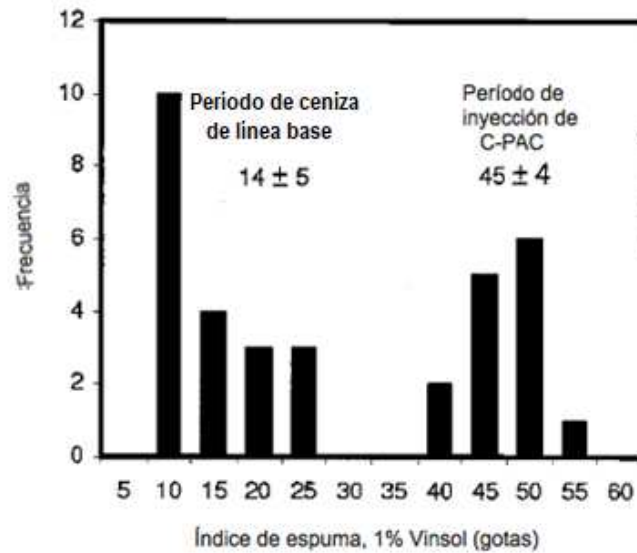


Figura 12.

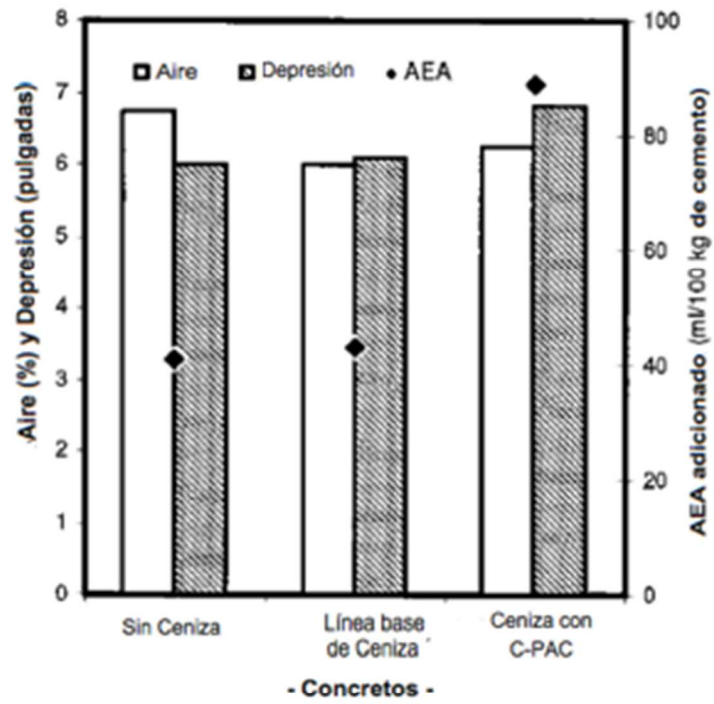


Figura 13.

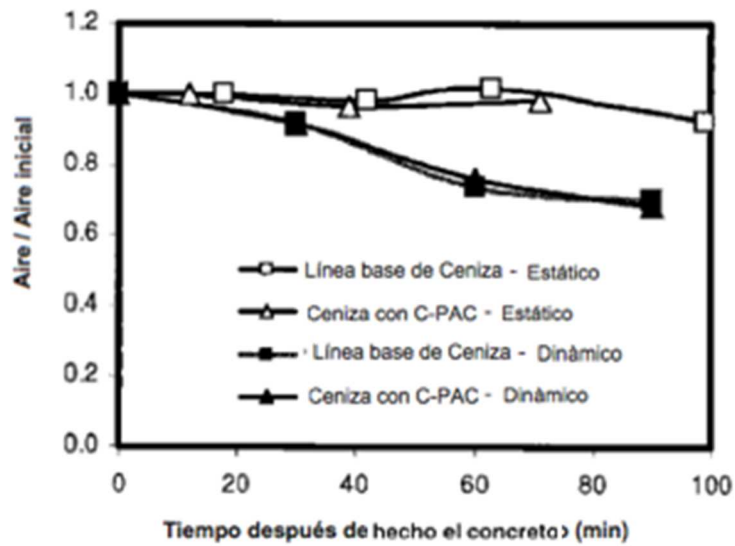


Figura 14.

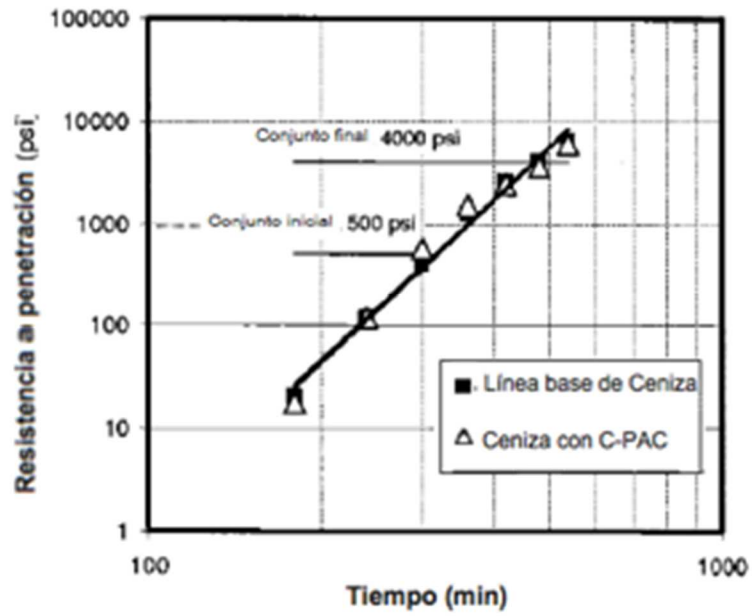


Figura 15.

