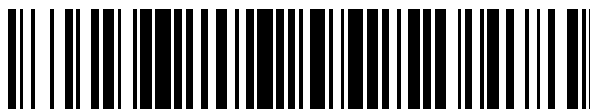


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 844**

51 Int. Cl.:

C10L 5/04 (2006.01)

C10L 9/10 (2006.01)

C10L 10/02 (2006.01)

C10L 10/04 (2006.01)

F23J 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.03.2014 PCT/US2014/030244**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14145473**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2014 E 14763928 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 2969124**

54 Título: **Reducción de la contaminación ambiental y el ensuciamiento cuando se quema carbón**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201361788442 P

14.03.2014 US 201414210909

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

28.11.2018

73 Titular/es:

NOX II INTERNATIONAL, LTD. (100.0%)

3745 E. Outlook

Port Clinton, OH 43452, US

72 Inventor/es:

KOTCH, GEORGE M.;

ABBOTT, MURRAY y

BATANIAN, SALLY

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 691 844 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

Reducción de la contaminación ambiental y el ensuciamiento cuando se quema carbón

5 **Introducción**

La invención proporciona composiciones y métodos para reducir los niveles de mercurio, óxidos de nitrógeno y/u óxidos de azufre emitidos a la atmósfera después de quemar combustibles que contienen mercurio tales como carbón. En particular, la invención proporciona la adición de diversos halógenos y otras composiciones adsorbentes en el sistema de quema de carbón durante la combustión. El uso de adsorbentes reduce la emisión de contaminantes y evita el ensuciamiento del horno.

Existen considerables recursos de carbón por todo el mundo, capaces de satisfacer grandes segmentos de las necesidades energéticas mundiales de aquí a los dos siguientes siglos. Un carbón de alto contenido de azufre es abundante, aunque requiere etapas de remediación para evitar que se libere un exceso de azufre a la atmósfera tras su combustión. En Estados Unidos, existe carbón de bajo contenido de azufre en forma de un carbón de bajo valor BTU en la cuenca del río Powder de Wyoming y Montana, en depósitos de lignito en la región norte y central de Dakota del Norte y del Sur y en depósitos de lignito en Texas. Pero incluso cuando los carbones contienen poco azufre, aún contienen niveles no insignificantes de mercurio elemental y oxidado y/u otros metales pesados.

Desafortunadamente, el mercurio se volatiliza, al menos parcialmente, tras la combustión del carbón. Como resultado, el mercurio tiende a no permanecer con las cenizas, sino que, en lugar de ello, se convierte en un componente de los efluentes gaseosos. Si no se lleva a cabo la remediación, el mercurio tiende a escapar de la instalación de quema de carbón a la atmósfera circundante. Parte del mercurio hoy en día es capturado por las fábricas, por ejemplo en un lavador húmedo y en sistemas de control SCR. Sin embargo, la mayor parte del mercurio no es capturado y, por lo tanto, se libera a través del conducto de escape.

Las emisiones de mercurio a la atmósfera en Estados Unidos son de aproximadamente 50 toneladas al año. Una fracción significativa de la liberación procede de las emisiones de instalaciones de quema de carbón tales como compañías eléctricas. El mercurio es un peligro medioambiental conocido y conduce a problemas de salud tanto para seres humanos como para especies animales no humanas. Para proteger la salud del público y proteger el medioambiente, la industria de servicios está en continuo desarrollo, ensayo e implementación de sistemas para reducir el nivel de las emisiones de mercurio de sus plantas. En la combustión de materiales carbonosos, es deseable tener un proceso en donde el mercurio y otros compuestos indeseables se capturen y retengan después de la fase de combustión, de manera que no se liberen a la atmósfera.

Se liberan otros contaminantes, tales como óxidos de nitrógeno (NOx) y óxidos de azufre (SOx), tras la combustión del carbón. Estos contribuyen a problemas medioambientales tales como niebla tóxica y lluvia ácida. La industria está buscando activamente métodos para reducir también estos contaminantes.

Ciertos operadores de instalaciones de carbón califican para créditos fiscales conforme a §45 del código IRS por sus esfuerzos por reducir las emisiones de estos contaminantes. En ciertas circunstancias, estos operadores han observado un ensuciamiento indeseable de sus hornos. Por ejemplo, cuando se queman carbones sub-bituminosos de bajo contenido de azufre como combustible, tienden a formarse depósitos en las superficies del tubo de la caldera, lo que conduce a una menor eficiencia del intercambio de calor y a un aumento de los costes de operación.

Por consiguiente, los operadores necesitan composiciones adsorbentes y métodos de uso que les permitan conseguir una reducción deseable de los contaminantes atmosféricos sin comprometer la eficacia de calentamiento.

La técnica anterior en este campo técnico se describe en los documentos WO 2006/099611 A1, US 2007/184394 A1, US 2006/210463 A1 y JP H11 82990 A.

Compendio

La invención se define por la combinación de características según la reivindicación 1. Se proporcionan adsorbentes para su uso especialmente con carbones sub-bituminosos y de lignito que contienen bajos niveles de álcali. Los altos niveles de álcali en adsorbentes de la técnica anterior pueden contribuir al ensuciamiento de un horno en el cual se están quemando. Reduciendo la alcalinidad de los adsorbentes, el operario puede minimizar el sodio y el potasio disponibles en la fase gas para reacciones no deseadas que conducirían a la formación de depósitos en las superficies de la caldera y en cualquier otra parte.

Los adsorbentes pueden usarse para preparar un carbón refinado que pueda quemarse para reducir las emisiones de uno o más de mercurio, nitrógeno (como NOx) y azufre (como SOx). Un método de preparación del carbón refinado implica combinar un carbón sub-bituminoso (o un carbón de lignito) y componentes adsorbentes. En una realización, los adsorbentes son 0,001-1% en peso de un adsorbente líquido, y de 0,1 a 10% en peso de un adsorbente en polvo, en donde los porcentajes son en peso, basados en el peso total del carbón refinado. El

adsorbente líquido contiene un compuesto de bromo y el adsorbente en polvo contiene calcio, sílice, alúmina y comprende además menos de 1% de Na_2O en peso y menos de 1% K_2O en peso, y en donde el adsorbente en polvo comprende además menos de 0,1% en peso de cloro.

Según la invención, el adsorbente en polvo contiene polvo del horno de cemento (CKD), que sirve de ayuda para reducir las emisiones de NO_x , con la mejora de que, cuando el CKD tiene un alto contenido de álcali, parte del CKD se sustituye por materiales de menor alcalinidad para alcanzar una especificación de menos de 2% o menos de 1% de álcali total. En diversas realizaciones, el adsorbente en polvo satisface también una baja especificación de cloro para reducir el ensuciamiento en carbones sub-bituminosos y de lignito.

Descripción

En diversas realizaciones, la invención proporciona composiciones y métodos para reducir las emisiones de mercurio, óxidos de nitrógeno (NO_x) y óxidos de azufre (SO_x) que surgen de la combustión de combustibles que contienen mercurio tales como carbón. Una realización valiosa comercialmente es el uso de la invención para reducir las emisiones de nitrógeno, azufre y/o mercurio de instalaciones de quema de carbón para proteger el medioambiente y satisfacer las normativas gubernamentales y las obligaciones de tratado. Las mejoras en los adsorbentes en polvo proporcionan un mejor rendimiento, reduciendo el ensuciamiento en hornos de quema de carbón, mientras que la eliminación de los contaminantes ambientales tales como NO_x y SO_x no se ve afectada perjudicialmente.

En diversas realizaciones, los métodos evitan la liberación de mercurio a la atmósfera desde fuentes puntuales, tales como instalaciones de quema de carbón capturando el mercurio en la ceniza, mientras que al mismo tiempo minimizan el ensuciamiento del horno, que podría disminuir la eficiencia del horno. Además, los métodos evitan la liberación de mercurio y otros metales pesados al medioambiente por lixiviado de residuos sólidos tales como la ceniza de carbón producida por la quema de un carbón que contiene mercurio. De estas dos maneras, el mercurio se mantiene fuera de los cuerpos de agua. Por lo tanto, la prevención o reducción de las emisiones de mercurio de tales instalaciones como empresas de quema de carbón conduce a una diversidad de beneficios medioambientales, incluyendo una menor contaminación del aire, menor contaminación del agua y menor producción de residuos peligrosos, con una contaminación del suelo menor resultante. Por conveniencia, pero sin que ello pretenda ser limitante, las características ventajosas de la invención se ilustran como prevención de la contaminación del aire, el agua y el suelo con mercurio u otros metales pesados.

En una realización, se proporciona un método de quema de carbón en un horno para reducir las emisiones de NO_x y al menos uno de SO_x y mercurio. El método implica quemar un carbón refinado en el horno. El carbón refinado, a su vez, es una mezcla de carbón sub-bituminoso, un compuesto de bromo y un adsorbente en polvo. El adsorbente en polvo contiene calcio, sílice, alúmina y se caracteriza adicionalmente por un valor de álcali bajo de menos de 1% en peso de Na_2O y menos de 1% en peso de K_2O , basado en el peso del adsorbente en polvo, y preferiblemente también por un bajo valor de cloro de menos de 0,5%, menos de 0,3% o menos de 0,1%. En diversas realizaciones, los niveles con los que se trata de compuesto de bromo son de 0,001 a 1,0% en peso, mientras que los niveles con los que se trata típicamente el adsorbente en polvo son de 0,1% a 10% en peso, estando los porcentajes basados en el peso del carbón. En diversas realizaciones, el adsorbente en polvo contiene CKD o una mezcla de CKD con otro polvo de bajo contenido de álcali descrito en la presente memoria. El adsorbente en polvo puede contener también arcilla de aluminosilicato tal como caolín o metacaolín.

En otra realización, se proporciona un método de generación de energía mediante combustión de un carbón sub-bituminoso que contiene mercurio en el horno de la instalación de quema de carbón. El método implica, en primer lugar, aplicar una primera composición adsorbente sobre el carbón y suministrar el carbón con el primer adsorbente aplicado al horno. Al mismo tiempo, se añade un segundo adsorbente al horno cuando se está suministrando el carbón con el primer adsorbente aplicado. El carbón después se quema en presencia del primer y segundo adsorbentes en el horno para producir energía térmica y cenizas. El primer adsorbente contiene un compuesto de bromo y el segundo tiene una composición de más de 40% en peso de CaO , más de 10% en peso de SiO_2 , de 2 a 10% de Al_2O_3 , de 1 a 5% de Fe_2O_3 , de 1 a 5% de MgO , menos de 1% en peso de Na_2O , y menos de 1% de K_2O . En algunas realizaciones, el segundo adsorbente tiene menos de 0,5% de cloro.

En otra realización, se proporciona un método de preparación de carbón refinado. El carbón refinado contiene carbón sub-bituminoso y componentes adsorbentes añadidos. El método implica añadir carbón mixto, un adsorbente líquido (por ejemplo de 0,001 a 1% en peso, basado en el carbón) y un adsorbente en polvo (por ejemplo de 0,1 a 10% en peso basado en el carbón), en donde el adsorbente líquido comprende un compuesto de bromo y el adsorbente en polvo comprende más de 40% de CaO , más de 10% de SiO_2 , de 2 a 10% de Al_2O_3 , de 1 a 5% de Fe_2O_3 , de 1 a 5% de MgO , menos de 1% de Na_2O y menos de 1% de K_2O . En diversas realizaciones, el adsorbente en polvo se caracteriza adicionalmente por tener menos de 0,5% de cloro o menos de 0,1% de cloro.

Ventajosamente, se ha encontrado que el uso de los adsorbentes en polvo indicados, especialmente las composiciones que tienen un bajo contenido de álcali total, un bajo contenido de cloro, o ambas, son eficaces para reducir el ensuciamiento en hornos que queman carbones sub-bituminosos o carbón de lignito, tal como aquellos de

la cuenca del río Powder (PRB). Usando los adsorbentes modificados descritos en la presente memoria, los operarios del horno pueden satisfacer las normativas medioambientales y calificar para ciertos beneficios fiscales conforme al código IRS de Estados Unidos y, al mismo tiempo, evitar el ensuciamiento indeseable del horno y las instalaciones asociadas.

En la descripción que sigue se dan otros ejemplos de cada una de las limitaciones de las realizaciones. Debe entenderse que los diversos componentes y las etapas del método descritos en la presente memoria pueden mezclarse y hacerse coincidir para proporcionar otras realizaciones no citadas o ejemplificadas literalmente. Se dan ejemplos también, que posibilitan a una persona experta en la materia llevar a cabo la invención y conseguir los beneficios medioambientales y operacionales indicados.

Se usan diversos componentes adsorbentes en combinación para tratar el carbón antes de la combustión y/o añadirlo a la llama o aguas abajo de la llama, preferiblemente a temperaturas mínimas para asegurar la formación completa de estructuras refractarias que dan como resultado diversas ventajas de los métodos. Cuando los componentes se añaden al carbón antes de la combustión, el producto es un carbón refinado, cuyo uso reduce la contaminación medioambiental y puede calificar a la instalación para ciertos beneficios fiscales en Estados Unidos.

Los componentes adsorbentes incluyen calcio, alúmina, sílice y halógeno. Para reducir el ensuciamiento cuando se queman carbones sub-bituminosos o de lignito, tales como aquellos de la cuenca del río Powder, se ha encontrado que es ventajoso mantener el K_2O del adsorbente a un máximo de 1% y mantener el Na_2O del adsorbente a un máximo de 1%, en donde los porcentajes son en peso del adsorbente en polvo que contiene calcio, alúmina, sílice y otros componentes. En algunas realizaciones, cada uno de Na_2O y K_2O es menor que 0,5% o cada uno es menor que 0,1%. Además, en diversas realizaciones, se ha encontrado también ventajoso proporcionar el adsorbente en polvo con bajo contenido de cloro, por ejemplo <0,5%, <0,3% o <0,1%.

El calcio se proporciona añadiendo al adsorbente en polvo un compuesto o composición que tiene una cantidad no insignificante de calcio. Por ejemplo, muchos polvos alcalinos contienen 20% o más de calcio, basado en CaO . Los ejemplos son piedra caliza, cal, óxido de calcio, hidróxido de calcio (cal apagada), cemento portland y otros productos fabricados o subproductos de procesos industriales, y minerales de aluminosilicato que contienen calcio. El contenido de sílice y alúmina está basado en los equivalentes de SiO_2 y Al_2O_3 , incluso aunque se aprecie que la sílice y la alúmina a menudo están presentes en una forma química o molecular más compleja.

Según la invención, es ventajoso que el adsorbente en polvo contenga una cantidad eficaz de polvo del horno de cemento (CKD), que se cree que contribuye a la reducción de los NO_x de la instalación de quema de carbón. Parte del CKD tiene un contenido de cloro relativamente alto, incluso tan alto como 10%. Si se usa CKD, dependiendo de la fuente de CKD y su contenido natural de álcali y cloro, el polvo resultante podría terminar teniendo un contenido de álcali y/o cloro hasta demasiado alto para obtener los mejores resultados cuando se queman carbones sub-bituminosos o de lignito. Si es así, es ventajoso combinar parte del CKD con otros materiales de menor contenido de sodio y potasio, preferiblemente para conseguir una especificación de <1% Na_2O y <1% K_2O o incluso <0,5% Na_2O y <0,5% K_2O , así como una especificación de cloro tan baja como la indicada. Tales materiales de bajo contenido de álcali incluyen productos de molienda (clínker del horno de cemento que puede satisfacer o no la especificación del producto de cemento y que posteriormente se muele para combinarlo con el CKD); alimentación al horno (la corriente de alimentación que va al horno de cemento, incluyendo todos los componentes para la fabricación del cemento, por ejemplo Ca , Mg , Si , Al , Fe y así sucesivamente); cemento de transición (producto de cemento en silo que se vacía para dejar sitio para un nuevo producto de cemento específico; clínker erosionado (clínker que se ha retenido en el sitio, recuperado y molido después de añadirlo al CKD); CKD retenido (CKD retenido en el sitio o en el almacenamiento de residuos); y piedra caliza. Hasta el punto de que cualquiera de estos materiales representa productos residuales que, de lo contrario, se desecharían como residuos o tendrían que llevarse a un vertedero, se consiguen beneficios medioambientales adicionales mediante su uso en los adsorbentes descritos en la presente memoria.

En diversas realizaciones, juntos, los componentes

- reducen las emisiones de mercurio, óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre;
- reducen las emisiones de mercurio elemental y oxidado;
- aumentan la eficiencia del proceso de quema de carbón por desescoriado de los tubos de la caldera;
- evitan el ensuciamiento del horno con depósitos no deseados;
- aumentan el nivel de Hg , As , Pb y/o Cl en la ceniza del carbón;
- disminuyen los niveles de metales pesados lixiviables (tales como Hg) en la ceniza, preferiblemente a niveles por debajo de los límites detectables; y
- forman un producto de ceniza altamente cementoso.

Como se usa en la presente memoria, todos los porcentajes están en una base en peso, a menos que se indique de otra manera. Debe observarse que las composiciones químicas de los diversos materiales descritos en la presente memoria se expresan en términos de óxidos simples calculados a partir de análisis elemental, típicamente determinado por técnicas de fluorescencia de rayos X. Aunque los diversos óxidos simples pueden estar, y a

menudo están, presentes en compuestos más complejos en el material, el análisis de óxido es un método útil para expresar la concentración de los compuestos de interés en las composiciones respectivas.

En una instalación de quema de carbón típica, el carbón llega en vagones. Si los adsorbentes ya se han aplicado, se trata de un carbón refinado. Es un carbón en bruto si los adsorbentes aún no se han aplicado. En una realización ilustrativa típica, el carbón se suministra a una cinta receptora, que conduce el carbón a una galletera, el carbón se descarga a una cinta de alimentación y se deposita en un área de almacenamiento de carbón. En el área de almacenamiento de carbón típicamente hay un área de parrilla y tolva; desde allí una cinta transporta el carbón a un área de apilado abierta, en ocasiones llamada silo tipo búnker. Los hornos fogoneros pueden alimentarse con carbón del búnker o desde una trituradora. Para hornos que queman carbón pulverizado, el carbón se suministra mediante la cinta u otro medio a un equipo de molienda, tal como una trituradora, y finalmente a un pulverizador. En un sistema de almacenamiento, el carbón se pulveriza y transporta mediante aire o gas a un colector, desde el cual el carbón pulverizado se transfiere a un silo, desde el cual el carbón se alimenta al horno según sea necesario. En un sistema de quema directa, el carbón se pulveriza y transporta directamente al horno. En un sistema semi-directo, el carbón va del pulverizador a un colector de tipo ciclón. El carbón se alimenta directamente del ciclón al horno.

Durante la operación el carbón se alimenta al horno y se quema en presencia de oxígeno. Para carbones de alto poder calorífico, las temperaturas de llama típicas en la cámara de combustión son del orden de aproximadamente 1480°C (2700°F) a aproximadamente 1640°C (3000°F) o incluso mayores, tal como de aproximadamente 1815°C (3300°F) a aproximadamente 1982°C (3600°F).

Se produce un carbón refinado añadiendo adsorbentes al carbón antes de la combustión. Los adsorbentes los puede añadir el productor del carbón y transportarlo a la operadora del horno, o el carbón refinado puede producirse en una instalación separada cerca de o en la propiedad de la operadora. En el caso del carbón refinado, un carbón que contiene todos los componentes adsorbentes se alimenta al horno para combustión.

En otras diversas realizaciones, las composiciones de adsorbente según la invención se añaden al carbón en bruto o en diversas partes del horno durante la combustión. De una manera no limitante, se añaden adsorbentes al carbón, en la galletera, en la cinta receptora o la cinta de alimentación, en el área de almacenamiento de carbón, en el colector, en el silo, en el colector de tipo ciclón, en el pulverizador antes o después de la pulverización y/o mientras se transporta del pulverizador al horno para su combustión. Convenientemente, en diversas realizaciones, los adsorbentes se añaden al carbón durante procesos que mezclan el carbón, tal como en la galletera o en el pulverizador. En una realización preferida, los adsorbentes se añaden sobre el carbón en los pulverizadores.

De forma alternativa o adicional, se añaden componentes adsorbentes en el sistema de quema de carbón inyectándolos en el horno durante la combustión del combustible. En una realización preferida, se inyectan en la bola de fuego o cerca de la bola de fuego, por ejemplo donde la temperatura está por encima de 1093°C (2000°F), por encima de aproximadamente 1260°C (2300°F) o por encima de aproximadamente 1480°C (2700°F). Según el diseño de los quemadores y los parámetros operativos del horno, la adición de adsorbente efectiva tiene lugar junto con el combustible, con el aire de combustión primaria, por encima de la llama, con o por encima del aire de la combustión completa, y similares. También, dependiendo del diseño y operación del horno, los adsorbentes se inyectan desde una o más caras del horno y/o desde una o más esquinas del horno. La adición de composiciones adsorbentes y componentes adsorbentes tiende a ser más efectiva cuando la temperatura en la inyección es suficientemente alta y/o la aerodinámica de los quemadores y el horno se ajusta para conducir a un mezclado adecuado de los adsorbentes en polvo con el combustible y/o los productos de combustión. Alternativamente o adicionalmente, la adición del adsorbente se hace para una ruta convectiva aguas abajo de la llama y el horno. En diversas realizaciones, se encuentran los puntos de inyección o aplicación óptimos para adsorbentes modelando el horno y eligiendo parámetros (velocidad de inyección, lugar de inyección, distancia por encima de la llama, distancia desde la pared, modo de pulverización de polvo y similares) que dan el mejor mezclado de adsorbente, carbón y productos de combustión para los resultados deseados.

En los sistemas de quema de carbón, los gases de combustión calientes y el aire se mueven por convección lejos de la llama a través de la ruta convectiva en una dirección descendente (es decir, aguas abajo con relación a la bola de fuego). La ruta convectiva de la instalación contiene un número de zonas caracterizadas por la temperatura de los gases y los productos de combustión en cada zona. En general, la temperatura del gas de combustión cae según este se mueve en una dirección descendente desde la bola de fuego. Desde el horno, donde el carbón en un ejemplo se está quemando a una temperatura de aproximadamente 1480°C-1650°C (2700°F-3600°F), la ceniza volante y los gases de combustión se mueven hacia abajo en la trayectoria convectiva a zonas de temperatura en disminución. Para ilustración, aguas abajo de la bola de fuego hay una zona con una temperatura de menos de 1480°C (2700°F). Más abajo, se alcanza un punto donde la temperatura se ha enfriado a aproximadamente 816°C (1500°F). Entre los dos puntos hay una zona que tiene una temperatura de aproximadamente 816°C (1500°F) a aproximadamente 1480°C (2700°F). Aún más abajo, se alcanza una zona de menos de 816°C (1500°F), y así sucesivamente. Además a lo largo de la trayectoria convectiva, los gases y la ceniza volante pasan a través de zonas de menor temperatura hasta alcanzar el filtro de mangas o el precipitador electrostático, que típicamente tiene una temperatura de aproximadamente 149°C (300°F) antes de que los gases se emitan al conducto de escape.

Los gases de combustión contienen dióxido de carbono así como diversos gases indeseables que contienen azufre, nitrógeno y mercurio. Las trayectorias convectivas se llenan también con una diversidad de ceniza que se arrastra junto con los gases de alta temperatura. Para retirar la ceniza antes de la emisión a la atmósfera, se usan sistemas de eliminación de partículas. Una diversidad de tales sistemas de eliminación, tales como precipitadores electrostáticos y un filtro de mangas generalmente se disponen en la trayectoria convectiva. Además, pueden situarse lavadores químicos en la trayectoria convectiva. Adicionalmente, pueden proporcionarse diversos instrumentos para supervisar los componentes del gas, tales como azufre (como SO_x), nitrógeno (como NO_x) y mercurio.

De esta manera, en diversas realizaciones, el proceso de la presente invención exige la aplicación de adsorbentes directamente en el horno durante la combustión (adición "co-combustión") directamente al combustible, tal como el carbón antes de la combustión (adición "pre-combustión" para formar un carbón refinado); directamente a la corriente gaseosa después de la combustión, preferiblemente en una zona de temperatura de más de 500°C y preferiblemente mayor que 800°C (adición "post-combustión"); o en una combinación de adiciones pre-combustión, co-combustión y post-combustión.

La aplicación de los adsorbentes se realiza "en el sistema de quema de carbón" en cualquiera de los modos de pre-combustión, co-combustión o post-combustión o en cualquier combinación de las mismas. Cuando los adsorbentes se añaden al sistema de quema de carbón, se dice que el carbón u otro combustible se quema "en presencia" de los diversos adsorbentes, composiciones adsorbentes o componentes adsorbentes.

En una realización preferida se lleva a cabo la adición aguas abajo, donde la temperatura es de aproximadamente 816°C (1500°F) a aproximadamente 1480°C (2700°F). En algunos aspectos, y dependiendo de la especificidad del diseño del horno y del diseño de las trayectorias convectivas, el punto de corte o distinción entre "dentro del horno", "en la bola de fuego" y "en las trayectorias convectivas" puede ser bastante arbitrario. En algún punto, los gases de combustión dejan lo que es claramente la cámara de combustión u horno y entran en una estructura separada que es claramente un humero o trayectoria convectiva para gases que descienden por el horno. Sin embargo, muchos hornos son bastante grandes y, por lo tanto, permiten la adición de adsorbentes "en el horno" a una distancia considerable de donde el combustible y el aire se han alimentado desde la bola de fuego. Por ejemplo, algunos hornos tienen puertos de inyección de aire de combustión completa y similares diseñados específicamente para proporcionar oxígeno adicional en una localización por encima de la bola de fuego, para conseguir una combustión más completa y/o un control de emisiones tales como óxidos de nitrógeno. Los puertos de aire de combustión completa pueden estar a 6,1 m (20 pies) o más por encima de la inyección de combustible. En diversas realizaciones, los componentes o composiciones adsorbentes se inyectan directamente a la bola de fuego junto con el carbón que se está alimentando, en una localización por encima de la alimentación de carbón, por encima o por debajo de los puertos de aire de combustión completa en una localización más alta dentro de la cámara de combustión, tal como en o justo por debajo de la boca del horno. Cada una de estas localizaciones se caracteriza por una temperatura y por condiciones de flujo turbulento que contribuyen al mezclado de los adsorbentes con el combustible y/o los productos de combustión (tal como la ceniza volante). En las realizaciones que implican aplicar composiciones adsorbentes en el horno o aguas abajo del horno, la aplicación se realiza preferiblemente cuando la temperatura está por encima de 816°C (1500°F), preferiblemente por encima de 1903°C (2000°F), más preferiblemente donde la temperatura está por encima de 1260°C (2300°F) y lo más preferiblemente donde la temperatura está por encima de 1482°C (2700°F).

En diversas realizaciones descritas en la presente memoria, las composiciones adsorbentes que tienden a reducir o remediar la liberación de mercurio, nitrógeno y/o azufre de las instalaciones de quema de carbón tienen también el efecto beneficioso de hacer que la ceniza producida por la combustión del combustible sea altamente cementosa. Como resultado, la ceniza puede utilizarse comercialmente como una sustitución parcial o completa del cemento portland en diversos productos de cemento y hormigón.

La quema del carbón con las composiciones adsorbentes descritas en la presente memoria da como resultado una ceniza que tiene, en diversas realizaciones, niveles aumentados de metales pesados en comparación con el carbón quemado sin adsorbente, pero que no obstante contiene menores niveles de metales pesados lixiviables que la ceniza producida sin los adsorbentes. Como resultado, la ceniza es segura de manipular y vender comercialmente, por ejemplo como un material cementoso.

Para fabricar los productos de ceniza, se quema un carbón carbonoso para producir energía térmica a partir de la combustión del material carbonoso. El material no quemado y los productos de combustión en forma de partículas forman ceniza, parte de la cual se recoge en el fondo del horno, aunque la mayoría de la cual se recoge como ceniza volante desde el humero por precipitadores o filtros, por ejemplo un filtro de mangas en una instalación de quema de carbón. El contenido de la ceniza del fondo y ceniza volante depende de la composición química del carbón y de la cantidad y composición de componentes adsorbentes añadidos a la instalación de quema de carbón durante la combustión.

En diversas realizaciones, se supervisan las emisiones de mercurio desde la instalación de quema de carbón. Las emisiones se supervisan como mercurio elemental, mercurio oxidado o ambos. El mercurio elemental se refiere a mercurio en el estado de oxidación de tierra o cero, mientras que el mercurio oxidado se refiere a mercurio en el estado de oxidación +1 o +2. Dependiendo del nivel de mercurio en el efluente gaseoso antes de la emisión desde la planta, la cantidad de composición de adsorbente añadida pre-, co- y/o post-combustión se eleva, se reduce o se mantiene sin cambios. En general, es deseable eliminar un nivel tan alto de mercurio como sea práctico. En las realizaciones, puede conseguirse la eliminación de mercurio de al menos 40% hasta 90% y mayor, basándose en la cantidad total de mercurio en el carbón. Este número se refiere al mercurio retirado de los efluentes gaseosos, de modo que el mercurio no se libera a través del conducto de escape a la atmósfera. En este aspecto, los números corresponden a las reducciones porcentuales de las emisiones de mercurio desde la instalación, en comparación con la quema de carbón sin adsorbente. Normalmente, la eliminación de mercurio de los efluentes gaseosos conduce a un aumento de los niveles de mercurio en la ceniza. Para minimizar la cantidad de adsorbente añadido en el proceso de quema de carbón, tal como para reducir la cantidad global de ceniza producida en el horno, es deseable en muchas realizaciones usar las mediciones de emisiones de mercurio para ajustar la tasa de adición de la composición de adsorbente a una que consiga la reducción de mercurio deseada sin añadir un exceso de material al sistema.

En diversas realizaciones de quema de carbón u otros combustibles con los componentes adsorbentes añadidos, el mercurio y otros metales pesados en el carbón, tales como arsénico, antimonio, plomo y otros, reportan al filtro de mangas o al precipitador electrostático, y se convierten en parte del contenido global de ceniza de la planta de quema de carbón; alternativamente o además, el mercurio y los metales pesados se encuentran en la ceniza del fondo. De esta manera, se reducen las emisiones de mercurio y otros metales pesados de la instalación.

En general, el mercurio y otros metales pesados en la ceniza son resistentes al lixiviado en condiciones ácidas, incluso aunque tiendan a estar presentes en la ceniza a niveles elevados con respecto a la ceniza producida por quema del carbón sin los componentes adsorbentes descritos en la presente memoria. Ventajosamente, los metales pesados en la ceniza no lixivian más allá de los niveles regulatorios; de hecho, se observa un nivel reducido de metal pesado lixiviable en la ceniza en base de ppm, incluso aunque la ceniza normalmente contenga un mayor nivel absoluto de metales pesados gracias a que se produce por quema con los adsorbentes. Debido a que además la naturaleza cementosa de la ceniza se ve potenciada, la ceniza de la combustión (ceniza de carbón) es valiosa para venderla comercialmente y usarla, por ejemplo, como un material cementoso para fabricar cementos portland así como productos de hormigón y mezclas listas para su uso.

En realizaciones preferidas, el lixiviado de metales pesados se supervisa o analiza periódica o continuamente durante la combustión. El procedimiento TCLP de la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos es un método usado habitualmente. La cantidad de adsorbente, particularmente de componentes adsorbentes como Si (SiO_2 o equivalentes) y/o Al (Al_2O_3 o equivalentes) se ajusta basándose en el resultado analítico para mantener el lixiviado en un intervalo deseado.

En una realización, se proporciona un método para quemar carbón para reducir la cantidad de mercurio liberado a la atmósfera. El método implica aplicar una composición adsorbente que comprende un compuesto de halógeno en el sistema en el que se está quemando el carbón. El compuesto de halógeno es preferiblemente un compuesto de bromo; en una realización preferida, el adsorbente está exento de compuestos de metal alcalino, de modo que se evita la corrosión en los tubos de la caldera u otros componentes del horno. El carbón se quema en el horno para producir ceniza y gases de combustión. Los gases de combustión contienen mercurio, azufre y otros componentes. Para conseguir una reducción deseada del mercurio en los gases de combustión para limitar su liberación a la atmósfera, el nivel de mercurio en los gases de combustión preferiblemente se supervisa, por ejemplo, midiendo el nivel analíticamente. En realizaciones preferidas, se ajusta la cantidad de composición adsorbente aplicada (es decir, aumentándola, disminuyéndola o en algunos casos decidiendo dejarla sin cambios) dependiendo del valor del nivel de mercurio medido en los gases de combustión. En una realización preferida, el adsorbente se añade al sistema aplicándolo a la pre-combustión de carbón, suministrando después el carbón que contiene el adsorbente en el horno para combustión.

En otra realización, los componentes adsorbentes que comprenden un compuesto de halógeno (preferiblemente bromo o yodo y más preferiblemente bromo) y al menos un material de aluminosilicato, se aplican al sistema de quema de carbón. Los componentes se añaden por separado o como una única composición de adsorbente, y se añaden opcionalmente a la pre-combustión de carbón, en el horno durante la combustión, o en los efluentes gaseosos aguas abajo del horno a temperaturas adecuadas. En una realización preferida, los componentes se añaden a la pre-combustión de carbón y al carbón que contiene el adsorbente y después se suministran al horno para su combustión. Como antes, preferiblemente se supervisa mercurio en los efluentes gaseosos y la velocidad de aplicación de adsorbente se ajusta dependiendo del valor del nivel de mercurio medido. El halógeno contribuye a reducir el nivel de emisiones de mercurio, mientras que el aluminosilicato contribuye a hacer que el mercurio capturado en la ceniza no lixivie.

En una realización relacionada, un método para reducir el lixiviado del mercurio y/u otros metales pesados de la ceniza producida de la combustión de carbón u otro combustible en un sistema de quema de carbón en un

- incinerador implica introducir adsorbentes que contienen sílice y alúmina en el incinerador o sistema de quema de carbón durante la combustión, midiendo el lixiviado de mercurio y/u otros metales pesados de la ceniza resultante y ajustando el nivel de sílice y alúmina añadidas según el lixiviado medido de metales pesados. Si el lixiviado es mayor que el deseado, la tasa de aplicación del adsorbente puede aumentarse para llevar al lixiviado de vuelta al intervalo deseado. En una realización preferida, el adsorbente contiene además un compuesto de halógeno (por ejemplo bromo) para potenciar la captura de mercurio en la ceniza. Ventajosamente, el adsorbente que contiene sílice y alúmina se añade en una composición en polvo que contiene <1% Na₂O y <1% K₂O para reducir o eliminar el ensuciamiento.
- En una realización se proporciona un método para reducir la cantidad de mercurio oxidado en los efluentes gaseosos que se generan por combustión del combustible carbonoso que contiene mercurio, tal como carbón, mientras que al mismo tiempo se produce un producto de ceniza cementoso. El método comprende quemar el combustible en presencia de un adsorbente en polvo alcalino en donde el adsorbente en polvo comprende calcio, sílice y alúmina. El polvo alcalino se añade a la pre-combustión del carbón, se inyecta en el horno durante la combustión, se aplica a los efluentes gaseosos aguas abajo del horno (preferiblemente donde la temperatura es de 816°C (1500°F) o mayor), o en cualquier combinación. Los polvos son alcalinos, caracterizados por un pH por encima de 7 cuando se combinan con agua, preferiblemente por encima de 8 y preferiblemente por encima de 9. Ventajosamente, el adsorbente contiene menos de 1% de cada uno, menos de 0,5% de cada uno o menos de 0,1% de cada uno en peso de álcalis tales como Na₂O y K₂O. En diversas realizaciones, el adsorbente contiene además hierro y magnesio. En diversas realizaciones, el contenido de aluminio del adsorbente es mayor que el contenido de alúmina del cemento portland, preferiblemente por encima de aproximadamente 5% o por encima de aproximadamente 7% de alúmina.
- Para supervisar las emisiones mientras el combustible se está quemando, se mide un nivel de mercurio (oxidado, elemental o ambos) en los efluentes gaseosos aguas abajo del horno. El nivel de mercurio medido se compara con un nivel diana y, si el nivel medido está por encima del nivel diana, aumenta la cantidad de adsorbente en polvo añadido respecto a la cantidad de combustible que se quema. Alternativamente, si el nivel medido está en o por debajo del nivel diana, la tasa de adición de adsorbente puede disminuir o mantenerse sin cambios.
- En otra realización, la composición en polvo es una composición de adsorbente alcalino que contiene un componente de calcio alcalino así como niveles significativos de sílice y alúmina. En una realización no limitante, la composición en polvo comprende de 2 a 50% de un material de aluminosilicato y de 50 a 98% en peso de un polvo alcalino que comprende calcio. En una realización preferida, el polvo alcalino comprende uno o más de cal, óxido de calcio, cemento portland, polvo del horno de cemento, polvo del horno de cal y cal de remolacha azucarera, mientras que el material de aluminosilicato contiene uno o más seleccionados del grupo que consiste en montmorillonita cálcica, montmorillonita sódica y caolín. El adsorbente en polvo comprende CKD y otro material para satisfacer la especificación de bajo contenido de álcali y/o la especificación de bajo contenido de cloro.
- La composición en polvo se añade al carbón a una tasa de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso, basado en la cantidad de carbón que se va a tratar con los adsorbentes para un proceso discontinuo, o la tasa de carbón que se consume por combustión para un proceso continuo. En las realizaciones, la tasa es de 0,1-5%, 0,1-2%, 0,1-1,5%, 0,1-1%, de 1 a 8% en peso, de 2 a 8% en peso, de 4 a 8% en peso, de 4 a 6% en peso o aproximadamente 6% en peso. En ciertas realizaciones, la composición en polvo se inyecta a la bola de fuego o al horno durante la combustión y/o se aplica al carbón en condiciones ambiente, antes de su combustión. La temperatura en el punto de inyección preferiblemente es al menos aproximadamente 538°C (1000°F) o mayor. Para algunos combustibles de bajo poder calorífico, esto corresponde a la inyección en o cerca de la bola de fuego.
- En una realización adicional, un método para reducir el mercurio y/o azufre emitidos al medio ambiente durante la combustión de carbón en un sistema de quema de carbón comprende añadir componentes adsorbentes que comprenden bromo, calcio, sílice y alúmina al sistema de quema de carbón y combustionar el carbón en presencia de los componentes adsorbentes para producir gases de combustión y ceniza volante. Se mide la cantidad de mercurio en los gases de combustión y se ajusta el nivel de componentes que contienen bromo añadido al sistema dependiendo del valor medido de mercurio en los gases de combustión.
- En diversas realizaciones, los cuatro componentes (calcio, sílice, alúmina y bromo) se añaden juntos o por separado a la pre-combustión de carbón, al horno y/o a los efluentes gaseosos a una temperatura adecuada como se describe en la presente memoria. Los adsorbentes que contienen los componentes preferiblemente contienen un máximo de 1% en peso de Na₂O y un máximo de 1% en peso de K₂O. Preferiblemente, el bromo está presente a un nivel efectivo para captura, en la ceniza, de al menos 20%, al menos 40%, al menos 80% o al menos 90% del mercurio en el carbón, y la sílice y alúmina están presentes a niveles efectivos para producir ceniza volante con un valor de lixiviado de menos de 0,2 ppm (200 ppb) con respecto al mercurio, preferiblemente menos de 100 ppb de Hg, menos de 50 ppb y más preferiblemente menos de 2 ppb con respecto al mercurio. Un nivel de 2 ppb representa el menor límite detectable actual del ensayo TCLP para lixiviado de mercurio.
- En ciertas realizaciones, los métodos proporcionan ceniza de carbón y/o ceniza volante que contienen mercurio a un nivel correspondiente al de la captura en la ceniza de al menos 40% o de al menos 90% del mercurio originalmente

en el carbón antes de la combustión. En algunas realizaciones, el nivel de mercurio es mayor que en las cenizas volantes conocidas debido a la captura de mercurio en la ceniza en lugar de liberar el mercurio a la atmósfera. La ceniza volante producida por el proceso contiene hasta 200 ppm de mercurio o más; en algunas realizaciones el contenido de mercurio de la ceniza volante está por encima de 250 ppm. Puesto que el volumen de ceniza normalmente aumenta por el uso de adsorbentes (en realizaciones típicas, el volumen de ceniza aproximadamente se dobla), el aumento de los niveles medidos de mercurio representa una captura significativa en la ceniza de mercurio que, sin los adsorbentes, tendría que liberarse al medio ambiente. El contenido de la ceniza volante de mercurio y otros metales pesados tales como plomo, cromo, arsénico y cadmio generalmente es mayor que en la ceniza volante producida a partir de la quema de carbón sin los adsorbentes o componentes adsorbentes añadidos.

Preferiblemente, el mercurio en la ceniza de carbón no se lixivia en tanto que presenta una concentración de mercurio en el extracto de menos de 0,2 ppm cuando se ensaya usando el Procedimiento de Lixiviado Característico de Toxicidad (TCLP), Método de ensayo 1311 en "Métodos de Ensayo para Evaluar Residuos Sólidos, Métodos Físicos/Químicos", Publicación EPA SW – 846 – Tercera Edición, que se incorpora por referencia en 40 CFR §260.11. Normalmente se observa que la ceniza volante de la quema de carbón con los adsorbentes descritos en la presente memoria tiene menos mercurio lixiviable que la ceniza producida de la quema de carbón con el adsorbente, incluso aunque el contenido de mercurio total en la ceniza producida a partir del carbón tratado con adsorbente sea mayor en tanto como un factor de 2 o más sobre el nivel de la ceniza producida por la quema sin los adsorbentes. Para ilustración, una ceniza típica de la quema de un carbón PRB contiene aproximadamente 100-125 ppm de mercurio; en diversas realizaciones, la ceniza producida por la quema de carbón PRB con aproximadamente un 6% en peso de los adsorbentes descritos en la presente memoria tiene aproximadamente 200-250 ppm de mercurio o más.

En otra realización se proporciona un producto de cemento hidráulico que contiene cemento portland y de 0,1% a aproximadamente 99% en peso, basado en el peso total del producto de cemento, de una ceniza de carbón o ceniza volante descrita anteriormente.

En otra realización, se proporciona un producto puzolánico que comprende una puzolana y de 0,01% a aproximadamente 99% en peso, basado en el peso total del producto puzolánico de la ceniza descrita anteriormente.

Se proporciona también una mezcla cementosa que contiene el producto de cemento hidráulico.

Se proporciona además un producto mixto listo para su uso de hormigón que contiene árido y el producto de cemento hidráulico.

En otra realización, una mezcla cementosa que contiene la ceniza de carbón descrita en la presente memoria como el único componente cementoso; en estas realizaciones, la ceniza es una sustitución total para los cementos convencionales tales como cemento portland. Las mezclas cementosas contienen cemento y opcionalmente árido, cargas y/u otros aditivos. Las mezclas cementosas normalmente se combinan con agua y se usan como hormigón, morteros, lechada, relleno fluido, base estabilizada y otras aplicaciones.

Por lo tanto, los métodos abarcan la quema de carbón con los adsorbentes añadidos para producir ceniza de carbón y energía para generación de calor o electricidad. La ceniza después se recupera y se usa para formular mezclas cementosas que incluyen cementos, morteros y lechadas.

En una realización preferida, las composiciones adsorbentes en polvo descritas en la presente memoria contienen uno o más polvos alcalinos que contienen calcio, junto con menores niveles de uno o más materiales de aluminosilicato. El componente halógeno, si se desea, se añade como un componente adicional del polvo alcalino o se añade por separado como parte de una composición líquida o en polvo. Ventajosamente, el uso de adsorbentes conduce a una reducción de las emisiones o liberaciones de azufre, nitrógeno, mercurio, otros metales pesados tales como plomo y arsénico y/o cloro del sistema de quema de carbón.

Las composiciones adsorbentes usadas en diversas realizaciones de la invención descrita anteriormente y en la presente memoria contienen componentes que contribuyen al calcio, sílice y/o alúmina, preferiblemente en forma de polvos alcalinos. En diversas realizaciones, las composiciones contienen también óxido de hierro. En un ejemplo no limitante, el adsorbente en polvo contiene aproximadamente 2-10% en peso de Al_2O_3 , más de 40%, por ejemplo aproximadamente 40-70% de CaO , >10% SiO_2 , aproximadamente 1-5% Fe_2O_3 y <2% de álcalis totales tales como óxido de sodio y óxido de potasio, preferiblemente menos del 1%. Los componentes que comprenden calcio, sílice y alúmina – y otros elementos si están presentes – se combinan juntos en una única composición o se añaden por separado o en cualquier combinación como componentes al sistema de quema de combustible. En realizaciones preferidas, el uso de adsorbentes conduce a reducciones en la cantidad de NO_x , SO_x y/o mercurio liberado a la atmósfera.

Ventajosamente, las composiciones adsorbentes contienen niveles adecuadamente altos de alúmina y sílice. Se cree que la presencia de alúmina y/o sílice conduce a diversas ventajas vistas desde el uso del adsorbente. Para

ilustrar, se cree que la presencia de alúmina y/o sílice y/o el equilibrio de sílice/alúmina con calcio, hierro y otros ingredientes contribuye al bajo lixiviado ácido de mercurio y/u otros metales pesados que se observa en la ceniza producida por combustión de carbón u otros combustibles que contienen mercurio en presencia de adsorbentes.

5 Como se indica, los componentes que contribuyen al calcio, sílice, y/o alúmina preferiblemente se proporcionan como polvos alcalinos. Sin desear quedar limitado por la teoría, se cree que la naturaleza alcalina de los componentes adsorbentes conduce, al menos en parte, a las propiedades deseables descritas anteriormente. Por ejemplo, se cree que la naturaleza alcalina de los polvos conduce a una reducción en las picaduras por azufre. Después de la neutralización, se cree que se forma una ceniza geopolimérica en presencia de los adsorbentes, acoplándose con la sílice y alúmina presente en el adsorbente para formar un cerámico de tipo matricial que reporta como una ceniza estabilizada. La ceniza estabilizada se caracteriza por un lixiviado muy bajo de mercurio y otros metales pesados. En algunas realizaciones, el lixiviado de mercurio está por debajo de los límites detectables. Sin embargo, para algunos carbones, se observa también que un alto contenido de álcali en los componentes adsorbentes tiende a contribuir a un ensuciamiento indeseable. Por consiguiente, las presentes enseñanzas describen cómo superar esta desventaja usando adsorbentes de menor alcalinidad (según se mide por el contenido de Na_2O y K_2O) y/o un menor contenido de cloro, especialmente para su uso con carbones sub-bituminosos y de lignito.

20 Las fuentes de calcio para las composiciones adsorbentes de la invención incluyen, sin que ello pretenda ser limitante, polvos de calcio tales como carbonato de calcio, piedra caliza, dolomita, óxido de calcio, hidróxido de calcio, fosfato de calcio y otras sales de calcio. Productos industriales tales como piedra caliza, cal, cal apagada similares contribuyen en mayores proporciones a tales sales de calcio. Como tal, son componentes adecuados para las composiciones adsorbentes de la invención.

25 Otras fuentes de calcio incluyen diversos productos fabricados. Tales productos están disponibles en el mercado, y algunos se comercializan como productos residuales o subproductos de otros procesos industriales. En realizaciones preferidas, los productos contribuyen además a la sílice, alúmina o ambas para las composiciones de la invención. Los ejemplos no limitantes de productos industriales que contienen sílice y/o alúmina, además de calcio, incluyen cemento portland, polvo del horno de cemento, polvo del horno de cal, cal de remolacha azucarera, escorias (tal como escoria de acero, escoria de acero inoxidable, escoria de alto horno), ceniza de lodo de destintado de papel, torta de filtro del descargador del cubilote y polvo del cubilote.

35 Estos y otros materiales opcionalmente se combinan para proporcionar polvos alcalinos o mezclas de polvos alcalinos que contienen calcio y preferiblemente contienen también sílice y alúmina. Otros polvos alcalinos que contienen calcio, sílice y alúmina incluyen materiales puzolánicos, ceniza de madera, ceniza de cáscara de arroz, ceniza volante de clase C y ceniza volante de clase F. En diversas realizaciones, estos y materiales similares son componentes adecuados de las composiciones adsorbentes, especialmente si la composición resultante que los contiene como componentes cae dentro del intervalo preferido de 2 a 10% en peso de Al_2O_3 , mayor que 40% en peso de CaO , mayor que 10% en peso de SiO_2 , de aproximadamente 1 a 5% de Fe_2O_3 y menos de 2% en peso de álcali total. Se usan también mezclas de materiales. Los ejemplos no limitantes incluyen mezclas de cemento portland y cal, y mezclas que contienen polvo del horno de cemento, tal como polvo del horno de cemento y polvo del horno de cal.

45 La cal de remolacha azucarera es un material residual sólido resultante de la fabricación de azúcar a partir de remolacha azucarera. Tiene un alto contenido de calcio y también contiene diversas impurezas que precipitan en el procedimiento de formación de cal llevado a cabo con las remolachas azucareras. Es un artículo de comercio, y normalmente se vende a paisajistas, agricultores y similares como remediador de suelos.

50 El polvo del horno de cemento (CKD) generalmente se refiere a un subproducto generado dentro de un horno de cemento o un equipo de procesamiento relacionado durante la fabricación de cemento portland.

Generalmente, el CKD comprende una combinación de diferentes partículas generadas en diferentes áreas del horno, equipo de pre-tratamiento y/o sistemas de manipulación de material incluyendo, por ejemplo, polvo de clínker, polvo de material parcial a totalmente calcinado y materia prima en polvo (hidratada y deshidratada). La composición del CKD varía basándose en las materias primas y los combustibles usados, las condiciones de fabricación y procesamiento y la localización de los puntos de recogida para CKD dentro del proceso de fabricación de cemento. El CKD puede incluir polvo o materia en forma de partículas recogida de las corrientes efuentes del horno (es decir, corrientes de escapa), efluente del enfriador de clínker, efluente del pre-calcinador, dispositivos de control de contaminación del aire y similares. El CKD comercial tiene un intervalo de alcalinidad, dependiendo de su fuente. En algunas realizaciones, es posible satisfacer la baja especificación de álcali de los adsorbentes en polvo descritos en la presente memoria usando un CKD de bajo contenido de álcali. Si solo está disponible un CKD de alto contenido de álcali, puede ser necesario combinar o sustituir parte del producto de CKD de alto contenido de álcali con el material de menor contenido de álcali descrito anteriormente.

65 Aunque las composiciones de CKD variarán para diferentes hornos, el CKD normalmente tiene al menos algunas propiedades cementosas y/o puzolánicas, debido a la presencia del polvo de clínker y materiales calcinados. Las

composiciones de CKD típicas comprenden compuestos que contienen silicio, tales como silicatos incluyendo silicato tricálcico, silicato dicálcico; compuestos que contienen aluminio, tales como aluminatos incluyendo aluminato tricálcico; y compuestos que contienen hierro, tales como ferritas, incluyendo aluminoferrita tetracálcica. El CKD generalmente comprende óxido de calcio (CaO). Las composiciones de CKD ejemplares comprenden de aproximadamente 10 a aproximadamente 60% de óxido de calcio, opcionalmente de aproximadamente 25 a aproximadamente 50% y opcionalmente de aproximadamente 30 a aproximadamente 45% en peso. En algunas realizaciones, el CKD comprende una concentración de cal libre (disponible para una reacción de hidratación con agua) de aproximadamente 1 a aproximadamente 10%, opcionalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5% y en algunas realizaciones de aproximadamente 3 a aproximadamente 5%. Además, en ciertas realizaciones, el CKD comprende compuestos que contienen metales alcalinos, metales alcalinotérreos y azufre, entre otros.

Otras fuentes ejemplares de polvos alcalinos que comprenden calcio y que preferiblemente comprenden además sílice y alúmina incluyen diversos subproductos relacionados con el cemento (además del cemento portland y el CKD descritos anteriormente). Los productos de cemento combinados son un ejemplo adecuado de tal fuente. Estos productos de cemento combinado típicamente contienen mezclas de cemento portland y/o su clínker combinado con escoria(s) y/o puzolana(s) (por ejemplo, ceniza volante, sílice pirógena, esquisto quemado). Las puzolanas normalmente son materiales silíceos que no son cementosos por sí mismos, pero que desarrollan propiedades de cemento hidráulico cuando reaccionan con cal libre (libre de CaO) y agua. Otras fuentes son cemento de mampostería y/o cal hidráulica, que incluyen mezclas de cemento portland y/o su clínker con cal o piedra caliza. Otras fuentes adecuadas son cementos aluminosos que son cementos hidráulicos fabricados quemando una mezcla de piedra caliza y bauxita (un material heterogéneo de origen natural que comprende uno o más minerales de hidróxido de aluminio, más varias mezclas de sílice, óxido de hierro, titanía, silicatos de aluminio y otras impurezas en cantidades minoritarias o traza). Otro ejemplo más es un cemento puzolánico que es un cemento combinado que contiene una concentración sustancial de puzolanas. Normalmente, el cemento de puzolana comprende óxido de calcio pero está sustancialmente exento de cemento portland. Los ejemplos comunes de puzolanas ampliamente empleadas incluyen puzolanas naturales (tal como ciertas cenizas volcánicas o tobas ciertas tierras diatomeas, arcillas calcinadas y esquistos) y puzolanas sintéticas (tal como sílice pirógena y ceniza volante).

El polvo del horno de cal (LKD) es un subproducto de la fabricación de cal. El LKD es polvo o materia en forma de partícula recogido de un horno de cal o equipo de procesamiento asociado. La cal fabricada puede clasificarse como cal de alto contenido de calcio o cal dolomítica, y el LKD varía basándose en el proceso mediante el que se forma. La cal a menudo se produce por una reacción de calcinación realizada calentando materia prima calcítica, tal como carbonato de calcio (CaCO_3), para formar cal libre CaO y dióxido de carbono (CO_2). La cal de alto contenido de calcio tiene una alta concentración de óxido de calcio y típicamente algunas impurezas incluyendo compuestos que contienen aluminio y que contienen hierro. La cal de alto contenido de calcio típicamente se forma a partir de un carbonato de calcio de alta pureza (aproximadamente 95% de pureza o mayor). El contenido de óxido de calcio típico en un producto LKD derivado del procesamiento de cal de alto contenido de calcio es mayor que o igual a aproximadamente 75% en peso, opcionalmente mayor que o igual a aproximadamente 85% en peso y en algunos casos mayor que o igual a aproximadamente 90% en peso. En alguna fabricación de cal, la dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) se descompone por calentamiento para generar principalmente óxido de calcio (CaO) y óxido de magnesio (MgO), formando de esta manera lo que se conoce como cal dolomítica. En el LKD generado por el procesamiento de la cal dolomítica, el óxido de calcio puede estar presente a más de o igual a aproximadamente 45% en peso, opcionalmente más de aproximadamente 50% en peso y en ciertas realizaciones más de aproximadamente 55% en peso. Aunque el LKD varía basándose en el tipo de procesamiento de cal empleado, generalmente tiene una concentración relativamente alta de cal libre. Las cantidades típicas de cal libre en el LKD son de aproximadamente 10 a aproximadamente 50%, opcionalmente de aproximadamente 20 a aproximadamente 40%, dependiendo de la concentración relativa del óxido de calcio presente en el producto de cal generado.

Las escorias generalmente son compuestos de subproducto generados por la fabricación y procesamiento de metales. El término "escoria" abarca una amplia diversidad de compuestos de subproducto, que típicamente comprende una gran parte de los subproductos no metálicos de fabricación y procesamiento de metal ferroso y/o acero. Generalmente, las escorias se consideran una mezcla de diversos óxidos metálicos, sin embargo a menudo contienen sulfuros metálicos y átomos metálicos en una forma elemental.

Diversos ejemplos de subproductos de escoria útiles para ciertas realizaciones de la invención incluyen escorias ferrosas tales como aquellas generadas en los altos hornos (conocidos también como cubilotes), incluyendo, a modo de ejemplo, escoria de alto horno enfriada con aire (ACBFS), escoria de alto horno expandida o espumada, escoria de alto horno peletizada, escoria de alto horno granulada (GBFS) y similares. Las escorias de acero pueden producirse a partir de hornos de fabricación de acero con oxígeno básico (BOS/BOF) u hornos de arco eléctrico (EAF). Muchas escorias se reconocen por tener propiedades cementosas y/o puzolánicas y, sin embargo, la extensión a la cual las escorias tienen estas propiedades depende de su composición respectiva y el proceso a partir del cual se derivan, como reconocerá el experto en la materia. Las escorias ejemplares comprenden compuestos que contienen calcio, compuestos que contienen silicio, compuestos que contienen aluminio, compuestos que contienen magnesio, compuestos que contienen hierro, compuestos que contienen manganeso y/o compuestos que contienen azufre. En ciertas realizaciones, la escoria comprende óxido de calcio de aproximadamente 25 a aproximadamente 60%, opcionalmente de aproximadamente 30 a aproximadamente 50% y opcionalmente de

aproximadamente 30 a aproximadamente 45% en peso. Un ejemplo de una escoria adecuada generalmente tiene propiedades cementosas es la escoria de alto horno granulada molida (GGBFS).

Como se ha descrito anteriormente, otros ejemplos adecuados incluyen escoria de polvo de alto horno (cubilote) recogida de los dispositivos de control de la contaminación del aire fijados a los altos hornos, tal como una torta de filtro del descargador del cubilote. Otra fuente de subproducto industrial adecuada es la ceniza de lodo del destintado de papel. Como reconocerán los expertos en la materia, hay muchos subproductos fabricados/de procesos industriales diferentes que son factibles como fuente de calcio para los polvos alcalinos que forman las composiciones adsorbentes de la invención. Muchos de estos subproductos bien conocidos comprenden alúmina y/o sílice, también. Algunos de ellos, tales como polvo del horno de cal, contienen cantidades mayoritarias de CaO y cantidades relativamente pequeñas de sílice y alúmina. Las combinaciones de cualquiera de los productos fabricados ejemplares y/o subproductos industriales se contemplan también para su uso como los polvos alcalino de ciertas realizaciones de la invención.

En diversas realizaciones, los niveles de tratamiento deseados de sílice y/o alúmina están por encima de aquellos proporcionados añadiendo materiales tales como cemento portland, polvo del horno de cemento, polvo del horno de cal y/o cal de remolacha azucarera. Por consiguiente, es posible complementar tales materiales con materiales de aluminosilicato tales como, sin que ello pretenda ser limitante, arcillas (por ejemplo, montmorillonita, caolines y similares) donde sea necesario proporcionar nieves preferidos de sílice y alúmina. En diversas realizaciones, los materiales de aluminosilicato complementarios constituyen hasta al menos aproximadamente 2% y preferiblemente al menos aproximadamente 5% en peso de los diversos componentes adsorbentes añadidos al sistema de quema de carbón. En general, no hay límite superior desde un punto de vista técnico, siempre y cuando se mantengan niveles adecuados de calcio. Sin embargo, desde el punto de vista del coste, normalmente es deseable limitar la proporción de materiales de aluminosilicato más caros. De esta manera, los componentes adsorbentes preferiblemente comprenden de aproximadamente 2 a 50%, preferiblemente de 2 a 20% y más preferiblemente de aproximadamente 2 a 10% en peso de material de aluminosilicato, tal como las arcillas ejemplares. Un ejemplo no limitante de un adsorbente es de aproximadamente 93% en peso de una combinación de CKD y LKD (por ejemplo, una combinación o mezcla 50:50) y aproximadamente 7% en peso de una arcilla de aluminosilicato.

En diversas realizaciones, una composición adsorbente de polvo alcalino contiene uno o más polvos que contienen calcio tal como cemento portland, polvo del horno de cemento, polvo del horno de cal, diversas escorias y cal de remolacha azucarera, junto con una arcilla de aluminosilicato tal como, sin que ello pretenda ser limitante, montmorillonita o caolín. La composición adsorbente preferiblemente contiene suficiente SiO_2 y Al_2O_3 para formar una mezcla de tipo refractaria con el sulfato de calcio producido por la combustión del carbón que contiene azufre en presencia del componente adsorbente CaO tal que el sulfato de calcio es manipulado por el sistema de control de partículas; y formar una mezcla refractaria con mercurio y otros metales pesados de modo que el mercurio y otros metales pesados no se lixivien de la ceniza en condiciones ácidas. En realizaciones preferidas, el adsorbente en polvo que contiene calcio contiene, en peso, un mínimo del 10% de sílice y 2-10% de alúmina. Preferiblemente, el nivel de alúmina es mayor que el encontrado en el cemento portland, es decir, mayor que aproximadamente 5% en peso, preferiblemente mayor que aproximadamente 6% en peso basado en Al_2O_3 .

En diversas realizaciones, los componentes adsorbentes de la composición adsorbente en polvo alcalina trabajan junto con un compuesto o compuestos de halógeno añadido opcional (tal como bromo) para capturar el cloro así como el mercurio, plomo, arsénico y otros metales pesados en la ceniza, hacer que los metales pesados no se lixivien en condiciones ácidas y mejorar la naturaleza cementosa de la ceniza producida. Como resultado, las emisiones de elementos dañinos se mitigan, reducen o eliminan, y se produce un material cementoso valioso como un subproducto de la quema de carbón.

Los materiales de aluminosilicato adecuados incluyen una amplia diversidad de minerales y materiales inorgánicos. Por ejemplo, un número de minerales, materiales naturales y materiales sintéticos contienen silicio y aluminio asociados con un entorno oxi junto con otros cationes tales como, sin que ello pretenda ser limitante, Na, K, Be, Mg, Ca, Zr, V, Zn, Fe, Mn y/u otros aniones, tales como hidróxido, sulfato, cloruro, carbonato junto con aguas de hidratación opcionales. Tales materiales naturales y sintéticos se denominan en la presente memoria como materiales de aluminosilicato y se ejemplifican de un modo no limitante por las arcillas indicadas anteriormente.

En materiales de aluminosilicato, el silicio tiende a estar presente como tetraedro, mientras que la alúmina está presente como tetraedro, octaedro o una combinación de ambos. Las cadenas o redes de aluminosilicato se acumulan en tales materiales por la compartición de 1, 2 o 3 átomos de oxígeno entre el silicio y los tetraedros u octaedros de aluminio. Tales minerales tienen una diversidad de nombres tales como sílice, alúmina, aluminosilicatos, geopolímero, silicatos y aluminatos. Se presentan como se presente, los compuestos que contienen aluminio y/o silicio tienden a producir sílice y alúmina tras la exposición a las altas temperaturas de la combustión en presencia de oxígeno.

En alguna realización, los materiales de aluminosilicato incluyen polimorfos de $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Por ejemplo, el siliminato contiene octaedros de sílice y alúmina dividida uniformemente entre tetraedros y octaedros. La cainita está basada en tetraedros de sílice y octaedros de alúmina. La andalusita es otro polimorfo de $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

En otras realizaciones, los silicatos de cadena contribuyen al silicio (como sílice) y/o aluminio (como alúmina) de las composiciones de la invención. Los silicatos de cadena incluyen, sin que ello pretenda ser limitante, piroxeno y silicatos piroxenoides fabricados a partir de infinitas cadenas de tetraedros de SiO_4 unidos por compartición de átomos de oxígeno.

Otros materiales de aluminosilicato adecuados incluyen materiales laminares tales como, sin que ello pretenda ser limitante, micas, arcillas, crisotilos (tales como amianto), talco, esteatita, pirofilita y caolinita. Tales materiales se caracterizan por tener estructuras laminares en donde la sílice y octaedros y tetraedros de alúmina comparten dos átomos de oxígeno. Los aluminosilicatos estratificados incluyen arcillas tales como cloritas, glauconita, illita, paligorskita, pirofilita, sauconita, vermiculita, caolinita, montmorillonita de calcio, montmorillonita de sodio y bentonita. Otros ejemplos incluyen micas y talco.

Los materiales de aluminosilicato adecuados incluyen también zeolitas sintéticas y naturales tales como, sin que ello pretenda ser limitante, de los grupos analcima, sodalita, chabazita, natrolita, filipsita y mordenita. Otros minerales de zeolita incluyen heulandita, brewsterita, epistilbita, estilbita, yagawaralita, laumontita, ferrierita, paulingita y clinoptilolita. Las zeolitas son minerales o materiales sintéticos caracterizados por una estructura tetraédrica de aluminosilicato, con "grandes cationes" de iones intercambiables (tales como Na, K, Ca, Ba y Sr) y moléculas de agua mantenidas de forma suelta.

En otras realizaciones, se usan silicatos, aluminatos y aluminosilicatos estructurales o 3D. Los aluminosilicatos estructurales se caracterizan por una estructura donde se usan tetraedros de SiO_4 , tetraedros de AlO_4 y/u octaedros de AlO_6 en las tres dimensiones. Los ejemplos no limitantes de silicatos estructurales que contienen tanto sílice como alúmina incluyen feldespatos tales como albita, anortita, andesina, bytownita, labradorita, microclina, sanidina y ortoclasa.

En un aspecto, las composiciones de polvo adsorbente se caracterizan por que contienen una cantidad principal de calcio, preferiblemente mayor que 20% o mayor que 40% en peso basado en el óxido de calcio y que, además, contienen niveles de sílice y/o alúmina mayores que los encontrados en productos comerciales tales como cemento portland. En realizaciones preferidas, las composiciones adsorbentes comprenden más de 5% en peso de alúmina, preferiblemente más de 6% en peso de alúmina, preferiblemente más de 7% en peso de alúmina y preferiblemente más de 8% en peso de alúmina.

El carbón u otro combustible se tratan con componentes adsorbentes a tasas eficaces para controlar la cantidad de nitrógeno, azufre y/o mercurio liberado a la atmósfera tras la combustión. En diversas realizaciones, los niveles de tratamiento total de los componentes adsorbentes varía de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 20% en peso, basado en el peso del carbón que se está tratando o la tasa de carbón que se consume por combustión, cuando el adsorbente es un adsorbente en polvo que contiene calcio, sílice y alúmina. Cuando los componentes adsorbentes se combinan en una única composición, los niveles de tratamiento de componente corresponden a los niveles de tratamiento de adsorbente. De esta manera, una única composición adsorbente puede proporcionarse y dosificarse o medirse de otra manera para adición en el sistema de quema de carbón. En general, es deseable usar una cantidad mínima de adsorbente para no sobrecargar el sistema con un exceso de ceniza, mientras que aún se proporciona suficiente para tener un efecto deseado sobre las emisiones de azufre y/o mercurio. Por consiguiente, en diversas realizaciones, el nivel de tratamiento del adsorbente varía de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso, en algunas realizaciones de aproximadamente 1 o 2% en peso a aproximadamente 10% en peso. Para muchos carbones, se ha encontrado que es aceptable una tasa de adición del 6% en peso del adsorbente en polvo.

Las composiciones adsorbentes que comprenden un compuesto de halógeno contienen uno o más compuestos orgánicos o inorgánicos que contienen un halógeno. Los halógenos incluyen cloro, bromo y yodo. Los halógenos preferidos son bromo y yodo. Los compuestos de halógeno son fuentes de halógeno especialmente de bromo y yodo. Para el bromo, las fuentes de halógeno incluyen diversas sales inorgánicas de bromo incluyendo bromuros, bromatos e hipobromitos. En diversas realizaciones, los compuestos de bromo orgánicos son menos preferidos debido a su coste o disponibilidad. Sin embargo, las fuentes orgánicas de bromo que contienen un nivel adecuadamente alto de bromo se consideran dentro del alcance de la invención. Los ejemplos no limitantes de compuestos de bromo orgánicos incluyen bromuro de metileno, bromuro de etilo, bromoformo y tetrabromuro de carbono. Las fuentes inorgánicas no limitantes de yodo incluyen hipoyoditos, yodatos y yoduros, siendo los yoduros los preferidos. Pueden usarse también compuestos de yodo orgánicos.

Cuando el compuesto de halógeno es un sustituyente inorgánico, es preferiblemente una sal que contiene bromo o yodo de un elemento alcalinotérreo. Los elementos alcalinotérreos ejemplares incluyen berilio, magnesio y calcio. De los compuestos de halógeno, son particularmente preferidos los bromuros y yoduros de metales alcalinotérreos tales como calcio. Los compuestos de bromo y yodo de metal alcalino tales como bromuros y yoduros son eficaces en la reducción de las emisiones de mercurio. Pero, en algunas realizaciones, son menos preferidos puesto que tienden a provocar la corrosión en los tubos de la caldera y otras superficies de acero y/o contribuyen a la degradación del tubo y/o la degradación del ladrillo refractario. En diversas realizaciones, se ha encontrado deseable evitar sales de potasio de los halógenos para evitar problemas en el horno.

En diversas realizaciones, se ha encontrado que el uso de sales alcalinotérreas, tales como de calcio, tiende a evitar tales problemas con el sodio y/o el potasio. Por lo tanto, en diversas realizaciones, los adsorbentes añadidos al sistema de quema de carbón no contienen esencialmente nada de compuestos de bromo o yodo que contienen metal alcalino, más específicamente esencialmente nada de compuestos de bromo o yodo que contienen sodio que contiene potasio.

En diversas realizaciones, las composiciones adsorbentes que contienen halógeno se proporcionan en forma de un líquido o de una composición sólida. En diversas realizaciones, la composición que contiene halógeno se aplica al carbón antes de la combustión, se añade al horno durante la combustión y/o se aplica a los efluentes gaseosos aguas abajo del horno. Cuando la composición de halógeno es un sólido, puede contener además los componentes de calcio, sílice y alúmina descritos en la presente memoria como el adsorbente en polvo. Alternativamente, se aplica una composición de halógeno sólido sobre el carbón y/o en cualquier otra parte en el sistema de combustión por separado de los componentes adsorbentes que comprenden calcio, sílice y alúmina. Cuando se trata de una composición líquida, esta generalmente se aplica por separado.

En diversas realizaciones, el adsorbente de mercurio líquido comprende una disolución que contiene de 5 a 60% en peso de una sal que contiene bromo o yodo soluble. Los ejemplos no limitantes de sales de bromo o yodo preferidas incluyen bromuro de calcio y yoduro de calcio. En diversas realizaciones, los adsorbentes líquidos contienen 5-60% en peso de bromuro de calcio y/o yoduro de calcio. Por eficiencia de adición al carbón antes de la combustión, en diversas realizaciones se prefiere añadir adsorbentes de mercurio que tienen un nivel de compuesto de bromo o yodo tan alto como sea posible. En una realización no limitante, el adsorbente líquido contiene un 50% o más en peso del compuesto de halógeno, tal como bromuro de calcio o yoduro de calcio.

En diversas realizaciones, las composiciones adsorbentes que contienen un compuesto de halógeno contienen además un compuesto de nitrato, un compuesto de nitrito o una combinación de compuestos de nitrato y nitrito. Los compuestos de nitrato y nitrito preferidos incluyen aquellos de magnesio y calcio, preferiblemente calcio.

Para ilustración adicional, una realización implica la adición de un adsorbente de mercurio líquido directamente al carbón en bruto o machacado antes de la combustión. Por ejemplo, el adsorbente de mercurio se añade al carbón en los alimentadores de carbón. La adición de adsorbente de mercurio líquido varía de 0,01 a 5%. En diversas realizaciones, el tratamiento es al menos 5%, menos de 4%, menos de 3% o menos de 2%, menos de 1%, menos de 0,5% y menos de 0,2%, donde todos los porcentajes están basados en la cantidad de carbón que se va a tratar o en la tasa de consumo de carbón por combustión. Son posibles niveles de tratamiento más altos, pero tienden a convertirse en material residual, por lo que no se consigue un beneficio adicional. Los niveles de tratamiento preferidos son de 0,025 a 2,5% en peso en una base en húmedo. La cantidad de sal de bromuro o yoduro sólida añadida como el adsorbente líquido por supuesto se reduce por su fracción en peso en el adsorbente. En una realización ilustrativa, la adición de compuesto de bromo o yodo está a un bajo nivel, tal como de 0,01% a 1% en peso basado en el sólido. Cuando se usa una disolución en peso del 50%, el adsorbente se añade después a una tasa de 0,02% a 2% para conseguir los bajos niveles de adición. Por ejemplo, en una realización preferida, el carbón se trata mediante un adsorbente líquido a una tasa de 0,02 a 1%, preferiblemente de 0,02 a 0,5%, calculada suponiendo que el bromuro de calcio es aproximadamente un 50% en peso del adsorbente. En una realización típica, se añade aproximadamente 1%, 0,5% o 0,25% del adsorbente líquido que contiene 50% de bromuro de calcio sobre el carbón antes de la combustión, estando basado el porcentaje en el peso del carbón. En una realización preferida, el tratamiento inicial se inicia a bajos niveles (tal como de 0,01% a 0,1%) y aumenta gradualmente hasta que se consigue un nivel deseado (bajo) de emisiones de mercurio, basándose en la supervisión de las emisiones. Se usan niveles de tratamiento similares de halógeno cuando el halógeno se añade como un sólido o en composiciones multicomponente con otros componentes, tales como calcio, sílice, alúmina, óxido de hierro y similares.

Cuando se usa, el adsorbente líquido se pulveriza, se añade por goteo, o se suministra de otra manera sobre el carbón o en cualquier otra parte en el sistema de quema de carbón. En diversas realizaciones, la adición se realiza al carbón u otro combustible en condiciones ambiente antes de la introducción de la composición de combustible/adsorbente en el horno. Por ejemplo, el adsorbente se añade sobre carbón en polvo antes de su inyección en el horno. Alternativamente o adicionalmente, el adsorbente líquido se añade al horno durante la combustión y/o a los efluentes gaseosos aguas abajo del horno. La adición de la composición adsorbente de mercurio que contiene halógeno a menudo va acompañada de una caída en los niveles de mercurio medidos en los efluentes gaseosos al cabo de un minuto o unos pocos minutos; en diversas realizaciones, la reducción del mercurio es además de una reducción conseguida mediante el uso de un adsorbente en polvo alcalino basado en calcio, sílice y alúmina.

En otra realización, implica la adición de un componente de halógeno (ilustrativamente una disolución de bromuro de calcio) directamente al horno durante la combustión. En otra realización, la invención proporciona una adición de una disolución de bromuro de calcio, tal como se ha analizado anteriormente, en la corriente gaseosa aguas abajo del horno, en una zona caracterizada por una temperatura en el intervalo de 1482°C (2700°F) a 816°C (1500°F), preferiblemente de 1204°C (2200°F) a 816°C (1500°F). En diversas realizaciones, los niveles de tratamiento de

compuestos de bromo, tales como bromuro de calcio, se dividen entre adición co-, pre- y post-combustión en cualquier proporción.

En una realización, los diversos componentes adsorbentes se añaden sobre el carbón antes de su combustión para formar el denominado carbón refinado. El carbón sobre el cual se aplican los adsorbentes preferiblemente es carbón en forma de partículas y, opcionalmente, se pulveriza o hace polvo según procedimientos convencionales. En un ejemplo no limitante, el carbón se pulveriza de modo que el 75% en peso de las partículas pasa a través de un tamiz de 75 µm (malla 200) (un tamiz de malla 200 tiene diámetros de orificio de 75 µm). En diversas realizaciones, los componentes adsorbentes se añaden sobre el carbón como un sólido o como una combinación de un líquido y un sólido. Generalmente, las composiciones adsorbentes sólidas están en forma de un polvo. Si se añade un adsorbente como un líquido (ilustrativamente como una disolución de una o más sales de bromo o yodo en agua), en una realización el carbón permanece húmedo cuando se alimenta al quemador. En diversas realizaciones, se añade una composición adsorbente sobre el carbón continuamente en la instalación de quema de carbón por pulverización o mezclado sobre el carbón mientras que este se encuentra en un transportador, extrusora de tornillo u otro aparato de alimentación. Además o alternativamente, una composición adsorbente se mezcla por separado con el carbón en la instalación de quema de carbón o en el productor de carbón. En una realización preferida, la composición adsorbente se añade como un líquido o un polvo al carbón según este se alimenta al quemador. Por ejemplo, en una realización comercial preferida, el adsorbente se aplica a los pulverizadores que pulverizan el carbón antes de la inyección. Si se desea, la velocidad de adición de la composición adsorbente se varía para conseguir un nivel deseado de emisiones de mercurio. En una realización, se supervisa el nivel de mercurio en los efluentes gaseosos y el nivel de adición de adsorbente se ajusta al alza o a la baja, según se requiera, para mantener el nivel de mercurio deseado.

En realizaciones preferidas, se supervisa el nitrógeno, el mercurio y el azufre usando métodos convencionales de la industria, tales como aquellos publicados por la Sociedad Americana para Ensayos y Materiales (ASTM) o las normas internacionales publicadas por la Organización Internacional de Normalización (ISO). Se dispone un aparato que comprende un instrumento analítico preferiblemente en la trayectoria convectiva aguas abajo de los puntos de adición de los adsorbentes de mercurio y azufre. En una realización preferida, se dispone un monitor de mercurio en el lado limpio del sistema de control de partículas. Alternativa o adicionalmente, los efluentes gaseosos se muestran en localizaciones apropiadas en la trayectoria convectiva sin necesidad de instalar un instrumento o dispositivo de monitorización. En diversas realizaciones, se usa un nivel medido de mercurio o azufre para proporcionar señales de retroalimentación a las bombas, solenoides, pulverizadores y otros dispositivos que son accionados o controlados para ajustar la tasa de adición de una composición adsorbente en el sistema de quema de carbón. Alternativamente o adicionalmente, la tasa de adición de adsorbente la puede ajustar un operario humano basándose en los niveles observados de mercurio y/o azufre.

En diversas realizaciones, la ceniza producida por la quema de carbón en presencia de los adsorbentes descritos en la presente memoria es cementosa en tanto que se fragua y desarrolla resistencia cuando se combina con agua. La ceniza tiende a ser de auto-fraguado debido a su nivel relativamente alto de calcio. La ceniza se sirve en solitario o en combinación con el cemento portland como un cemento hidráulico adecuado para formulación en una diversidad de mezclas cementosas tales como morteros, hormigones y lechadas.

La naturaleza cementosa de la ceniza producida como se describe en la presente memoria se demuestra, por ejemplo, por consideración del índice de actividad de resistencia de la ceniza o, más exactamente, de una mezcla cementosa que contiene la ceniza. Como se describe en ASTM C311-05, la medición del índice de actividad de resistencia se realiza por comparación del comportamiento de curado y el desarrollo de propiedades de un hormigón de cemento portland 100% y un hormigón de ensayo en donde 20% del cemento portland se reemplaza por un peso igual de un cemento de ensayo. En el ensayo convencional, la resistencia se compara a los 7 días y a los 28 días. Se considera una calificación de "pasa" cuando la resistencia del hormigón de ensayo es del 75% de la resistencia del cemento portland o mayor. En diversas realizaciones, las cenizas de la invención presentan una actividad de resistencia de 100% a 150% en el ensayo ASTM, indicando una calificación fuerte de "pasa". Se observan valores altos similares cuando los ensayos se ejecutan en mezclas de ensayo con otras combinaciones distintas de 80:20 de cemento portland a ceniza. En diversas realizaciones, se consigue un índice de actividad de resistencia del 100% a 150% con combinaciones de 85:15 a 50:50, donde el primer número de la razón es el cemento portland y el segundo número de la razón es la ceniza preparada según la invención. En realizaciones particulares, el desarrollo de resistencia de una mezcla cementosa de ensayo toda de ceniza (es decir, una donde la ceniza representa el 100% del cemento en la mezcla de ensayo), es mayor que 50% que el control de una toda de cemento portland, y preferiblemente mayor que 75% y más preferiblemente 100% o mayor, por ejemplo 100-150%. Tales resultados demuestran la alta naturaleza cementosa de la ceniza producida por quema de carbón u otro combustible en presencia de los componentes adsorbentes descritos en la presente memoria.

Debido a que la ceniza resultante de la combustión del carbón contiene mercurio en una forma no lixiviable, está disponible para venderla en el mercado. Los usos no limitantes de la ceniza volante agotada o residual o ceniza de fondo incluyen como componente en un producto de cemento, tal como cemento portland. En diversas realizaciones, los productos de cemento contienen de aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 90% en peso de la ceniza de carbón producida quemando las composiciones según la invención. En un aspecto, la propiedad de no lixiviable

del mercurio y de otros metales pesados en la ceniza de carbón la hace adecuada para usos industriales conocidos de la ceniza de carbón.

La ceniza de carbón, especialmente la ceniza volante recogida por los sistemas de control de partículas (filtro de mangas, precipitadores electrostáticos, etc.), se usa en el hormigón de cemento portland (PCC) como un sustituto parcial o total del cemento portland. En diversas realizaciones, la ceniza se usa como una mezcla mineral o como un componente del cemento combinado. Como una mezcla, la ceniza puede ser un sustituto total o parcial para el cemento portland y puede añadirse directamente a la mezcla de hormigón listo para su uso en la planta discontinua. Alternativamente o adicionalmente, la ceniza se entremezcla con el clinker de cemento o se combina con el cemento portland para producir cementos combinados.

Las cenizas de Clase F y Clase C se definen, por ejemplo, en la Norma de Estados Unidos ASTM C 618. La Norma ASTM sirve como especificación para la ceniza volante cuando esta se usa como sustituto parcial del cemento portland. Debe observarse que la ceniza de carbón producida por los métodos descritos en la presente memoria tiende a tener un mayor contenido de calcio y un menor contenido de sílice y alúmina que la indicada en las especificaciones para la ceniza volante de Clase F y Clase C en la norma ASTM C 618. Los valores típicos para la ceniza volante de la invención es >50% en peso CaO, y menor <25% $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. En diversas realizaciones, la ceniza es de 51 a 80% en peso CaO y de aproximadamente 2 a aproximadamente 25% de sílice total, alúmina y óxido de hierro. Se observa que la ceniza volante según la invención es altamente cementosa, permitiendo las sustituciones o corte del cemento portland usado en tales materiales cementosos y materiales cementosos en un 50% o más. En diversas aplicaciones, la ceniza de carbón resultante de la quema de carbón con adsorbentes descritos en la presente memoria es suficientemente cementosa para ser una sustitución completa (100%) para el cemento portland en tales composiciones.

Para ilustración adicional, el Instituto Estadounidense del Hormigón (ACI) recomienda que la ceniza de clase F reemplace de 15 a 25% del cemento portland y la ceniza de Clase C reemplace de 20 a 35%. Se ha encontrado que la ceniza de carbón producida según los métodos descritos en la presente memoria es suficientemente cementosa para reemplazar hasta 50% del cemento portland, mientras mantiene un desarrollo de resistencia a los 28 días equivalente al desarrollado en un producto que usa 100% de cemento portland. Es decir, aunque en diversas realizaciones la ceniza no se clasifica por su composición química como ceniza de Clase C o Clase F según ASTM C 618, no obstante es útil para la formulación de productos de hormigón de alta resistencia.

La ceniza de carbón puede usarse también como un componente en la producción de un relleno fluido, que se denomina también material de baja resistencia controlada o CLSM. El CLSM se usa en auto-nivelado, auto-compactación de material de relleno en lugar de tierra compactada u otro relleno. La ceniza descrita en la presente memoria se usa en diversas realizaciones como sustituto de 100% para el cemento portland en tales materiales CLSM. Tales composiciones se formulan con agua, cemento y áridos para proporcionar una fluidez deseada y desarrollo de resistencia final. Por ejemplo, la resistencia final del relleno fluido no debería superar los 1035 kPa (150 libras por pulgada cuadrada) si se requiere movilidad del material fraguado. Si se formula para conseguir una resistencia a la rotura más alta, pueden requerirse martillos neumáticos para su retirada. Sin embargo, cuando se desea formular mezclas de relleno fluido que se van a usar en aplicaciones de mayor soporte de carga, pueden diseñarse mezclas que contienen un mayor intervalo de resistencia a la compresión tras el curado.

La ceniza de carbón producida según los métodos descritos en la presente memoria puede utilizarse también como un componente de base estabilizada y mezclas de sub-base. Desde los años 50 se han usado numerosas variaciones de las formulaciones básicas de cal/ceniza volante/árido como mezclas de base estabilizadas. Un ejemplo del uso de una base estabilizada se usa como una base de carretera estabilizada. Para ilustración, las carreteras de grava pueden reciclarse en lugar de usar ceniza según la composición. Una superficie de carretera existente se pulveriza y vuelve a depositar en su localización original. La ceniza tal cual producida por los métodos descritos en la presente memoria se dispersa sobre el material de carretera pulverizado y se mezcla con él. Después de la compactación, se pone una superficie de revestimiento de sellado sobre la carretera. La ceniza es útil en aplicaciones de este tipo porque no contiene metales pesados que lixivien por encima de los requisitos reguladores. No obstante, la ceniza producida por los métodos de la invención contiene menos mercurio lixiviable y menos cantidad de otros metales pesados lixiviables (tales como arsénico y plomo) que la ceniza de carbón producida por la quema de carbón sin los adsorbentes descritos en la presente memoria.

Por lo tanto, se proporcionan diversos métodos de eliminación de la necesidad de llevar al vertedero la ceniza de carbón de ceniza volante resultante de la combustión de carbón que contenga altos niveles de mercurio. En lugar de una evacuación costosa, el material puede comercializarse o usarse de otra manera como materia prima.

En una realización preferida, el uso de los adsorbentes da como resultado una ceniza cementosa que puede reemplazar al cemento portland en su totalidad o en parte en una diversidad de aplicaciones. Debido a la reutilización del producto cementoso, se evita al menos parte de la fabricación de cemento portland, ahorrando la energía requerida para la fabricación del cemento, y evitando la liberación de cantidades significantes de dióxido de carbono que surgirían de la fabricación del cemento. Otros ahorros en las emisiones de dióxido de carbono resultan de la necesidad reducida de cal o carbonato de calcio en los lavadores de desulfuración. Se proporcionan, en

diversas realizaciones, métodos para ahorrar energía y reducir las emisiones de gases invernadero, tales como dióxido de carbono. Se da a continuación un detalle adicional de diversas realizaciones.

Ejemplos

Ejemplo 1

Las siguientes son las especificaciones requeridas para el adsorbente en polvo y el adsorbente de haluro para su uso en la producción de Carbón Refinado usando carbón sub-bituminoso.

Adsorbente en polvo:

Constituyente	Contenido (% en masa)	Constituyente	Contenido (% en masa)
Óxido de calcio (CaO)	>40%	Óxido de potasio (K ₂ O)	<1%
Óxido de silicio (SiO ₂)	>10%	Óxido de sodio (Na ₂ O) ₁	<1%
Óxido de aluminio (Al ₂ O ₃)	2 – 10%	Óxido de azufre (SO ₃)	<7% ¹
Óxido de hierro (Fe ₂ O ₃)	1 – 5%	Cloruro (Cl)	<0,5%
Óxido de magnesio (MgO)	1 – 5%	Mercurio (Hg)	<0,1 µg/g ²

Distribución de tamaño	>80% pasa 75 µm (malla 200)	La distribución de tamaño se determinará por análisis de tamiz de hilos finos
------------------------	-----------------------------	---

- Además del límite severo de 7% de SO₃, la razón entre CaO y SO₃ no debería caer por debajo de 6:1 y preferiblemente debería permanecer mayor que 8:1. Esto asegura suficiente CaO para absorber el azufre añadido.
- Como una cuestión práctica, el contenido de Hg del adsorbente en polvo debería mantenerse menor que o igual al del carbón que se va a tratar.

Son métodos de ensayo aceptables para el Análisis de Óxido:

ASTM D3682 Métodos de Ensayo Normalizados para Elementos Principales y Minoritarios en Residuos de Combustión de Procesos de Utilización de Carbón

ASTM C114 Métodos de Ensayos Normalizados para Análisis Químico de Cemento Hidráulico

Métodos de ensayo aceptables para el contenido de Mercurio:

ASTM D6414 Método de Ensayo Normalizado para Mercurio Total en Carbón y Residuos de Combustión de Carbón por Extracción con Ácido u Oxidación en Húmedo/Absorción Automática con Vapor Frío

ASTM D6722 Método de Ensayo Normalizado para Mercurio Total en Carbón y Residuos de Combustión de Carbón por Análisis de Combustión Directa

EPA 7473 Mercurio en Residuo Sólido o Semisólido (Técnica Vapor-Frío Manual)

Adsorbente de Haluro

Constituyente	Contenido (% en masa)	Método de determinación
Bromuro de calcio (CaBr ₂)	52 – 54	Proceso que combina control y medición de densidad relativa
Agua (H ₂ O)	46 - 48	Proceso que combina control y medición de densidad relativa

Ejemplo 2

Se realizaron una serie de ensayos en la instalación de ensayo de combustión (CTF) del Centro de Investigación de Energía y Medioambiente (EERC) para determinar el efecto de los adsorbentes sobre las emisiones de NO_x y Hg durante la combustión de un carbón sub-bituminoso de la cuenca del río Powder (PRB). El ensayo se realizó para soportar esfuerzos para confirmar que el proceso empleado produce "carbón refinado", como se define en la Sección 45 del Código Presupuestario Interno, Sección 45(c)(7)(A), que define que el carbón refinado incluye un combustible que 1) es un combustible sólido producido a partir de carbón, 2) lo comercializa el contribuyente con la expectativa

razonable de que se usará con fines de producir vapor, y 3) el contribuyente certifica que da como resultado (cuando se usa en la producción de vapor) una "reducción de emisión cuantificada".

La Sección 45(c)(7)(B) define la expresión "reducción de emisión cuantificada" que significa una reducción de al menos 20% de las emisiones de NO_x y al menos 40% de las emisiones de cualquiera de SO_2 o Hg liberados cuando el carbón refinado se quema en comparación con las emisiones liberadas cuando se quema el carbón de materia prima.

Descripción de instalaciones y procedimientos

La CTF se usa extensivamente para investigar emisiones de SO_x y NO_x y la transformación de metales traza tóxicos (Hg, As y Pb) durante la combustión de carbón y otros combustibles o materiales residuales. La CTF es capaz de producir gas y muestras de partículas que son representativas de aquellos producidos en calderas que funcionan por combustión de carbón pulverizado (pc) a escala industrial y completa. La instalación de ensayo tiene diversos dispositivos de control de contaminación que pueden usarse para reducir las emisiones, incluyendo un precipitador electrostático (ESP) o un filtro de mangas con filtro de tela para control de partículas, una columna de reducción catalítica selectiva (SCR) para control de NO_x y un lavador húmedo para controlar las emisiones de azufre. La CTF se diseñó para replicar casi todos los tipos y configuraciones de calderas que funcionan por quema de pc a escala completa usadas por las instalaciones basadas en Estados Unidos para generar electricidad a partir de vapor. Por ejemplo, la CTF puede quemar pc a una tasa entre 161 y 220 kW (de 550.000 y 750.000 Btu/h), dependiendo de las condiciones de operación deseadas. Aunque la CTF se ajusta para simular condiciones de calderas que funcionan por combustión de pc a escala completa, debido a las numerosas variables que pueden afectar a los efectos de la combustión en una caldera comercial, no es posible replicar exactamente lo que se observaría en operaciones comerciales regulares. La tasa de calcinación típicamente es una función del rango de carbón, quemándose los carbones de bajo rango en el extremo inferior del intervalo y quemándose los carbones de alto rango en el nivel medio a superior del intervalo indicado. Debido a que el horno de la CTF está revestido con refractarios, la tasa de calcinación se ajusta basándose en la temperatura del gas de salida del horno (FEGT) deseada para simular una caldera específica que se usaría en una planta eléctrica de carbón. Para carbones sub-bituminosos, una tasa de calcinación entre 161 y aproximadamente 176 kW (550.000 y 600.000 Btu/h) típicamente producirá FEGT entre 1149°C y 1204°C (2100° y 2200°F), que es típica de muchas plantas eléctricas de carbón que queman carbones sub-bituminosos tales como el carbón ensayado en este caso.

El aire de combustión en la CTF se proporciona mediante un ventilador de tiro forzado en este sistema de tiro equilibrado. El ventilador de tiro inducido en la parte trasera del sistema se usa para mantener un ligero vacío en la zona de combustión y escape de los efluentes gaseosos de la combustión a una chimenea. El aire de combustión típicamente se precalienta usando un calentador de aire eléctrico y se divide entre aire primario, secundario y de combustión completa (OFA).

El análisis de gas de combustión se proporciona mediante monitores de emisión continua (CEM) en dos localizaciones: la salida del horno, que se usa para supervisar y mantener un nivel de aire en exceso especificado durante todos los periodos de ensayo, y la salida del dispositivo de control de partículas, que se usa para acceder a cualquier fuga interna de aire que pueda haber ocurrido de modo que las emisiones de interés muestreadas en el extremo trasero del sistema puedan corregirse por la dilución causada por la fuga interna. Para esta serie de ensayos, se obtuvieron análisis del efluente gaseoso del conducto en la salida del ESP. Cada soporte de CEM contiene cinco módulos para determinación de O_2 , CO_2 , CO, SO_2 y NO_x . Con la excepción de SO_2 , cada uno de los módulos se fabricó por Ametek. Cada uno de los analizadores usa un acondicionador del efluente gaseoso para retirar la humedad de la corriente de gas antes del análisis. Todos los datos aquí presentados están en una base de gas seco. Todos los análisis de gas se supervisan continuamente y registran por el sistema de adquisición de datos de la CTF. National Instruments proporcionó tanto el software como el hardware (LabView) usado para recoger todos los datos aquí presentados.

Los analizadores de CEM se calibran individualmente antes de cada ensayo realizado en la CTF. Se usa nitrógeno como gas cero, usándose varios gases de calibrado para calibrar cada instrumento en el intervalo usado durante el ensayo. Típicamente, el O_2 se mide sobre un intervalo de 0% a 10%, el CO_2 se mide sobre un intervalo de 0% a 20%, el CO se mide sobre un intervalo de 0 a 500 ppm y el NO_x se mide sobre un intervalo de 0 a 1000 ppm. Las mediciones de SO_2 se realizan sobre varios intervalos, dependiendo del contenido de azufre del carbón que se va a ensayar. Durante esta serie de ensayo, el instrumento de medición de SO_2 se calibró sobre un intervalo de 0 a 1000 ppm, que es apropiado para el contenido de azufre del carbón PRB sub-bituminoso aquí ensayado.

Las mediciones de mercurio en el efluente gaseoso (Hg) se obtuvieron por separado mediante un monitor de Hg continuo (CMM) fabricado por Tekran® Instruments Corporation. El sistema dirige una muestra de gas desde el efluente gaseoso que se conduce a la salida del dispositivo de control de partículas. Se retira la humedad de la corriente de gas antes del análisis. El sistema de acondicionamiento del efluente gaseoso usa una disolución de NaOH al 10% para retirar el CO_2 y el SO_2 para evitar interferencia con la capacidad del analizador de medir con precisión la concentración de Hg en el efluente gaseoso. Puesto que todos los analizadores de Hg solo pueden medir mercurio elemental, Hg^0 , la concentración de mercurio total, $\text{Hg}_{(\text{T})}$, se obtiene reduciendo la parte del mercurio

oxidado Hg^{2+} , con una disolución de NaOH al 10% que contiene cloruro estannoso. El instrumento Tekran atrapa el Hg^0 de la muestra acondicionada sobre un cartucho que contiene un adsorbente de oro ultrapuro. El Hg amalgamado después se desorbe térmicamente y se detecta usando espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío. Un diseño de doble cartucho posibilita el muestreo y desorción alternos, lo que da como resultado una medición continua de la corriente de muestra. De forma similar a la calibración CEM descrita anteriormente, el CMM también se pone a cero y se calibra antes del ensayo y comprobación cuando se completa el ensayo. No se observó deriva durante los ensayos realizados y presentados aquí.

La configuración de la CTF utilizada durante estos ensayos incluía solo un ESP para control de partículas, obteniéndose ambas mediciones de Hg y NO_x a partir del conducto en la salida del ESP. Al completarse los periodos de ensayo de materia prima y carbón refinado, se tomaron muestras de combustible y ceniza volante y se remitieron a análisis. Las muestras recogidas durante el ensayo se describen dentro del siguiente análisis.

Preparación y análisis del combustible

El carbón sub-bituminoso ensayado era una muestra obtenida de una pila de carbón. El carbón es un carbón sub-bituminoso PRB con un valor calorífico en bruto aproximadamente dentro del intervalo de 19,8 a aproximadamente 23,3 kJ/g (de 8500 a 10.000 Btu/lb), dependiendo del contenido de humedad, que se obtiene de diversas minas localizadas en Wyoming.

El carbón tal cual se recibió se inspeccionó para humedad superficial tras la recepción y secado en el suelo según fuera necesario. La muestra secada al aire se machacó a 6,4 mm (1/4 pulgadas) de tamaño superior y se alimentó a un pulverizador de molino de martillos, creando una distribución de tamaño en la que aproximadamente un 70% pasa 75 μm (malla 200) para su uso durante el ensayo, típico del procesamiento de carbón conseguido en la mayoría de plantas eléctricas de carbón. Esta distribución de tamaño es típica de la conseguida por los pulverizadores en la mayoría de calderas de instalación a escala completa. La muestra de carbón refinada usada durante esta serie de ensayos se produjo por la EERC y se considera comparable al carbón refinado producido en las instalaciones de la Sección 45. Los adsorbentes usados para preparar el carbón refinado se aplicaron al carbón pulverizado como se describe más adelante. Esto difiere de la aplicación a escala completa, donde los adsorbentes se aplican al carbón según este se recupera de las reservas en el campo de carbón, se mezcla, se machaca y después se envía a los pulverizadores. La razón principal para la aplicación de los adsorbentes al pc para su utilización en los ensayos de planta piloto es la pérdida potencial de material por el sistema de recogida de polvo utilizado durante la pulverización de las muestras de combustible. Todas las muestras de combustible a escala piloto se machacaron remotamente y se pulverizaron antes de su utilización. Preparando el combustible refinado a partir de una muestra de pc, se evita la pérdida potencial de adsorbentes para el sistema de recogida de polvo y se obtiene como resultado una mejor simulación de lo que ocurre a escala completa.

El combustible pulverizado se divide en dos partes: una muestra de materia prima y una segunda muestra de carbón que se procesa a carbón refinado. El carbón refinado se preparó extendiendo una cantidad pesada (aproximadamente 227 kg (500 lb)) sobre el suelo de la instalación de preparación de carbón. Las cantidades pesadas de adsorbente de haluro y adsorbente en polvo se aplicaron con cuidado al carbón, que se mezcló periódicamente mientras se aplicaban los adsorbentes. El disolvente en polvo se distribuyó a mano haciendo varias pasadas sobre la extensión de la pila de carbón, mezclando el combustible después de cada pasada. El adsorbente de haluro se puso en una pequeña bombona de pulverización metálica presurizada tal que la boquilla de la bombona de pulverización produjo una neblina que se aplicó a la superficie expuesta de la pila. El tratamiento requirió varias pasadas para distribuir completamente el adsorbente. Después de cada pasada, se usó un rastrillo para voltear la pila, exponiendo una nueva superficie a la siguiente pasada de tratamiento. En cada caso, se distribuyeron varias porciones pequeñas de adsorbente sobre la pila de carbón, seguido de mezclado hasta que se consiguió la tasa de tratamiento especificada de 0,008% en peso de adsorbente de haluro y 0,25% en peso de adsorbente en polvo.

Cada una de las muestras (carbón de materia prima y carbón refinado) se transfirió a tolvas de almacenamiento para su uso en el ensayo a escala piloto descrito a continuación. Estas tolvas de almacenamiento se asientan directamente sobre la tolva de alimentación de carbón durante el ensayo. Se usa una válvula rotatoria para transferir las muestras de carbón y carbón refinado, respectivamente, desde las tolvas de almacenamiento a la tolva de alimentación. Las tolvas de almacenamiento y la tolva de alimentación se limpian con una disolución de ácido diluido después de cada ensayo para retirar cualquier traza del combustible tratado.

Análisis del combustible

Durante cada periodo de ensayo, se transporta una muestra de carbón desde la tolva de almacenamiento a través de un pequeño tubo que penetra en la pared lateral del alimentador a un ángulo de 70°, con el extremo abierto situado inmediatamente por debajo de la válvula rotatoria entre la tolva de almacenamiento y la tolva de alimentación. Este tubo intercepta una pequeña parte del combustible cada vez que se llena la tolva de alimentación. De esta manera, se obtiene una muestra verdadera del combustible tal cual se quema. La muestra de carbón cae por gravedad en la bolsa para muestras fijada en el extremo del tubo de muestra. Se fija una nueva bolsa al tubo de

muestra antes de cada nuevo periodo de ensayo, separando las muestras de combustible que representan los periodos de ensayo de carbón de materia prima y refinado.

El carbón tal cual se quema se muestrea continuamente para determinar la línea basal de emisión a partir de la combustión de carbón de materia prima y las emisiones a partir de una combustión similar del carbón refinado. El carbón de materia prima y el carbón refinado se sometieron por separado a la determinación de análisis próximo y final, valor de calentamiento, análisis de óxido elemental inorgánico (por fluorescencia de rayos X) y contenidos de cloro y mercurio. Los resultados de esos análisis se proporcionan en la Tabla 1. Las muestras de combustible experimentan diversas etapas de manipulación que tienden a permitir la evaporación de alguna parte del contenido de humedad que tenían cuando se recibieron. La reducción más grande ocurre durante la pulverización del combustible. El pulverizador de molino de martillos crea una corriente de aire inducida que tiende a secar las superficies recién expuestas de las partículas de carbón finas resultantes de la pulverización. La extensión del secado que ocurre es fundamentalmente una función de las condiciones atmosféricas ambiente (temperatura y humedad relativa) en el momento de la preparación del combustible. Como resultado, la composición de los análisis tal cual se calcina de modo que pueden realizarse fácilmente las comparaciones entre el carbón de materia prima y el carbón refinado.

Se determinó que el carbón de materia prima (Ensayo AF-CTS-1461) tenía un poder calorífico tal cual se calcinó de 22,4 kJ/g (9621 Btu/lb) a un contenido de humedad del 20,03% en peso. Se determinó que el poder calorífico libre de humedad y el contenido de ceniza eran de 28,0 kJ/g (12.031 Btu/lb) y 4,91% en peso, respectivamente. Se determinó que el contenido de azufre del carbón de materia prima era de 0,37% en peso en una base libre de humedad (0,267 kg/GJ (0,624 lb SO₂/MMBtu)). El adsorbente en polvo y el adsorbente de haluro líquido no tenían poder calorífico y el adsorbente de haluro líquido introduce humedad adicional en el carbón refinado debido al contenido de agua del líquido, por lo que es de esperar generalmente una reducción en el poder calorífico (kJ/g (Btu/lb)) del carbón refinado en comparación con los kJ/g (Btu/lb) del carbón de materia prima. El análisis de ceniza de los compuestos inorgánicos obtenidos en cada combustible indica que el carbón refinado está enriquecido en CaO y SO₃, mientras que se agota en SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃ con respecto al carbón de materia prima. Se determinó que el contenido de mercurio era de 0,0570 µg/g (2,55 f/GJ (5.924 lb/TBtu), base seca) y 0,0556 µg/g (2,54 g/GJ (5,908 lb/TBtu), base seca) en las muestras de carbón de materia prima y refinado, respectivamente. Se determinó que el contenido de cloro de las muestras de carbón de materia prima y refinado era de 19,4 y 30,0 µg/g, respectivamente.

Los análisis de tamiz seco completados sobre las muestras de carbón de materia prima y refinado, recogidas durante cada ensayo, se presentan en la Tabla del Ejemplo 2. Los resultados para el carbón de materia prima indican que 84,3% en peso pasa los 75 µm (malla 200) y 69,2% en peso pasa los 44 µm (malla 325), mientras que para la muestra de carbón refinado 87,1% en peso pasa los 75 µm (malla 200) y 73,1% en peso pasa los 44 µm (malla 325).

Ejemplo 2

El carbón de materia prima es carbón PRB. El carbón refinado es carbón PRB de materia prima más 0,008% en peso de adsorbente de haluro y 0,25% de adsorbente en polvo. El adsorbente en polvo es 15% CKD y 85% productos de molienda. El adsorbente de haluro es el del Ejemplo 1. Las emisiones de NO_x y Hg se midieron para los carbonos de materia prima y refinado.

Ejemplo 2a –

	O ₂ , %	NO _x , ppm	Resultados para NO _x		
			NO _x , ppm corregido a 2,5% de O ₂	NO _x , g/GJ (lb/MMBtu)	NO _x , % de reducción
Carbón de materia prima	2,71	151	152	84,8 (0,197)	NA*
Carbón refinado	2,75	116	117	66,3 (0,154)	21,83
	O ₂ , %	CO ₂ , %	Resultados para Hg		
			Hg _(T) , µg/dNm ³ corregido a 2,5% O ₂	Hg, g/GJ (lb/TBtu)	Hg, % de reducción
Carbón de materia prima	2,71	15,97	2,052	0,599 (1,392)	NA
Carbón refinado	2,75	16,08	0,826	0,248 (0,576)	58,62

*no aplicable

La concentración de mercurio era de 0,558 µg/g en la ceniza del carbón de materia prima y de 0,833 µg/g en la ceniza del carbón refinado.

5 Ejemplo 3 – carbón sub-bituminoso centroamericano

El carbón de materia prima es carbón PRB. El carbón refinado es carbón PRB de materia prima más 0,005% en peso de adsorbente de haluro y 0,25% de adsorbente en polvo. El adsorbente en polvo es 15% CKD y 85% productos de molienda. El adsorbente de haluro es el del Ejemplo 1. Se midieron las emisiones de NOx y Hg para los carbones de materia prima y refinado.

Se usaron las horas de la mañana para establecer las emisiones de línea basal de la combustión de carbón de materia prima quemado a una velocidad media de 27,4 kg/h (60,28 lb/h) para conseguir una FEGT de aproximadamente 1171°C (2139°F). El oxígeno en exceso se controló al 3,05% (aproximadamente 16,98% de exceso de aire) en la salida del horno, utilizando OFA al 15,13% simulando los controles de NOx usados en la estación de generación.

El carbón refinado se quemó a una velocidad de 58,91 lb/h, consiguiendo una FEGT de 1171°C (2139°F) a un 3,1% de exceso de oxígeno (aproximadamente 17,33% de exceso de aire) en la salida del horno, manteniendo el OFA al 15,18%. La reducción de emisión resultante se da en la siguiente tabla.

	O ₂ , %	NO _x , ppm	Resultados para NO _x		
			NO _x , ppm corregido a 2,5% de O ₂	NO _x , (g/GJ) (lb/MMBtu)	NO _x , % de reducción
Carbón de materia prima	3,86	243	256	141 (0,327)	NA*
Carbón refinado	3,84	191	200	108 (0,252)	22,94
	O ₂ , %	CO ₂ %	Resultados para Hg		
			Hg _(T) , µg/dNm ³ corregido a 2,5% O ₂	Hg, (g/GJ) (lb/TBtu)	Hg, % de reducción
Carbón de materia prima	3,86	17,07	2,877	0,869 (2,018)	NA
Carbón refinado	3,84	18,22	1,618	0,482 (1,119)	44,55

*no aplicable

REIVINDICACIONES

1. Un método de quema de carbón en un horno para reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno y, al menos, uno de óxidos de azufre y mercurio, comprendiendo el método quemar un carbón refinado en el horno, en donde el carbón refinado comprende una mezcla de carbón sub-bituminoso o carbón de lignito, compuesto de bromo y un adsorbente en polvo, y en donde el adsorbente en polvo comprende calcio, sílice, alúmina y comprende además menos de 1% en peso de Na_2O y menos de 1% de K_2O , basado en el peso del adsorbente en polvo, en donde el adsorbente en polvo comprende polvo del horno de cemento (CKD).
2. Método según la reivindicación 1, en donde el adsorbente en polvo comprende menos de 0,5% de Na_2O y menos de 0,5% de K_2O .
3. Método según la reivindicación 1, en donde el carbón es carbón de la cuenca del río Powder.
4. Método según la reivindicación 1, en donde el carbón refinado comprende de 0,001 a 1,0% en peso de compuesto de bromo y de 0,1 a 10% en peso de adsorbente en polvo, o en donde el carbón refinado comprende de 0,002 a 1,0% en peso de compuesto de bromo y de 0,1 a 2,0% en peso de adsorbente en polvo.
5. Método según la reivindicación 1, en donde el adsorbente en polvo comprende dicho polvo del horno de cemento (CKD) y uno o más productos de molienda, alimentación de horno, cemento de transición, clínker erosionado y CKD retenido.
6. Método según la reivindicación 1, en donde el adsorbente en polvo comprende arcilla de aluminosilicato.
7. Método según la reivindicación 1, en donde el adsorbente en polvo contiene caolín.
8. Método según la reivindicación 1, en donde el adsorbente en polvo contiene menos de 0,1% de cloro.
9. Método según la reivindicación 5, en donde el adsorbente en polvo contiene menos de 0,1% de cloro.