

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 784**

51 Int. Cl.:

B01D 53/50 (2006.01)

B01J 20/04 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

C04B 2/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2013** **PCT/IB2013/060379**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2014** **WO14080373**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2013** **E 13828813 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019** **EP 2922614**

54 Título: **Composición de sorbente y método de control de la emisión de sustancias contaminantes en un efluente gaseoso producido por un proceso de combustión**

30 Prioridad:

26.11.2012 IT MI20122007

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

23.04.2020

73 Titular/es:

UNICALCE S.P.A. (100.0%)
Via Ponti 18
24012 Brembilla (BG), IT

72 Inventor/es:

MORESCHI, ROBERTO y
MARRAS, ROBERTO

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 755 784 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de sorbente y método de control de la emisión de sustancias contaminantes en un efluente gaseoso producido por un proceso de combustión

5 La presente invención se refiere a un método de control de la emisión de sustancias contaminantes en un efluente gaseoso producido por un proceso de combustión. La presente invención también se refiere a una composición de sorbente en forma de polvo que se puede usar en el método anterior y el proceso de preparación relativo.

En particular, la presente invención es especialmente adecuada para su uso en la purificación de un efluente gaseoso que deriva de un proceso de tratamiento térmico de residuos urbanos o industriales, combustibles derivados de desechos (denominados "CDR") o biomasa. Estos combustibles, en general, producen un espectro de
10 emisión mucho más complejo y variado que el de los procesos de combustión de combustibles fósiles; este espectro, especialmente con respecto a los componentes inorgánicos, refleja la composición del residuo alimentado, que, debido a su propia naturaleza, es extremadamente heterogénea y cambiante debido a variaciones de los productos básicos de los residuos, gobernado por el contexto evolutivo de los estilos de vida y también por los planes de gestión integrada de los mismos productos residuales (recogida diferenciada, la necesidad de tratar
15 residuos de diferentes orígenes, etc.).

Como se sabe, las características cualitativas y cuantitativas de las emisiones atmosféricas que derivan de procesos de combustión directos de residuos y procesos de conversión térmica y de explotación de energías de CDR no solo dependen de las características de los productos residuales que se alimentan (especialmente con respecto al poder
20 calorífico inferior (LHV) del residuo y sobre todo su composición), sino también de los modos de operación de la planta y del sistema de recuperación de energía, que a su vez dependen de la tecnología de planta adoptada.

La combinación de emisiones atmosféricas de actividades de destrucción térmica de residuos urbanos y combustibles que derivan de los mismos crea, en general, dos tipos de problemas: los macrocontaminantes, presentes en concentraciones significativas (g/m^3 o mg/m^3), y los microcontaminantes que, aunque presentes a
25 niveles mucho más modestos ($\mu\text{g/m}^3$ o ng/m^3), pueden en cualquier caso representar un alto riesgo medioambiental debido a su toxicidad y persistencia. Los contaminantes tradicionales de los procesos de combustión que derivan de dichos macrocomponentes de residuos (esencialmente cenizas, Cl, S, F y N), de reacciones secundarias no deseadas y la oxidación incompleta de carbono orgánico, tales como, por ejemplo, óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos de hidrohálgeno, entre ellos ácido fluorhídrico (HF) y ácido clorhídrico (HCl), óxidos de azufre (SO_x) y material en partículas, pertenecen a la primera categoría. Los microcontaminantes inorgánicos, que consisten
30 esencialmente en metales pesados (entre ellos, en particular, mercurio (Hg), cadmio (Cd) y plomo (Pb)), también se pueden atribuir a su presencia en el residuo entrante, mientras que para los de una naturaleza orgánica (en particular dioxinas y furanos (PCDD/Fs), pero también bifenilos policlorados (PCBs) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)), las complejas reacciones de síntesis y la descomposición que tiene lugar durante la combustión y el posterior enfriamiento de los vapores desempeñan una función determinante.

35 El tratamiento de vapores contaminados generados por WTE (residuos a energía) de residuos, especialmente en los sistemas de combustión directa, es, en general, particularmente exigente debido a las bajas presiones de los efluentes gaseosos y su considerable dilución (es difícil la separación de compuestos no deseables debido a la fuerte dilución en nitrógeno), que implican flujos volumétricos significativos a tratar (normalmente en el orden de $6\text{--}10 \text{ Nm}^3/\text{kg}_{\text{Residuo}}$) y requieren el uso de dispositivos de purificación de gran tamaño.

40 Una serie expedientes de planta y de gestión se puede orientar hacia limitar en la medida de lo posible las emisiones ya en la fase de combustión, primero de todo efectuando una combustión tan completa como sea posible en cada condición de operación de la planta que, como se conoce bien, requiere valores adecuados de temperatura, tiempos de contacto y contenidos de oxígeno, junto con una turbulencia que garantice una mezcla intensa y uniforme dentro del horno. Un tipo adicional de intervención requiere más específicamente una reducción en la entidad de formación
45 secundaria y los procesos de reformación de ciertos compuestos contaminantes (por ejemplo, dioxinas), cuya minimización se puede obtener limitando, en áreas críticas de la planta, la presencia de especies implicadas en las reacciones de formación y también condiciones favorables para su síntesis.

El control de las emisiones continúa entonces por medio de procesos específicos de purificación de los efluentes gaseosos.

50 Están disponibles diversas opciones tecnológicas en el estado de la técnica para purificar los efluentes gaseosos. En particular, con respecto a la purificación de contaminantes ácidos en efluentes gaseosos (por ejemplo, hidrácidos tales como ácido fluorhídrico y ácido clorhídrico, y óxidos de azufre, principalmente presentes como dióxido de azufre y normalmente a un grado mucho menor que el trióxido de azufre, cuya concentración relativa en los vapores no supera normalmente el 10 % en masa con respecto a la cantidad total de compuestos sulfurados que llegan a
55 aproximadamente 2-4 % del azufre presente en el residuo), acorde con las tecnologías disponibles (Comisión Europea, Prevención y Control Integrados de la Contaminación - Documento de Referencia sobre las Mejores Técnicas Disponibles para la Incineración de Residuos. Agosto de 2006), la disminución de los contaminantes anteriores se efectúa con los denominados sistemas en "seco", es decir, usando agentes neutralizantes alcalinos en

forma de polvo micronizado, tales como cal hidratada o bicarbonato sódico (siendo el último tanto sintético como natural).

En plantas de WTE, estos sorbentes alcalinos, en general, se inyectan en el flujo gaseoso a purificar en uno o más puntos aguas abajo de la sección de combustión y recuperación de energía. La inyección normalmente se efectúa en un reactor de absorción o a lo largo de la línea de transporte de los efluentes gaseosos, donde la temperatura del efluente gaseoso es, en general, inferior a 350 °C (sistemas que efectúan la neutralización de contaminantes a una temperatura inferior a 350 °C también se indican en lo sucesivo como "sistemas de baja temperatura"). Los sorbentes alcalinos, que retienen los productos de reacciones de neutralización en forma de partículas secas, se separan posteriormente de los efluentes gaseosos por medio de sistemas de filtración adecuados, tales como, por ejemplo, precipitadores electrostáticos o filtros de tela. Las reacciones de neutralización de los contaminantes ácidos tienen lugar sobre la superficie de las partículas del sorbente alcalino, tras los fenómenos de adsorción, quimisorción y absorción de los contaminantes. En sistemas de baja temperatura, en condiciones óptimas, las reacciones de neutralización tienen lugar a temperaturas dentro del intervalo de 110-250 °C en relación con el sorbente específico adoptado y durante tiempos de contacto ideales (duración del contacto entre las partículas de sorbente y la masa gaseosa del efluente) del orden de 15-30 segundos. La temperatura de operación, en realidad, como también la humedad absoluta y relativa de los vapores, además de los tiempos de contacto sólido/gas y los modos entre las partículas de sorbente y compuestos contaminantes a retirar, influyen en los rendimientos de las reacciones de neutralización.

La cal hidratada, que representa uno de los sorbentes más ampliamente usados en los sistemas de disminución en seco a baja temperatura y que está compuesta principalmente por hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), tiene rendimientos óptimos dentro de un intervalo de temperatura de 120-170 °C, particularmente 130-160 °C. El bicarbonato sódico (NaHCO_3), por otra parte, ejerce las mejores acciones neutralizantes a temperaturas superiores a 160 °C, normalmente dentro del intervalo de 170-200 °C. La eficiencia de este último sorbente está de hecho sujeta a una etapa de descomposición térmica en la que el bicarbonato sódico se convierte en carbonato sódico (Na_2CO_3) - que representa el componente reactivo del sorbente - dióxido de carbono y agua, siendo dicha conversión efectuada para valores de temperatura superiores a 140 °C y preferentemente superiores a 160 °C. La necesidad de alcanzar las condiciones de temperatura mínima anteriores para obtener la transformación de bicarbonato sódico en carbonato sódico limita, en realidad, el uso del sorbente para los sistemas de purificación en seco que funcionan a temperaturas inferiores a 160 °C.

Por los motivos anteriores, dependiendo de la composición de los contaminantes de los efluentes gaseosos, las características de las plantas de filtración, los parámetros de operación del proceso WTE, el grado de retirada requerido para los diversos contaminantes y, en caso de que haya cualquier desviación de las condiciones de absorción óptimas, para garantizar la eficiencia de disminución deseada y cumplir con las disposiciones de las reglamentaciones cada vez más estrictas con respecto a las emisiones que derivan de procesos de combustión, se debe usar una cantidad de reactivo alcalino, en las condiciones normales de operación y gestión de sistemas de tratamiento en seco a baja temperatura, que está significativamente en exceso con respecto a lo que sería teóricamente necesario basándose en la estequiometría de reacciones de neutralización específicas según el proceso de purificación (dosificación estequiométrica). El exceso de dosificación con respecto a la dosificación estequiométrica, en general, varía desde 20 % hasta 150 % de la última. Las dosificaciones de sorbente normalmente varían desde 10-15 kg/t_{residuo} en el caso de bicarbonato sódico hasta 12-18 kg/t_{residuo} para cal hidratada. Desde este punto de vista, el uso de cal hidratadas físicamente mejoradas (es decir, que tienen una mayor superficie específica y una mayor porosidad) - que se pueden obtener, por ejemplo, usando aditivos específicos, en la preparación del sorbente, para aumentar la superficie específica del sorbente (por ejemplo, alcoholes, azúcares, glicoles, aminas, etc.), como se describe, por ejemplo, en los documentos de patente US 4636379, DE 3620024 A1 y WO 92/09528 -, permite un aumento en la tasa de explotación del sorbente en los procesos de purificación por absorción de los compuestos ácidos gaseosos, con una reducción consecuente en la dosificación específica promedio hasta valores en el orden de 10-15 kg/t_{residuo}.

En un intento por vencer los inconvenientes anteriores, las plantas de tratamiento de efluentes gaseosos aguas abajo del proceso de combustión están siendo cada vez más orientadas hacia comprender una etapa de filtración doble, es decir, usando dos sistemas de filtración de tipo tejido en serie, aguas arriba de cada uno de los cuales existe la inyección de los sorbentes anteriormente mencionados (generalmente, calcio hidratado en la primera etapa de purificación y bicarbonato sódico en la segunda).

En las plantas de purificación tecnológicamente avanzadas de efluentes gaseosos, los sistemas de neutralización de temperatura baja funcionan ajustando continuamente la cantidad de sorbente dosificado con respecto a la variación en la concentración de contaminantes en el efluente gaseoso a purificar por medio de un sistema automático de dosificación, que se refiere a algoritmos de cálculo específicos basados en el valor de concentración de los contaminantes que abandonan la chimenea y se integran en el valor de concentración en el gas en bruto que abandona la caldera: la electrónica de control, siguiendo la tendencia de tiempo de las concentraciones contaminantes, mantiene la dosificación de sorbente en aproximadamente la cantidad óptima para obtener la completa neutralización de los compuestos ácidos. Si se crea cualquier "pico" posible de acidez temporal, el sistema dosifica automáticamente y casi instantáneamente una cantidad de sorbente en amplio exceso, de manera que

- mantienen la emisión dentro de los valores umbral predefinidos y evitan superar los límites impuestos por las normas medioambientales. Las características intrínsecas de estos sistemas automáticos de dosificación, sin embargo, son tales que el sorbente continúa siendo dosificado en exceso en los efluentes gaseosos incluso después de atenuar el pico de acidez y llevar el nivel de emisión de nuevo dentro de los valores umbral predefinidos, con un residuo significativo consecuente de sorbente. Además, a veces, los picos de acidez anteriores son tan coherentes que no se pueden controlar ni incluso con la máxima dosificación de sorbente permitida por la potencialidad del sistema; esto conduce a la necesidad de reducir temporalmente la carga de residuo alimentado al proceso de combustión con una reducción consecuente en la capacidad de producción de la planta, la última con referencia a la capacidad de tratamiento/termovalorización del residuo y también a la capacidad de recuperación de energía.
- Los sistemas de purificación de efluentes gaseosos tradicionales normalmente efectúan la reducción de contaminantes ácidos aguas abajo de la sección de la planta que consiste en la cámara de combustión y la caldera de recuperación de calor y su gestión, en general, tiene exclusivamente como objetivo reducir las emisiones contaminantes en la atmósfera. Con estos sistemas tradicionales, la parte productiva de la planta destinada al ciclo térmico para la recuperación de calor y la producción de energía opera en condiciones de alta acidez con los consecuentes problemas de corrosión del equipo. La disminución de los compuestos contaminantes ácidos (HCl, HF, SO₂ y SO₃) es, por tanto, extremadamente importante, no solo para minimizar el impacto medioambiental (lluvia ácida, etc.), sino también para un buen mantenimiento de la planta, ya que estos contaminantes pueden crear graves problemas de corrosión. En las estructuras de la planta, debido a la formación de condensados ácidos a baja temperatura (inferior a 350 °C) y la acción de ácidos presentes en los residuos de combustión (cenizas volantes) a alta temperatura (superior a 800 °C), estos se depositan sobre las superficies de los intercambiadores de calor, donde se adhieren firmemente, causando incrustación y corrosión. Incluso cuando se usan materiales que son específicamente resistentes a la corrosión por ácidos, es en cualquier caso necesario hacer un mantenimiento periódico de la planta para limitar la reducción en su vida útil y también la pérdida progresiva de eficiencia de la caldera de recuperación.
- Se conocen en el estado de la técnica procesos que efectúan la neutralización de los contaminantes ácidos en efluentes gaseosos a alta temperatura por la inyección de sorbentes alcalinos. La inyección se efectúa próxima al área de combustión, donde los efluentes gaseosos tienen una temperatura, en general, dentro del intervalo de 800 °C-1400 °C (aproximadamente la temperatura de la llama). Estos sistemas de tratamiento de efluentes gaseosos (en lo sucesivo también indicados como "sistemas de alta temperatura") se basan en el uso de caliza (carbonato cálcico CaCO₃) o dolomita (carbonato doble de calcio y magnesio CaCO₃-MgCO₃) en forma de polvo micronizado o compuestos basados en óxido o hidróxido de magnesio inyectados en la cámara de combustión en forma de suspensiones acuosas (suspensión).
- La caliza y la dolomita se han estudiado ampliamente en combustores de lecho fluidizado en los que se usan como material de relleno del mismo lecho fluidizado: en este tipo de aplicación, se han observado buenos rendimientos de purificación con respecto a SO_x, pero no con respecto a HCl y HF. También se ha documentado la inyección directa de carbonato cálcico (CaCO₃) o dolomita (CaCO₃-MgCO₃) en forma de polvo micronizado (Comisión Europea, Prevención y Control Integrados de la Contaminación - Documento de Referencia sobre las Mejores Técnicas Disponibles para Plantas de Combustión Grandes, julio de 2006) en calderas de plantas de combustión grandes para el control de las emisiones de óxidos de azufre, donde se han observado reducciones óptimas de 50 % del contenido de SO₂ cuando el sorbente se inyecta en un amplio exceso con respecto al azufre (relación molar Ca/S igual a 4-5). La inyección directa del sorbente en la cámara de combustión, sin embargo, tiene la desventaja de formar depósitos de hollín o incrustaciones sobre las superficies de los intercambiadores de calor, forzando a los operarios de las plantas a efectuar operaciones de mantenimiento más frecuentes (por ejemplo, soplado de hollín).
- También se conoce el uso de dispersiones acuosas basadas en óxido o hidróxido de magnesio (por atomización en la sección de combustión o, en el caso de combustibles líquidos, mediante la adición al combustible) para el control de óxidos de azufre en plantas de generación de potencia alimentadas por carbón o fueloil (véanse, por ejemplo, Proceedings of the Western Fuels Symposium 2004, 19th International Conference on Lignite, Brown, y Subbituminous Coals, Oct. 12-14 2004, Billings, MT (USA), "Controlling opacity, SO₃, fouling, and slagging in coal and oil fired utility boilers: technology and experience"). En los efluentes gaseosos producidos por estas plantas, los óxidos de azufre (indicados en conjunto por "SO_x") normalmente están presentes como SO₃ o en la forma con el máximo grado de oxidación del azufre debido al establecimiento de condiciones de llama y cantidad de aire en exceso, que normalmente varía desde 15 % hasta 40 %, favorable para la conversión de SO₂ en SO₃. Las dispersiones anteriores también se usan para reducir la opacidad en vapores emitidos de la chimenea (el denominado "penacho azul"), para minimizar la incrustación de los haces de tubos de intercambiadores de calor y, por tanto, para prevenir la formación de depósitos e incrustaciones que puedan provocar la corrosión de las plantas, en particular el equipo de intercambio de calor (precalentadores, supercalentadores, economizadores, etc.). También para este tipo de aplicación, sin embargo, aún cuando se conoce la eficacia de disminución con respecto a SO_x (especialmente en la forma con el SO₃ de mayor grado de oxidación), no existen casos prácticos ni estudios para el uso de estas dispersiones para reducir las emisiones de HCl y HF.
- También se documenta el uso de sorbentes en forma de polvo seco que consisten en hidróxido de calcio e hidróxido de calcio modificado (que tiene una mayor superficie específica) para la neutralización a alta temperatura de

compuestos contaminantes ácidos (HCl, HF, SOx) presentes en efluentes gaseosos que derivan de procesos de combustión y tratamiento térmico de residuos.

El documento "Control of SOx Emissions by In-Furnace Sorbent Injection: Carbonates vs Hydrates" de Newton G H et al. (ENVIRONMENTAL PROGRESS, vol. 5, no. 2, 1986), describe un método de control de la emisión de SO₂ en un efluente gaseoso producido por un proceso de combustión. El método comprende una etapa de poner el efluente gaseoso, a una temperatura dentro del intervalo de 870-1205 °C, en contacto con el hidrato dolomítico "Genstar-S", concretamente CaMg(OH)₄.

El principal objetivo de la presente invención es vencer los inconvenientes de los métodos de control de las emisiones de sustancias contaminantes en efluentes gaseosos producidos por los procesos de combustión.

Dentro de este objetivo general, un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un método de control de las emisiones más adecuadas para cumplir los requisitos de flexibilidad para el control medioambiental de procesos de combustión, en particular procesos de combustión de residuos.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de sorbente en forma de polvo que tenga una alta eficacia de neutralización de componentes gaseosos, en particular contaminantes que tienen características ácidas, presentes en efluentes gaseosos que derivan de procesos de combustión, en particular procesos de combustión de residuos.

Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar un proceso para la preparación del sorbente anteriormente mencionado.

Según un primer aspecto, la presente invención se refiere a un método de control de la emisión de sustancias contaminantes en un efluente gaseoso producido por un proceso de combustión que comprende al menos la etapa de poner dicho efluente gaseoso, a una temperatura dentro del intervalo de 800 °C - 1400 °C, en contacto con una composición de sorbente en forma de polvo que comprende al menos hidróxido de calcio (Ca(OH)₂), hidróxido de magnesio ((MgOH)₂) y óxido de magnesio (MgO), teniendo dicho sorbente un área superficial específica (BET) superior a 20 m²/g, en donde dicho óxido de magnesio (MgO) está presente en tal cantidad que la relación entre el peso de óxido de magnesio (MgO) y el peso total de hidróxido de calcio e hidróxido de magnesio (suma de Ca(OH)₂ y Mg(OH)₂) esté dentro del intervalo de 0,15-0,40.

Según un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una composición de sorbente en forma de polvo que comprende hidróxido de calcio (Ca(OH)₂), hidróxido de magnesio ((MgOH)₂) y óxido de magnesio (MgO), teniendo dicha composición un área superficial específica (BET) superior a 20 m²/g, en donde dicho óxido de magnesio (MgO) está presente en tal cantidad que la relación entre el peso del óxido de magnesio (MgO) y el peso total del hidróxido de calcio y de magnesio (MgO/(Ca(OH)₂ + Mg(OH)₂)) esté dentro del intervalo de 0,15-0,40.

Según un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un proceso de preparación de la composición de sorbente anterior en forma de polvo que comprende al menos las siguientes fases:

(a) calcinar una roca de dolomita que comprende CaCO₃ y MgCO₃ a una temperatura que varía desde 900 °C hasta 1100 °C, obteniéndose un óxido de calcio-magnesio mixto;

(b) seleccionar dicho óxido mixto para obtener una fracción de polvo sustancialmente libre de partículas que tienen dimensiones inferiores a 2 mm y partículas que tienen dimensiones superiores a 25 mm;

(c) hidratar dicho óxido mixto seleccionado poniéndolo en contacto con una disolución acuosa de al menos un compuesto modificador de la superficie específica;

(d) triturar dicho óxido mixto hidratado.

Según un aspecto no reivindicado, la presente divulgación se refiere a un sorbente activado en forma de polvo que comprende óxido de calcio (CaO) y óxido de magnesio (MgO), teniendo dicho sorbente activado un área de la superficie específica BET superior a 20 m²/g, preferentemente superior a 25 m²/g, más preferentemente superior a 30 m²/g.

Para los fines de la presente invención, la composición de sorbente que no se ha sometido a tratamiento térmico a una temperatura dentro del intervalo de 800 °C - 1400 °C también se indica como "precursor".

El método según la presente invención es particularmente adecuado para controlar las emisiones de sustancias contaminantes de procesos de combustión, en particular procesos de combustión de residuos, tales como procesos llevados a cabo en plantas de WTE o plantas de incineración de residuos. Estas plantas, en realidad, no solo tienen una necesidad cada vez mayor de ser capaces de controlar las emisiones producidas por la combustión de residuos, que tienen características extremadamente variables con el tiempo, también necesitan optimizar los rendimientos de recuperación de energía y la funcionalidad global de la planta en sí.

El término "residuos" indica cualquier tipo de residuo que derive de actividades industriales, agrícolas y/o domésticas, tales como residuos urbanos, residuos industriales, y los combustibles relativos que derivan de estos (los denominados CDR - combustible derivado de residuos). Para los fines de la presente invención, el término "residuos" también incluye biomasa, es decir, la fracción biodegradable de residuos procedentes de la agricultura, silvicultura e industrias relativas.

El método según la presente invención prevé el tratamiento a alta temperatura de efluentes gaseosos producidos por un proceso de combustión por la introducción dichos efluentes, de una cantidad eficaz de una composición alcalina de sorbente de tipo dolomítico.

La composición de sorbente (precursor) según la presente invención es un compuesto dolomítico alcalino que comprende al menos hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), hidróxido de magnesio ($(\text{MgOH})_2$) y óxido de magnesio (MgO). El óxido de magnesio (MgO) está presente en cantidad tal que la relación entre el peso de óxido de magnesio (MgO) y el peso total del hidróxido de calcio e hidróxido de magnesio (suma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$) está dentro del intervalo de 0,15-0,40, preferentemente dentro del intervalo de 0,22-0,38.

En el precursor, la relación ponderal entre Mg y Ca varía preferentemente dentro del intervalo de 0,53-0,65, incluso más preferentemente dentro del intervalo de 0,58-0,63.

El título del precursor expresado como la suma de los elementos Ca y Mg es preferentemente superior a 45 %, preferentemente superior a 52 %. El precursor normalmente también tiene impurezas de otros elementos, tales como, por ejemplo, Si, Al y Fe. La concentración de estas impurezas, expresada como la suma de los elementos Si+Fe+Al, es, en general, inferior a 0,5 %, preferentemente inferior a 0,3 %.

El precursor también tiene un contenido de agua de unión, en general, dentro del intervalo de 10-30 % en peso, preferentemente 15-25 % en peso, más preferentemente 18-22 % en peso.

El precursor según la presente invención tiene una distribución de tamaños de partícula que reduce los efectos de sinterización normalmente encontrados en el estado de la técnica, cuando se usan sorbentes en forma de polvo para controlar contaminantes en los sistemas de tratamiento a alta temperatura de efluentes gaseosos. La distribución de tamaños de partícula del precursor tiene preferentemente un índice D_{50} inferior a 25 micrómetros, más preferentemente que varía desde 5 hasta 20 micrómetros, más preferentemente que varía desde 7 hasta 15 micrómetros, incluso más preferentemente que varía desde 10 hasta 12 micrómetros. El precursor tiene preferentemente un índice D_{90} que varía desde 55 hasta 75 micrómetros, preferentemente que varía desde 60 hasta 70 micrómetros. Los índices D_{50} y D_{90} indican respectivamente el tamaño de las partículas correspondientes al 50 % (mediana) y 90 % de la curva acumulada de la distribución de tamaños de partícula de las partículas de sorbente.

El precursor de la invención tiene un área superficial específica, medida según el método BET ("método de múltiples puntos" - 6 puntos de detección), superior a 20 m^2/g , preferentemente superior a 25 m^2/g , más preferentemente superior a 30 m^2/g . Para valores de superficie específica más altos, la eficacia del proceso de neutralización de contaminantes es mayor. La superficie específica BET puede alcanzar normalmente valores de la magnitud de 70 m^2/g .

El precursor de la invención tiene un volumen total de poros (BJH_{tot}), medido por desorción de nitrógeno y calculado con la hipótesis de poros que tienen una geometría cilíndrica según el método BJH, superior a 0,07 cm^3/g , preferentemente dentro del intervalo de 0,07-0,15 cm^3/g , más preferentemente que varía desde 0,07 cm^3/g hasta 0,10 cm^3/g . Además, el volumen parcial de poros, que tiene dimensiones que varían desde 100 Å hasta 1000 Å ($\text{BJH}_{100-1000\text{Å}}$), preferentemente es superior a 0,04 cm^3/g , más preferentemente que varía desde 0,04 cm^3/g hasta 0,08 cm^3/g .

Una vez se ha introducido la composición de sorbente según la presente invención en el efluente gaseoso caliente (a temperaturas superiores a 800 °C), es capaz de neutralizar eficazmente las sustancias contaminantes, en particular los compuestos sulfurados tales como SO_2 , SO_3 e hidrácidos (por ejemplo, HF, HCl y HBr).

La composición de sorbente se inyecta en el efluente gaseoso que tiene una temperatura que varía desde 800 °C hasta 1400 °C, preferentemente desde 850 °C hasta 1200 °C, más preferentemente desde 900 °C hasta 1000 °C. La composición de sorbente se inyecta preferentemente en la proximidad del área de combustión del proceso que genera el efluente gaseoso. En el caso de plantas de incineración de residuos o WTE, la composición de sorbente se inyecta preferentemente en la sección de "horno-caldera de recuperación". En este área, en realidad, se alcanzan temperaturas óptimas de los efluentes gaseosos y niveles de turbulencia, para obtener una neutralización eficaz de los contaminantes.

Aunque no existe intención de referirse a ninguna teoría particular en el presente documento, se cree que cuando el precursor según la invención se inyecta en los efluentes gaseosos a las altas temperaturas anteriores, se activa térmicamente casi instantáneamente, adquiriendo, por consiguiente, altas capacidades de neutralización de los contaminantes, es decir, se cree que debido a la alta temperatura, el sorbente se modifica estructuralmente, desarrollando una mayor afinidad con respecto a los compuestos contaminantes, en particular compuestos ácidos

tales como SO_x, HCl y HF, que garantiza una alta eficiencia de neutralización de los contaminantes anteriores de los efluentes gaseosos (en lo sucesivo también "vapores de combustible"). Para tener una acción de control más eficaz de las emisiones, el precursor se inyecta preferentemente en los efluentes gaseosos del proceso de combustión de manera que sus partículas puedan seguir en contacto con la masa gaseosa de los vapores durante un tiempo suficientemente largo (tiempo de contacto), preferentemente igual a al menos 2 segundos, más preferentemente desde 2 hasta 20 segundos, incluso más preferentemente desde 5 hasta 15 segundos, e incluso más preferentemente desde 8 hasta 10 segundos.

El proceso de activación térmica del precursor tiene lugar preferentemente *in situ*, es decir, dentro del flujo gaseoso de los vapores de combustión de los que explota el alto contenido entálpico, durante el uso del mismo sorbente.

No se puede excluir, sin embargo, que el precursor pueda ser térmicamente activado sometiéndolo a un tratamiento térmico *ex situ*; por tanto, el *sorbente activado* se introduce posteriormente en los efluentes gaseosos que se van a tratar. El tratamiento térmico *ex situ* se efectúa preferentemente en aire, más preferentemente en aire seco con bajo contenido de CO₂ (normalmente inferior a 400 ppm en volumen). El tratamiento se efectúa más preferentemente en un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno).

Para maximizar la eficacia de la composición de sorbente o sorbente activado, este se inyecta preferentemente en la proximidad de al menos un área en la que está llevando a cabo el proceso de combustión. El sorbente, sin embargo, también se puede inyectar a lo largo de la línea de transporte de los efluentes gaseosos, cuando estos tienen todavía una temperatura suficientemente alta. El punto de inyección de la composición de sorbente o sorbente activado, además, preferentemente se selecciona también teniendo en cuenta la turbulencia de la masa gaseosa que se va a tratar, para garantizar una dispersión adecuada del polvo en los vapores y un tiempo de contacto adecuado a lo largo de toda la línea de transporte de los vapores, previniendo así que el sorbente sea canalizado en trayectorias preferentes.

La composición de sorbente y el sorbente activado, el objeto de la presente divulgación, también tiene una influencia beneficiosa sobre la composición y sobre la reología de las cenizas de combustión, atenuando los fenómenos de incrustación y corrosión del equipo de intercambio de calor necesario para recuperar el calor de los efluentes gaseosos, por ejemplo para producir energía térmica y/o eléctrica. La evidencia experimental recogida por el solicitante parece, en realidad, indicar que el precursor o sorbente activado de la divulgación influye en la composición química y la estructura física de las cenizas de combustión, inhibiendo su capacidad corrosiva. En particular, las cenizas resultantes de los procesos de combustión en los que se usa el sorbente según la presente invención tienen un mayor punto de fusión (con respecto a las cenizas de procesos en las que se usan otros sorbentes). Las cenizas son, además, sustancialmente no (o solo ligeramente) aglomerantes, extremadamente friables y solo ligeramente adherentes a las superficies de intercambio de calor; una vez depositadas, producen, por tanto, capas que tienen un espesor reducido, que son secas y pulverulentas y que pueden, por consiguiente, ser fácilmente retiradas del mismo efluente gaseoso o con la ayuda de sistemas de limpieza normales (por ejemplo, sopladores de aire o vapor a alta presión fijos o retraíbles; sistemas de limpieza del tipo mecánico, vibracional o de percusión). En vista de las ventajas anteriores, es evidente que la presente invención ayuda a minimizar los problemas de incrustamiento de las superficies de intercambio de calor, garantizando una mayor eficiencia de producción de la caldera y una mayor duración de su operabilidad.

La evidencia experimental recopilada por el solicitante también indica que, tras el tratamiento de activación térmica, el sorbente dolomítico se somete a modificaciones físicas peculiares que provocan un aumento en el área superficial específica (BET) y un aumento en el volumen de poros que tienen dimensiones dentro del intervalo de mesoporos y macroporos. Como ya se ha indicado, aunque no existe intención de referirse a teoría particular alguna en el presente documento, se cree que esta modificación es favorecida, en particular, por la presencia de magnesio que, durante la activación térmica, puede actuar de agente estructurante de partículas, previniendo el colapso de la porosidad y favoreciendo la difusión de los contaminantes dentro de las partículas de sorbente con un aumento consecuente en los rendimientos de purificación. También se cree que el efecto anterior del magnesio está más marcado cuando está presente en el sorbente en forma de MgO.

El sorbente activado está en forma de óxido dolomítico (óxido de calcio y de magnesio), que tiene preferentemente una relación Mg:Ca superior a 0,50, más preferentemente que varía desde 0,57 hasta 0,59.

El sorbente activado tiene preferentemente un título, expresado como la suma de los elementos Ca+Mg, superior a 60 %, preferentemente que varía desde 60 % hasta 71 %, más preferentemente que varía desde 64 % hasta 70 %.

El sorbente activado tiene preferentemente una superficie específica BET, evaluada por adsorción multicapa de nitrógeno sobre la superficie según el método BET ("método de múltiples puntos" - 6 puntos de detección), superior a 20 m²/g, preferentemente superior a 25 m²/g, más preferentemente superior a 30 m²/g. Para valores de superficie específica más alta, la eficacia del proceso de neutralización de contaminantes es mayor. La superficie específica BET puede normalmente alcanzar valores en el orden de 70 m²/g.

El sorbente activado tiene preferentemente un volumen total de poros (BJH_{tot}), medido por desorción de nitrógeno y calculado con la hipótesis de poros que tienen una geometría cilíndrica según el método BJH, igual a al menos

0,08 cm³/g, preferentemente dentro del intervalo de 0,08-0,20 cm³/g, preferentemente que varía desde 0,10 hasta 0,15 cm³/g. El sorbente activado tiene preferentemente un volumen parcial de poros que tiene dimensiones que varían desde 100 Å hasta 1000 Å (BJH_{100-1000Å}), igual a al menos 0,05 cm³/g, más preferentemente que varía desde 0,06 cm³/g hasta 0,10 cm³/g.

- 5 El sorbente térmicamente activado muestra un aumento en la superficie específica y volumen de poros que podría ser debido a la pérdida de molécula de agua de unión y reorganización de la estructura interna del sorbente. Es, por tanto, posibles que intervengan las incipientes condiciones de sinterización, que modifican la distribución de poros, mejorando así las propiedades de neutralización de los contaminantes del sorbente en las condiciones de uso (los poros de tamaño pequeño coalescen para formar poros de mayor tamaño con un efecto despreciable sobre el volumen total de los propios poros y también sobre los tamaños de partículas que permanecen constantes).

- 10 A este respecto, se debe señalar que los óxidos dolomíticos conocidos en el estado de la técnica, normalmente caracterizados por bajos valores de la superficie específica BET (normalmente inferiores a 5 m²/g), no ofrecen rendimientos comparables a los del sorbente de la presente invención. Estos sorbentes, en realidad, no solo no tienen una alta superficie específica y porosidad antes de ser introducidos en los efluentes gaseosos que se van a tratar, sino que también se someten a una sinterización más rápida tras la exposición a altas temperaturas.

Análogamente, una vez se han tratado térmicamente los sorbentes tales como cales hidratadas de alto calcio, tanto de producción normal como físicamente mejoradas (con una alta superficie específica), y calizas dolomíticas hidratadas de producción normal, indican un grado de sinterización mayor y más rápido con respecto al sorbente, el objeto de la presente invención.

- 20 En este caso, para las cales hidratadas de alto calcio normales, después de la activación térmica debido a la descomposición en óxido de calcio con liberación de agua de unión, para valores de temperatura en el orden de 500-600 °C, existe un aumento inicial en la superficie específica que pasa de valores típicos de alrededor de 15-18 m²/g a valores superiores a 30 m²/g (véase, por ejemplo, JAPCA Vol. 39, N° 1, 1989, páginas 55-57, "Some Physico-Chemical Aspects of Dry Sorbent Injection for Removal of HCl and HF from Waste Incinerator Flue Gases"). Para valores de temperatura superiores a 600 °C, sin embargo, la superficie específica experimenta una rápida disminución cuya entidad depende del aumento en la propia temperatura, es decir, cuanto mayor sea el aumento en la temperatura, más marcada será esta disminución; este deterioro en la superficie específica, que tiene lugar dentro de un intervalo de temperatura relativamente bajo, parece derivar de los efectos de sinterización. A temperaturas incluso más altas, los efectos de sinterización son progresivamente más marcados hasta tal grado que la superficie específica llegue a ser mínima, y de manera que inhiba completamente la reactividad química del sorbente con respecto a los contaminantes ácidos. Hasta 600 °C, la estructura de las partículas sigue siendo la misma y no existen signos de sinterización: la descomposición térmica a esta temperatura provoca un aumento en la superficie específica. A temperaturas superiores a 800 °C, la estructura de las partículas cambia visiblemente y a 1000 °C, la sinterización llega a ser extremadamente evidente como una reducción en la porosidad, sin que haya, sin embargo, un cambio significativo en el tamaño de partículas característico, como es el caso, por el contrario, a valores de temperatura que superan 1100 °C en los que existe la destrucción completa de la porosidad y también un aumento en el tamaño característico de los granos de partículas. Análogamente, con respecto a las cales hidratadas de alto calcio físicamente mejoradas, caracterizadas por una alta superficie específica (BET > 30 m²/g), para valores de temperatura superiores a 600 °C, la reactividad con respecto a los contaminantes ácidos, con todos los problemas de la disminución en la superficie específica descrita anteriormente, es completamente similar a la de cales hidratadas de alto calcio normales; por consiguiente, el uso de estos sorbentes físicamente mejorados puede solo estar verdaderamente justificado en los procesos de neutralización de contaminantes ácidos a temperaturas inferiores a 600 °C, en los que no existe fenómeno de deshidratación con una pérdida de agua de unión y descomposición a óxido de calcio.

- 45 Con referencia a la Figura 1, se describe a continuación un posible proceso para la preparación de la composición de sorbente, el objeto de la presente invención. La Figura 1 es una representación esquemática de una posible realización del proceso según la presente invención.

- La composición de sorbente en forma de polvo según la presente invención se puede preparar por calcinación de una roca de dolomita y posterior hidratación del óxido dolomítico (óxido mixto de calcio y magnesio) obtenido de la calcinación. La roca de dolomita tiene preferentemente un contenido de carbonato (expresado como CaCO₃+MgCO₃) igual a al menos 96 % en peso, más preferentemente igual a al menos 98 % e incluso más preferentemente al menos 99 %. La relación en porcentaje de MgCO₃:CaCO₃ es preferentemente superior o igual a 0,70, más preferentemente superior a 0,80. Las impurezas de Si, Fe y Al, expresadas como la suma de estos elementos, son preferentemente inferiores a 0,5 % en peso, más preferentemente inferiores a 0,3 % en peso.

- 55 La roca de dolomita 1 se somete a calcinación a una temperatura que varía preferentemente desde 900 °C hasta 1100 °C. La duración del tratamiento varía desde 12 hasta 36 horas, preferentemente dentro del intervalo de 24-28 horas. Las calcinaciones, que se pueden efectuar, por ejemplo, en un horno de tipo vertical K, conducen a la transformación del carbonato de calcio y magnesio de la roca de dolomita en el óxido de calcio y magnesio mixto correspondiente. El combustible 2 usado en el horno de calcinación K es preferentemente metano, ya que reduce al

mínimo la deposición de impurezas sobre el producto calcinado 3. El producto calcinado 3 que abandona el horno K está sustancialmente compuesto de un óxido mixto de calcio y magnesio. Este compuesto tiene preferentemente un título (expresado como la suma de $\text{CaO}+\text{MgO}$) superior a 96 % en peso, más preferentemente superior a 98 % en peso. El producto calcinado 3 tiene, en general, dimensiones máximas en el orden de aproximadamente 90 mm. La máxima dimensión del producto calcinado es preferentemente aproximadamente 65 mm. El producto calcinado 3 se somete entonces a tamizado, por ejemplo, por medio de una serie de tamices S. El fin del tamizado es seleccionar un óxido dolomítico 4 que consista en una fracción de polvos sustancialmente libres de partículas que tengan dimensiones inferiores a 2 mm (inferiores al tamiz) y partículas que tengan dimensiones superiores a 25 mm (superiores al tamiz), más preferentemente libres de partículas que tengan dimensiones superiores a 15 mm, incluso más preferentemente libres de partículas que tengan dimensiones superiores a 8 mm. En particular, la eliminación de la fracción inferior al tamiz corresponde al requisito de eliminar partículas que han experimentado una excesiva calcinación; se cree, en realidad, que estas partículas - que se concentran en la fracción más fina del polvo - pueden haber experimentado una sinterización parcial o total y, por consiguiente, su hidratación no permite obtener las características de porosidad y superficie específica del precursor de sorbente, el objeto de la presente invención; la eliminación de la fracción superior al tamiz, por otra parte, pretende eliminar la fracción de partículas que puede contener partes no completamente descarboxatadas.

El óxido de calcio y magnesio seleccionado 4 se somete preferentemente a trituración, por ejemplo en un molino clasificador (M1) equipado con un sistema de separación por aire, para reducir y seleccionar las dimensiones de las partículas de sorbente por tanto tamaño como densidad. La trituración permite preferentemente obtener una fracción de polvo, que está sustancialmente libre de partículas que tienen dimensiones mayores de 2 mm, más preferentemente mayores de 1 mm.

Entonces, el óxido de calcio y magnesio triturado 5 que abandona el molino M1 se hidrata para obtener la conversión del óxido dolomítico en el hidróxido respectivo. La hidratación se efectúa según técnicas conocidas en la técnica. La hidratación se lleva a cabo preferentemente a presión atmosférica de manera que tenga una conversión sustancial de CaO en Ca(OH)_2 y solo una conversión parcial de MgO en Mg(OH)_2 , obteniéndose así una composición de sorbente que comprende Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 y MgO .

Para obtener las características estructurales descritas anteriormente para la composición de sorbente de la invención, la hidratación se lleva a cabo poniendo el óxido triturado 5 en contacto, por ejemplo en un reactor de hidratación R, con una disolución acuosa que comprende al menos un compuesto modificador de la superficie específica, como se describe, por ejemplo, en el documento de patente WO 92/09528. Los ejemplos de compuestos preferidos que se pueden usar como modificadores de la superficie específica del sorbente son:

- alquilendiolos que tienen la fórmula general $\text{HO-(AO)}_n\text{-H}$, en donde A es un grupo alquileo que tiene desde 5 hasta 10 átomos de carbono y n es un número entero que varía desde 1 hasta 5.
- alcanolaminas que tienen la fórmula general R-NH-(BOH) , en donde R es hidrógeno o un grupo alquilo alifático lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, y A es un grupo C_2H_4 - o C_3H_6 -, o mezclas de uno o más de dichos alquilendiolos y alcanolaminas. Los siguientes compuestos son particularmente preferidos: etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y mezclas de los mismos.

Generalmente, la cantidad de compuesto modificador usado con respecto al óxido dolomítico a hidratar (compuesto: el óxido dolomítico ($\text{CaO}+\text{MgO}$)) está dentro del intervalo de 0,1-5 % en peso, incluso más preferentemente dentro del intervalo de 0,2 %-3 % en peso, incluso más preferentemente dentro del intervalo de 0,5 %-2,5 % en peso.

La cantidad de agua usada está en una relación ponderal agua:óxido dolomítico ($\text{CaO}+\text{MgO}$) dentro del intervalo de 0,6:1 - 0,8:1.

Al final del proceso de hidratación, el producto hidratado 6 que abandona el equipo de hidratación R tiene normalmente un contenido de agua libre (es decir, agua evaporable del sorbente regulado en termostato a 105 °C) inferior a 2 % en peso con respecto al peso del sorbente hidratado, preferentemente inferior a 1 % en peso, incluso más preferentemente inferior a 0,5 %.

El producto hidratado 6 se somete entonces a trituración, por ejemplo en un molino clasificador M2 (y posiblemente se refina en un separador de aire AS) hasta que se obtenga la composición de sorbente 7 de la invención. La composición de sorbente 7 se muele preferentemente hasta que tenga una distribución de tamaños de partícula caracterizada por un valor D_{50} inferior a o igual a 25 micrómetros, más preferentemente que varía desde 5 hasta 20 micrómetros, más preferentemente que varía desde 7 hasta 15 micrómetros, incluso más preferentemente que varía desde 10 hasta 12 micrómetros.

La composición de sorbente se muele y selecciona preferentemente de manera que tenga un índice D_{90} que varía desde 55 hasta 75 micrómetros, preferentemente desde 60 hasta 70 micrómetros.

Como ya se ha especificado, la composición de la invención también comprende óxido de magnesio. La presencia de este óxido en el precursor favorece, en realidad, el desarrollo de las características de área superficial y porosidad en el sorbente activado tras el contacto con los efluentes gaseosos a alta temperatura y, al mismo tiempo, previene los fenómenos de sinterización no deseados durante su uso.

Los altos valores de superficie específica BET y los valores de volumen total de poros BJH_{tot} que caracterizan el precursor de sorbente dolomítico activado, el objeto de la presente invención, junto con su composición química específica, permiten que estas propiedades físicas aumenten o se mantengan durante el tiempo de uso después de la fase de activación basándose en los tiempos de residencia medios del sorbente en la sección de la planta que consiste en horno y caldera de recuperación de un planta de WTE que, debido a las características fluidodinámicas peculiares típicas de estas plantas, en general, reflejan un tiempo de residencia promedio de los vapores en este área de alta temperatura normalmente en el orden de 6-10 segundos (que, sin embargo, también puede ser más largo ya que el contacto entre el efluente gaseoso y el sorbente también puede continuar aguas abajo de la caldera a lo largo de la línea de vapores).

Los productos de reacción que derivan de la neutralización de los contaminantes ácidos presentes en los efluentes gaseosos (es decir, los productos generados por la interacción del sorbente con los componentes gaseosos presentes en el efluente) se evacúan principalmente (aproximadamente 50-75 % en peso) en la sección de recuperación de cenizas de la caldera, mientras que la parte restante del sorbente se transporta a lo largo de la línea de transporte de los vapores tan lejos como la sección de tratamiento, que opera a baja temperatura. El sorbente, junto con los productos de reacción soportados por éste, se separa aquí del flujo gaseoso.

Una ventaja importante de la presente invención es que permite sustancialmente una pre-neutralización de los contaminantes ácidos, que permite una reducción en la carga a la línea de tratamiento de vapores tradicional (que opera en condiciones de "baja" temperatura) aguas abajo de la sección de la planta que consiste en el horno-caldera de recuperación. Una segunda ventaja es que optimiza el control de los contaminantes debido a la reducción en las fluctuaciones típicas en la concentración a las que frecuentemente están sometidas las plantas de incineración de residuos debido al nivelado de los picos de acidez temporales. El término "picos de acidez" se refiere a los niveles de concentración de un contaminante, en cualquier caso que tienen una duración temporal, que superó el valor de concentración promedio de dicho contaminante en una cierta cantidad (por ejemplo, 30 %), tomada como referencia (por ejemplo, el valor promedio se puede calcular basándose en un promedio anual de valores horarios promedio).

La composición de sorbente, el objeto de la presente invención, mejora el estado de la técnica conocida ya que su uso a altas temperaturas, es decir, por inyección en el efluente de combustión gaseoso (que varía aproximadamente desde 800 °C hasta 1400 °C), es más eficiente con respecto al uso de la dolomita micronizada usada como material de relleno de combustores de lecho fluidizado o inyectada en el horno en plantas de combustión, y también con respecto al uso de dispersiones de óxido o hidróxido de magnesio. En particular, la composición de sorbente según la presente invención ejerce una acción pre-neutralización eficaz de los contaminantes ácidos presentes en efluentes gaseosos que derivan de la incineración de residuos con purificación promedio da al menos 30 % superior con respecto al valor de concentración promedio de los contaminantes específicos tomados como referencia (por ejemplo, el valor promedio se puede calcular basándose en un promedio anual de los valores horarios promedio) y normalmente en el orden de 40 % para HCl, superior a 40 %, y normalmente en el orden de 75 % para SOx, superior a 80 %, y normalmente alrededor 95 % para HF. Estos resultados, además, se obtienen con dosificaciones eficaces de precursor o sorbente activado extremadamente próximas a la dosificación estequiométrica (calculada considerando el título de calcio y magnesio del precursor o sorbente activado y la carga de los tres ácidos presentes en los vapores y su relación molar $(Ca+Mg) : (S+2Cl+2F)$) y, en cualquier caso, en general, inferiores a 1,5 veces el valor de dicha relación estequiométrica. Para fines de referencia, en el presente documento se proporciona un ejemplo de concentraciones promedio de los contaminantes ácidos presentes en un efluente gaseoso producido por un proceso de combustión de residuos urbanos: 600-1000 mg/Nm³ de HCl, 40-200 mg/Nm³ de SOx, 3-25 mg/Nm³ de HF.

El sorbente, el objeto de la presente invención, por tanto, permite un ahorro significativo de sorbentes tradicionales (bicarbonato sódico, hidróxido de calcio) necesarios para neutralizar los contaminantes anteriores en sistemas de disminución a baja temperatura, situados, en general, aguas abajo de la sección de la planta de "horno-caldera de recuperación". Además, el método según la presente invención permite la optimización del control de contaminantes en un efluente gaseoso producido por un proceso de combustión, gracias al hecho de que es capaz de reducir significativamente las fluctuaciones en la concentración de los contaminantes con el tiempo, tal como las observadas, en general, en emisiones de plantas de incineración de residuos.

Además, el uso del presente sorbente después de obtener una reducción significativa en la carga de contaminante ácido en la sección de recuperación térmica de la planta mitiga la agresividad de los vapores y reduce el riesgo de desencadenar fenómenos de corrosión por ácido, que en el caso específico de plantas de WTE son particularmente agravados por la masiva presencia de HCl. El uso del sorbente de la presente invención también modifica la composición y reología de las cenizas volantes, aumentando el contenido de compuestos de magnesio y calcio y sales de magnesio, reduciendo los fenómenos de incrustación y escoriación, y manteniendo eficiencias de intercambio de alto calor durante largos periodos de operación con una productividad mejorada de la planta.

Una ventaja adicional del uso del sorbente, el objeto de la presente invención, con respecto al uso en la técnica conocida de dispersiones acuosas de óxido o hidróxido de magnesio radica en el hecho de que, como se añade al proceso en forma de polvo seco y listo para su uso, además de ser fácil y manejable de usar, no tiene ningún componente acuoso que pueda reducir la eficiencia de recuperación energética del sistema; la evaporación de 1 kg de agua de una dispersión acuosa lista para inyectar en la caldera, a partir de las condiciones de almacenamiento o la preparación a temperatura ambiente (20 °C) y presión atmosférica igual a 1 atm, es de hecho igual a aproximadamente 2595 kJ/kg (620 kcal/kg). Además, el uso de las dispersiones acuosas requiere la preparación de sofisticados sistemas de dispersión para la inyección en puntos muy específicos del aparato de combustión mediante lanzas y boquillas atomizadoras que debe permitir una atomización óptima en forma de gotitas en la corriente de vapores; estos sistemas, en general, son sofisticados y caros con respecto a los materiales y también desde un punto de vista operativo.

El uso del sorbente, el objeto de la presente invención, como agente neutralizante a alta temperatura representa una técnica mínimamente invasiva, que no requiere modificaciones significativas a la planta y, sobre todo, se puede usar económicamente en numerosos tipos de plantas de combustión.

Otras características y detalles de la presente invención se describen en los siguientes ejemplos que, sin embargo, no se debe considerar como limitantes del alcance de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1

Se llevaron a cabo una serie de pruebas de laboratorio en el precursor dolomítico, el objeto de la presente invención, para evaluar los efectos de un tratamiento térmico (sorbente activado) comparable a aquél en el que el sorbente se somete a condiciones normales de uso.

Se llevaron a cabo pruebas comparativas en sorbentes normales disponibles a la venta, tales como cal hidratada dolomítica y cal hidratada de alto calcio. Estas sales son de producción normal, es decir, no han sido sometidas a procesos de síntesis particulares ni a tratamiento post-síntesis para aumentar su superficie específica o porosidad.

Las pruebas para evaluar las características físicas de los sorbentes activados térmicamente se efectuaron usando un reactor de lecho fijo, mantenido a una temperatura predefinida de aproximadamente 1000 °C y bajo una atmósfera de nitrógeno inerte. La muestra de precursor probada se dejó en el reactor a la temperatura anterior durante un tiempo (tiempo de activación) igual a 10 segundos (siendo esta duración considerada el máximo tiempo de operación del sorbente en condiciones reales de aplicación).

La composición química del precursor es la siguiente: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Mg(OH)}_2 = 80,5\%$ en peso, $\text{MgO} = 19,2\%$ en peso, $\text{Mg:Ca} = 0,61$, impurezas $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,30\%$ en peso.

El sorbente así activado (muestra A) se enfrió en una secadora de laboratorio y luego se sometió a un examen porosimétrico por medio de un analizador de absorción de gases Quantachrome Instruments - Nova 2000 Series.

Las pruebas comparativas, llevadas a cabo después de la activación de la cal hidratada dolomítica (muestra B) y cal hidratada de alto calcio (muestra C), se efectuaron según el mismo procedimiento.

Se hizo una serie de seis mediciones para cada muestra probada, para evaluar: superficie específica (BET), volumen total de poros (BJH_{tot}) y volumen total de poros que tienen dimensiones dentro del intervalo de 100-1000 Å ($\text{BJH}_{100-1000\text{Å}}$). Los resultados de estas mediciones (valor promedio) se indican en la Tabla 1.

TABLA 1 - Evolución de las características físicas de las muestras térmicamente activadas

Muestra de sorbente	Precursor (antes de la activación térmica a $T = 1000\text{ °C}$ durante un tiempo $t = 10$ segundos)			Sorbente activado (después de la activación térmica a $T = 1000\text{ °C}$ durante un tiempo $t = 10$ segundos)		
	BET	BJH_{tot}	BJH (100-1000Å)	BET	BJH_{tot}	BJH (100-1000Å)
A	26	0,07	0,048	32	0,11	0,08
B	17	0,045	0,028	19	0,054	0,041
C	16	0,08	0,052	18	0,05	0,034

Los resultados de la Tabla 1 muestran cómo el sorbente activado indica un aumento en la superficie específica y porosidad con respecto al precursor que, expresados en porcentajes, están respectivamente en el orden de 23 % y

57 %, con un porcentaje de aumento en el volumen parcial de poros que tienen dimensiones que varían desde 100 Å hasta 1000 Å (BJH_{100-1000Å}) aproximadamente igual a 67 %.

Ejemplo 2

5 Se sometió el sorbente activado a una serie de pruebas de laboratorio para evaluar los rendimientos de neutralización a alta temperatura de los compuestos gaseosos SO₂, HCl y HF, en comparación con sorbentes tradicionales, cal hidratada y bicarbonato sódico, siendo el último usado en sus condiciones óptimas de rendimiento con respecto a la neutralización (a baja temperatura) de los compuestos ácidos anteriores.

Las pruebas para evaluar los rendimientos de disminución del sorbente se efectuaron en la planta piloto a escala de laboratorio del tipo esquemáticamente ilustrado en la Figura 2.

10 Con referencia a la Figura 2, la planta piloto está compuesta por:

- una línea de vidrio L para transportar un flujo de gas a purificar;
- un reactor regulado por termostato R que contiene una muestra del sorbente S a probar, situado en forma de un lecho fijo dentro de la línea L;
- 15 - uno o más cilindros C que contienen una mezcla de gases que tiene una composición certificada para alimentar el flujo de gas a purificar sobre el sorbente S dentro del reactor R;
- una unidad de análisis cualitativo y cuantitativo D, equipada con un detector de tipo FT-IR, para determinar las concentraciones de las especies contaminantes residuales en el flujo de gas que abandona el reactor R, aguas abajo del contacto de gas con el sorbente S;
- 20 - una unidad de absorción A usada alternativamente con la unidad D para recoger el flujo de gas que abandona el reactor R (cuando la unidad D no está funcionando).

La planta también está equipada con medidor de flujo de gas, temperatura y presión (no mostrados en la Figura 2).

Las mezclas de gas usadas para las pruebas fueron las siguientes:

- para la prueba de SO₂, mezcla de SO₂ en nitrógeno (concentración 1069,0 mg de SO₂/Nm³);
- para la prueba de HCl, mezcla de HCl en nitrógeno (concentración 1433,1 mg de HCl/Nm³);
- 25 - para la prueba de HF, mezcla de HF en nitrógeno (concentración 44,6 mg de HF/Nm³).

Ninguna de las mezclas de gas indicadas anteriormente contiene o agua o dióxido de carbono.

30 Las pruebas se efectuaron manteniendo el sorbente activado (identificado con la letra F y correspondiente a la muestra A activada del Ejemplo 1) en el reactor regulado por termostato en diferentes condiciones de alta temperatura (T = 800 °C, T = 900 °C y T = 1050 °C) y los sorbentes tradicionales, cal hidratada de alto calcio (identificada con la letra D) y bicarbonato sódico (identificado con la letra E), a valores térmicos óptimos para ejercer su capacidad neutralizadora específica (condiciones de baja temperatura - T = 135 °C y T = 190 °C). La cantidad de cada sorbente usado para cada prueba corresponde a dos veces la cantidad de sorbente teóricamente necesaria (estimada considerando que la reacción tiene lugar completamente al 100 %, es decir, la dosificación estequiométrica), para neutralizar la carga de contaminante ácido específico probado cada vez.

35 Se efectuó una serie de seis mediciones de los rendimientos de neutralización con respecto al contaminante específico probado para cada sorbente. Las Tablas 2-4 a continuación indican los rendimientos de disminución medidos para cada una de las muestras descritas anteriormente con respecto a los contaminantes SO₂, HCl y HF.

40 Los rendimientos se calcularon como porcentaje del valor de la concentración de compuesto contaminante aguas abajo del tratamiento ([SO₂]_{salida}, [HCl]_{salida}, [HF]_{salida}) con respecto a la concentración total de compuesto contaminante presente en el flujo gaseoso que abandona el cilindro y se introduce en el sistema ([SO₂]_{salida}, [HCl]_{salida}, [HF]_{salida}) del siguiente modo:

$$\frac{[\text{SO}_2]_{\text{entrada}} - [\text{SO}_2]_{\text{salida}}}{[\text{SO}_2]_{\text{entrada}}} \times 100$$

$$\frac{[\text{HCl}]_{\text{entrada}} - [\text{HCl}]_{\text{salida}}}{[\text{HCl}]_{\text{entrada}}} \times 100$$

$$\frac{[HF]_{\text{entrada}} - [HF]_{\text{salida}}}{[HF]_{\text{entrada}}} \times 100$$

Las tablas muestran el valor de rendimiento de disminución mínimo y máximo observado en las seis mediciones.

TABLA 2 - Rendimiento de disminución de SO₂

Sorbente	Rendimiento de disminución de SO ₂ (%)				
	T = 135 °C	T = 190 °C	T = 800 °C	T = 900 °C	T = 1050 °C
D	22-28	17-21	----	----	----
E	32-39	49-54	----	----	----
F	----	----	69-76	78-82	78-83

5

TABLA 3 - Rendimiento de disminución de HCl

Sorbente	Rendimiento de disminución de HCl (%)				
	T = 135 °C	T = 190 °C	T = 800 °C	T = 900 °C	T = 1050 °C
D	51-57	59-66	----	----	----
E	58-62	68-73	----	----	----
F	----	----	65-68	67-72	69-72

TABLA 4 - Rendimiento de disminución de HF

Sorbente	Rendimiento de disminución de HF (%)				
	T = 135 °C	T = 190 °C	T = 800 °C	T = 900 °C°	T = 1050 °C
D	88-95	92-95	----	----	----
E	19-25	24-28	----	----	----
F	----	----	79-85	84-86	83-87

10 Ejemplo 3

Se llevó a cabo un experimento a escala real para tratar un efluente que derivaba de una planta de WTE de residuos urbanos compuesta de una línea con un horno de tipo rejilla y una caldera de recuperación integrada que tiene una capacidad de tratamiento total igual a aproximadamente 230 toneladas por día de residuos y una carga térmica en el orden de 28 MW y una producción de vapor de agua supercalentado de aproximadamente 32 t/h (40 bares de presión y temperatura de 400 °C). La configuración de la planta concebida para la purificación de efluentes de combustión consiste, en secuencia, en una torre de reacción seca con la inyección de bicarbonato sódico y carbono activo, un filtro de tela, un sistema DeNOx catalítico (SCR) y un lavado en húmedo. El caudal de los efluentes gaseosos es igual a aproximadamente 44000-46000 Nm³/h con concentraciones típicas de contaminantes ácidos (SO₂, HCl, HF) en los vapores de combustión no tratados en el orden de 1000-1200 mg de HCl/Nm³ (valor promedio: 1080 mg de HCl/Nm³), 25-41 mg de SO₂/Nm³ (valor promedio: 32 mg de SO₂/Nm³) y 10-15 mg de HF/Nm³ (valor promedio: 11 mg de HF/Nm³) y un consumo específico promedio de bicarbonato sódico igual a 16-18 kg de NaHCO₃/t_{Residuo}.

La prueba se llevó a cabo considerando las concentraciones de contaminantes en la salida de la caldera de recuperación y los consumos específicos de bicarbonato sódico en los 5 meses antes del experimento (Escenario 3.0) y comparando estas concentraciones con las de un periodo que tiene una duración igual en la que se usó el precursor de la presente invención (Escenario 3.1), inyectado en la sección de la planta compuesta del horno y

25

caldera de recuperación integrada, específicamente en el área de post-combustión (temperatura de los vapores aproximadamente 950 °C), con dosificación automática, que pretende mantener las concentraciones de los contaminantes que abandonan la caldera aproximadamente en un punto de referencia fijo, correspondiente a una dosificación promedio eficaz igual a aproximadamente 1,14 veces la dosificación estequiométrica (la última se calculó considerando el título de calcio y magnesio del precursor y la carga de los tres ácidos presentes en los vapores y su relación molar $(Ca+Mg):(S+2Cl+2F)$). Durante los dos periodos de la prueba, la emisión a la chimenea demostró ser comparable al valor umbral predefinido por el punto fijo.

Los resultados promedio de la prueba se indican en la Tabla 5 a continuación:

TABLA 5 - Retirada de contaminantes y consumo específico promedio de bicarbonato sódico

<i>Condiciones de prueba</i>	<i>Concentraciones promedio en la salida de la caldera (mg/Nm³)</i>		<i>Consumo específico promedio de bicarbonato sódico (kg/t_{Residuo})</i>	
	<i>[SO₂]</i>	<i>[HCl]</i>	<i>[HF]</i>	<i>NaHCO₃</i>
Escenario 3.0	31,1	1079,8	10,6	17,58 (100 %)
Escenario 3.1	3,3	632,9	1,8	8,96 (51 %)
Diferencia	-27,8	-446,9	-8,8	-8,62 (-49 %)
Rendimiento de disminución (%)	89,5	41,4	83,0	-----

Ejemplo 4

Se llevó a cabo un experimento a escala real adicional para tratar un efluente que derivaba de una planta de WTE de residuos urbanos compuesta de una línea con un horno de tipo rejilla y una caldera de recuperación integrada que tiene una capacidad de tratamiento total igual a aproximadamente 150 toneladas por día de residuos y una carga térmica en el orden de 21 MW y una producción de vapor de agua supercalentado de aproximadamente 25 t/h (38 bares de presión y temperatura de 380 °C). La configuración de la planta concebida para la purificación de efluentes de combustión consiste, en secuencia, en un precipitador electrostático, un reactor de contacto "seco" en el que se inyectan bicarbonato sódico y carbono activo, adecuadamente premezclados, un filtro de tela y un sistema DeNOx catalítico (SCR). El caudal de los vapores es igual a aproximadamente 45000-47000 Nm³/h con concentraciones típicas de contaminantes ácidos (SO₂, HCl, HF) en la composición de vapores de combustión no tratados en el orden de 600-800 mg de HCl/Nm³ (valor promedio: 728 mg de HCl/Nm³), 35-80 mg de SO₂/Nm³ (valor promedio: 55 mg de SO₂/Nm³) y 1-6 mg de HF/Nm³ (valor promedio: 3 mg de HF/Nm³) y un consumo específico promedio de bicarbonato sódico igual a 16-18 kg de NaHCO₃/t_{Residuo}.

También en este caso, la prueba se llevó a cabo considerando las concentraciones de contaminantes en la salida de la caldera de recuperación y los consumos específicos de bicarbonato sódico en el mes antes del experimento (Escenario 4.0) y comparando los mismos con lo que se observó durante el periodo de prueba (Escenario 4.1), que duró un mes, durante el que el precursor innovador de la presente invención se inyectó en la sección de horno-caldera de recuperación, específicamente en la cámara de combustión (temperatura de los vapores aproximadamente 1000 °C), con dosificación automática, que pretende mantener las concentraciones de los contaminantes que abandonan la caldera aproximadamente en un punto de referencia fijo, correspondiente a una dosificación promedio eficaz igual a aproximadamente 1,08 veces la dosificación estequiométrica, considerando el título de calcio y magnesio del precursor y la carga de los tres ácidos presentes en los vapores y su relación molar $(Ca+Mg) : (S+2Cl+2F)$.

Durante los dos periodos de la prueba, la emisión a la chimenea demostró ser comparable al valor umbral predefinido por el punto fijo.

Los resultados promedio de la prueba se indican en la Tabla 6 a continuación:

TABLA 6 - Retirada de contaminantes y consumo específico promedio de bicarbonato sódico

<i>Condiciones de prueba</i>	<i>Concentraciones promedio en la salida de la caldera (mg/Nm³)</i>		<i>Consumo específico promedio de bicarbonato sódico (kg/t_{Residuo})</i>	
	<i>[SO₂]</i>	<i>[HCl]</i>	<i>[HF]</i>	<i>NaHCO₃</i>

Escenario 4.0	54,2	727,6	3,39	17,61 (100 %)
Escenario 4.1	32,0	494,1	0,02	11,34 (64 %)
Diferencia	-22,2	-233,5	-3,4	-6,27 (-36 %)
Rendimiento de disminución (%)	40,9	32,1	99,4	-----

Ejemplo 5

- Se llevó a cabo un experimento a escala real adicional para tratar un efluente que derivaba de una planta de WTE de residuos urbanos compuesta de dos líneas estructuralmente idénticas con un horno de tipo rejilla y una caldera de recuperación integrada que tenían cada una una capacidad de tratamiento igual a aproximadamente 580 toneladas por día de residuos, una carga térmica en el orden de 68 MW y una producción de vapor de agua supercalentado de aproximadamente 75 t/h (52 bares de presión y temperatura de 425 °C). La configuración de la planta concebida para la purificación de efluentes de combustión consiste, en secuencia, en un precipitador electrostático, un reactor de contacto "seco" en el que se inyectan, adecuadamente premezclados, bicarbonato sódico y carbono activo, un filtro de tela y un sistema DeNOx catalítico (SCR). El caudal de los vapores en las condiciones de carga continua máxima está dentro del intervalo, para cada línea, de 126000-130000 Nm³/h con concentraciones típicas de contaminantes ácidos (SO₂, HCl) en la composición de vapores de combustión sin tratar en el orden de 400-700 mg de HCl/Nm³ (valor promedio: 600 mg de HCl/Nm³), 20-80 mg de SO₂/Nm³ (valor promedio: 45 mg de SO₂/Nm³) y un consumo específico promedio de bicarbonato sódico igual a 15-16 kg de NaHCO₃/t_{Residuo}.
- La prueba se efectuó comparando el funcionamiento de las dos líneas, considerando las concentraciones de contaminantes en la salida de la caldera de recuperación y los consumos específicos de bicarbonato sódico dentro de un mismo periodo de tiempo, durante el que el precursor innovador, el objeto de la presente invención, no se dosificó en una línea (referencia) (Escenario 5.0, Línea 5.0), mientras que la dosificación de dicho precursor se efectuó en la otra línea (Escenario 5.1, Línea 5.1).
- La prueba, programada para reducir al mínimo la posibilidad de tener variaciones significativas en las características de los residuos enviados a WTE en los dos escenarios, pretendía evaluar la eficiencia de la composición de sorbente, el objeto de la presente invención, en una gestión de planta normal a pleno régimen garantizando la constancia de operación completa y sobre todo amortiguando los picos de emisión.
- Durante el experimento que duró durante un periodo de cinco días, la cantidad horaria de residuos alimentados a las dos líneas de WTE, que operaron a pleno régimen, se mantuvo prácticamente idéntica (desviación máxima que varía desde 500-1200 kg/h); el precursor se inyectó en la sección de horno-caldera de recuperación, específicamente en el área post-combustión (temperatura de los vapores alrededor 900-950 °C), con una dosificación fija, correspondiente a una dosificación promedio eficaz igual a aproximadamente 1,14 veces la dosificación estequiométrica, considerando el título de calcio y magnesio del precursor y la carga de los ácidos presentes en los vapores y su relación molar (Ca+Mg) : (S+2Cl), definida para obtener un rendimiento de purificación también bajo las condiciones de concentración "pico" más desfavorables, en cualquier caso superior a 25 % con respecto a HCl y superior a 70 % para SO₂.

Los resultados promedio de toda la prueba se indican en la Tabla 7 a continuación:

TABLA 7 - Retirada de contaminantes y consumo específico promedio de bicarbonato sódico

Test condiciones	Concentraciones promedio en la salida de la caldera (mg/Nm ³)			Consumo específico promedio de bicarbonato sódico (kg/t _{Residuo})
	[SO ₂]	[HCl]	[HF]	NaHCO ₃
Escenario 5.0	67,8	597,5	-----	15,67 (100 %)
Escenario 5.1	7,7	400,8	-----	7,99 (51 %)
Diferencia	-60,1	-196,7	-----	-7,68 (- 49 %)
Rendimiento de disminución (%)	88,6	32,9	-----	-----

La Tabla 8, por otra parte, muestra la tendencia referente a los picos contaminantes; se puede observar que también en las condiciones en que existen picos de acidez con respecto a la concentración promedio de contaminantes ácidos presentes en los vapores, con el uso de la composición de sorbente dolomítico, el objeto de la presente invención, en cualquier caso se puede mantener un funcionamiento más uniforme de la planta, con una reducción en la cantidad de reactivos alcalinos a lo largo de la línea de vapores para promover la neutralización de los gases ácidos antes de que los vapores que abandonan la chimenea se introduzcan en la atmósfera.

TABLA 8 - Reducción en los picos contaminantes (en una base horaria) y consumo específico de bicarbonato sódico

Escenario 5.0 (Línea 5.0)			Escenario 5.1 (Línea 5.1)			Diferentes escenarios		
Conc. horaria promedio de "pico" de contaminante que abandona la caldera (mg/Nm ³)		Consumo específico horario promedio de NaHCO ₃ (kg/tResiduo)	Conc. horaria promedio de "pico" de contaminante que abandona la caldera (mg/Nm ³)		Consumo específico horario promedio de NaHCO ₃ (kg/tResiduo)	Conc. horaria promedio de contaminantes que abandonan la caldera (%)		Consumo específico horario promedio de NaHCO ₃ (%)
[SO ₂]	[HCl]	NaHCO ₃	[SO ₂]	[HCl]	NaHCO ₃	[SO ₂]	[HCl]	NaHCO ₃
116,0	720,5	21,99	6,8	478,8	9,79	-94,2	-33,6	-55,5
141,9	1004,0	40,84	4,7	461,9	8,73	-96,7	-54,0	-78,6
109,2	698,6	23,78	1,8	457,6	8,60	-98,4	-34,5	-63,8
102,1	846,3	22,57	2,0	427,4	8,51	-98,4	-49,5	-69,1
113,7	852,0	31,83	5,6	532,5	13,82	-95,0	-35,5	-56,6
94,7	733,1	20,99	4,0	506,7	12,44	-95,8	-30,9	-40,7
95,2	722,5	20,38	2,9	508,2	13,09	-96,9	-29,7	-35,8
92,2	574,2	17,54	1,5	347,1	7,17	-98,4	-39,6	-59,1
97,5	568,2	14,80	3,0	380,6	7,06	-96,9	-33,0	-52,3
106,3	581,9	17,78	7,1	415,5	9,73	-93,3	-28,6	-45,3
111,8	643,6	20,62	13,3	472,9	9,72	-88,1	-26,5	-52,9
95,6	661,2	17,92	10,4	378,5	8,17	-89,1	-42,7	-54,4
93,4	731,5	18,43	12,3	432,7	9,17	-86,8	-40,9	-50,2
93,6	815,2	23,29	16,8	445,2	9,08	-82,1	-45,4	-61,0
115,7	842,1	19,11	15,8	486,0	10,20	-86,4	-42,3	-46,6
107,5	780,0	22,50	17,0	494,3	9,36	-84,2	-36,6	-58,4
156,3	713,4	18,37	21,1	508,1	9,94	-86,5	-28,8	-45,9
197,9	988,1	32,02	30,7	542,9	11,67	-84,5	-45,1	-63,6
84,8	810,4	17,47	2,0	548,6	10,53	-76,4	-32,3	-39,8
97,9	874,9	23,08	24,9	580,5	12,83	-74,5	-33,7	-44,4
108,1	866,2	23,34	28,7	570,7	12,64	-73,5	-34,1	-45,8

Ejemplo 6

Se efectuó la evaluación comparativa de las modificaciones de la composición y la reología de las cenizas volantes que derivan de un proceso de combustión de residuos sin y con la adición del precursor, el objeto de la presente invención, en dos series de cinco muestras, cada una recogida en las dos condiciones de operación diferentes del

caso citado en el EJEMPLO 3 (Escenario 3.0 y Escenario 3.1). La composición química de las cenizas volantes se evaluó por medio de espectrometría de fluorescencia de rayos X, mientras que la temperatura de reblandecimiento se determinó usando un horno de gradiente eléctrico según el siguiente procedimiento: se mezcló con agua desionizada una alícuota de polvo de cada muestra hasta que se obtuvo una pasta plástica, con la que se preparó una muestra de prueba en forma de un pirámide que tenía una base cuadrada de 2 cm de altura y un lado de base de 1 cm. Se secaron las muestras de prueba en un horno a 90 °C y luego se introdujeron en el horno eléctrico. Entonces se estableció un ciclo de calentamiento, programado con un gradiente de 5 °C/min y se registró para cada muestra de prueba la temperatura en correspondencia con la que colapsó la pirámide. Los resultados de las pruebas se indican en la Tabla 9.

- 10 La Tabla 10, por otra parte, muestra la composición química y la temperatura de reblandecimiento de las cenizas volantes capturadas, aguas abajo de la sección de la planta de horno-caldera de recuperación, por el filtro de tela.

TABLA 9 - Composición y temperatura de reblandecimiento de las cenizas volantes de la caldera

Porcentaje en la composición química de cenizas volantes (% en masa)	Muestras de cenizas volantes (caldera)	
	Escenario 3.0	Escenario 3.1
SiO ₂	16,3-18,0	11,9-12,2
Al ₂ O ₃	8,5-9,3	5,3-5,4
Na ₂ O	4,5-4,7	3,2-4,1
K ₂ O	4,2-4,5	3,0-3,7
CaO	24,4-26,5	26,5-27,8
MgO	2,4-2,7	8,2-9,6
SO ₃ tot	18,7-20,4	20,2-21,3
Fe ₂ O ₃ tot	3,3-3,5	2,1-2,5
F	< 0,1-0,3	0,3-0,5
Cl	1,2-1,3	4,3-4,5
Temperatura de reblandecimiento (°C)	1250-1260	1300-1320

- 15 Los resultados de la Tabla 9 muestran la composición modificada de las cenizas volantes de la caldera y el aumento en la temperatura de reblandecimiento tras el uso de la composición de sorbente, el objeto de la presente invención.

En este caso, se puede observar el aumento en la temperatura de reblandecimiento de las cenizas volantes, que también están enriquecidas no solo en CaO y MgO, sino también en SO₃, Cl y F.

TABLA 10 - Composición y temperatura de reblandecimiento de las cenizas volantes en el filtro de tela

Porcentaje en la composición química de cenizas volantes (% en masa)	Muestras de cenizas volantes (filtro de tela)	
	Escenario 3.0	Escenario 3.1
Na	35,6-38,5	34,9-38,1
Cl	46,5-49,2	44,3-49,0
SO ₄	7,1-8,6	5,2-6,6
K	1,5-1,8	2,0-2,4
Zn	1,0-1,7	1,4-1,9
Br	0,3-0,5	0,2-0,5
Pb	0,1-0,3	0,1-0,5

<i>Porcentaje en la composición química de cenizas volantes (% en masa)</i>	<i>Muestras de cenizas volantes (filtro de tela)</i>	
	<i>Escenario 3.0</i>	<i>Escenario 3.1</i>
Ca	0,3-1,0	0,7-1,1
Mg	< 0,1-0,2	0,1-0,3
Fe	0,1-0,3	0,1-0,2
F	0,05-0,3	0,1-0,3
Si	0,1-0,2	0,1-0,3
Temperatura de reblandecimiento (°C)	720-750	740-750

Los resultados de la Tabla 10 muestran una composición química prácticamente invariable y constancia en la temperatura de reblandecimiento para las cenizas capturadas por el filtro de tela, aguas abajo de la sección de la planta de horno-caldera de recuperación, para ambas condiciones de operación del caso citado en el EJEMPLO 3 (Escenario 3.0 y Escenario 3.1). En particular, se puede observar cómo, en los dos casos operativos, la presencia de los elementos calcio y magnesio es absolutamente comparable, ya que la intención específica de la presente invención es preparar un sorbente dolomítico caracterizado por una distribución extremadamente precisa de tamaños de partículas de manera que el mismo sorbente pueda ejercer totalmente su acción pre-neutralización con respecto a los compuestos ácidos presentes en los vapores y modificar la composición y reología de las cenizas volantes en la sección de la planta compuesta de la cámara de combustión y la caldera de recuperación.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de sorbente en forma de polvo, que comprende hidróxido de calcio (Ca(OH)_2), hidróxido de magnesio (Mg(OH)_2) y óxido de magnesio (MgO), teniendo dicha composición un área de la superficie específica BET superior a $20 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente superior a $25 \text{ m}^2/\text{g}$, incluso más preferentemente superior a $35 \text{ m}^2/\text{g}$, en donde dicho óxido de magnesio (MgO) está presente en tal cantidad que la relación entre el peso del óxido de magnesio (MgO) y el peso total del hidróxido de calcio y de magnesio ($\text{MgO}/(\text{Ca(OH)}_2 + \text{Mg(OH)}_2)$) está dentro del intervalo de 0,15-0,40, incluso más preferentemente dentro del intervalo de 0,22-0,38.
2. La composición de sorbente según la reivindicación 1, que tiene un volumen total de poros (BJH) superior a $0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$, preferentemente que varía desde $0,07$ hasta $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$, más preferentemente desde $0,07$ hasta $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$.
3. La composición de sorbente según la reivindicación 1 o 2, que tiene un volumen parcial de poros de los poros que tienen dimensiones que varían desde $100 \text{ \AA}$ hasta $1000 \text{ \AA}$ ($\text{BJH}_{100-1000 \text{ \AA}}$) superior a $0,04 \text{ cm}^3/\text{g}$, preferentemente dentro del intervalo de $0,04$ - $0,08 \text{ cm}^3/\text{g}$.
4. La composición de sorbente en forma de polvo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 3, en donde la relación ponderal Mg/Ca está dentro del intervalo de 0,53-0,65, incluso más preferentemente dentro del intervalo de 0,58- 0,63.
5. Un proceso de preparación de una composición de sorbente en forma de polvo según uno o más de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende al menos las siguientes etapas:
 - (a) calcinar una roca de dolomita que comprende CaCO_3 y MgCO_3 a una temperatura que varía desde $900 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, obteniéndose un óxido de calcio-magnesio mixto;
 - (b) seleccionar dicho óxido mixto para obtener una fracción de polvo sustancialmente libre de partículas que tienen dimensiones inferiores a 2 mm y partículas que tienen dimensiones superiores a 25 mm ;
 - (c) hidratar dicho óxido mixto seleccionado poniéndolo en contacto con una disolución acuosa de al menos un agente modificador de la superficie específico;
 - (d) triturar dicho óxido mixto hidratado.
6. Un método de control de la emisión de sustancias contaminantes en un efluente gaseoso producido por un proceso de combustión que comprende al menos las etapas de:
 - (a) proporcionar una composición de sorbente en forma de polvo según las reivindicaciones 1 a 4;
 - (b) poner en contacto dicha composición de sorbente con el efluente gaseoso a una temperatura dentro del intervalo de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ - $1400 \text{ }^\circ\text{C}$.
7. El método según la reivindicación 6, en donde dicha temperatura varía desde 850 hasta $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente desde 900 hasta $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.
8. El método según la reivindicación 6 o 7, en donde dicha composición de sorbente se introduce en la proximidad de una zona de combustión.
9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 6 a 8, que también comprende una etapa de recuperación de calor de dicho efluente gaseoso por medio de al menos un intercambiador de calor.
10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 6 a 9, que también comprende una etapa de purificación de dicho efluente gaseoso a una temperatura inferior a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente inferior a $350 \text{ }^\circ\text{C}$, más preferentemente que varía desde $150 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

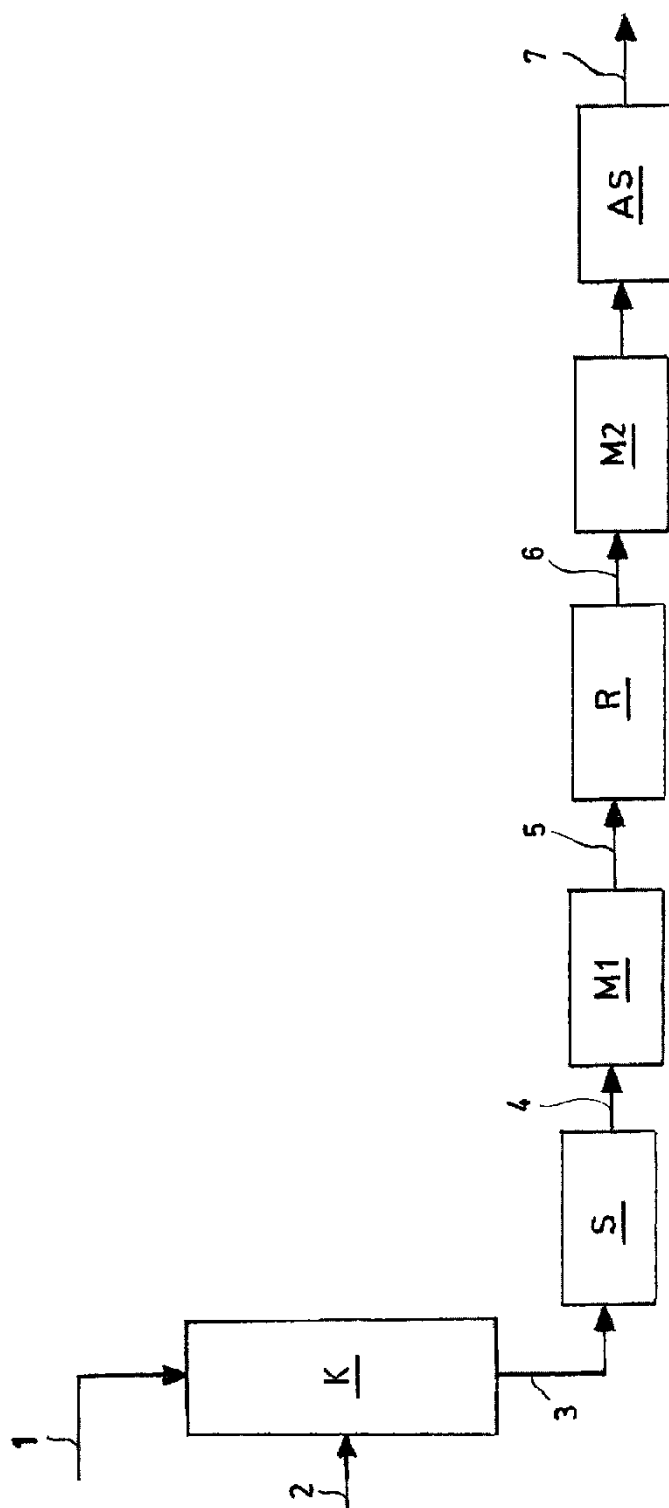


Fig.1

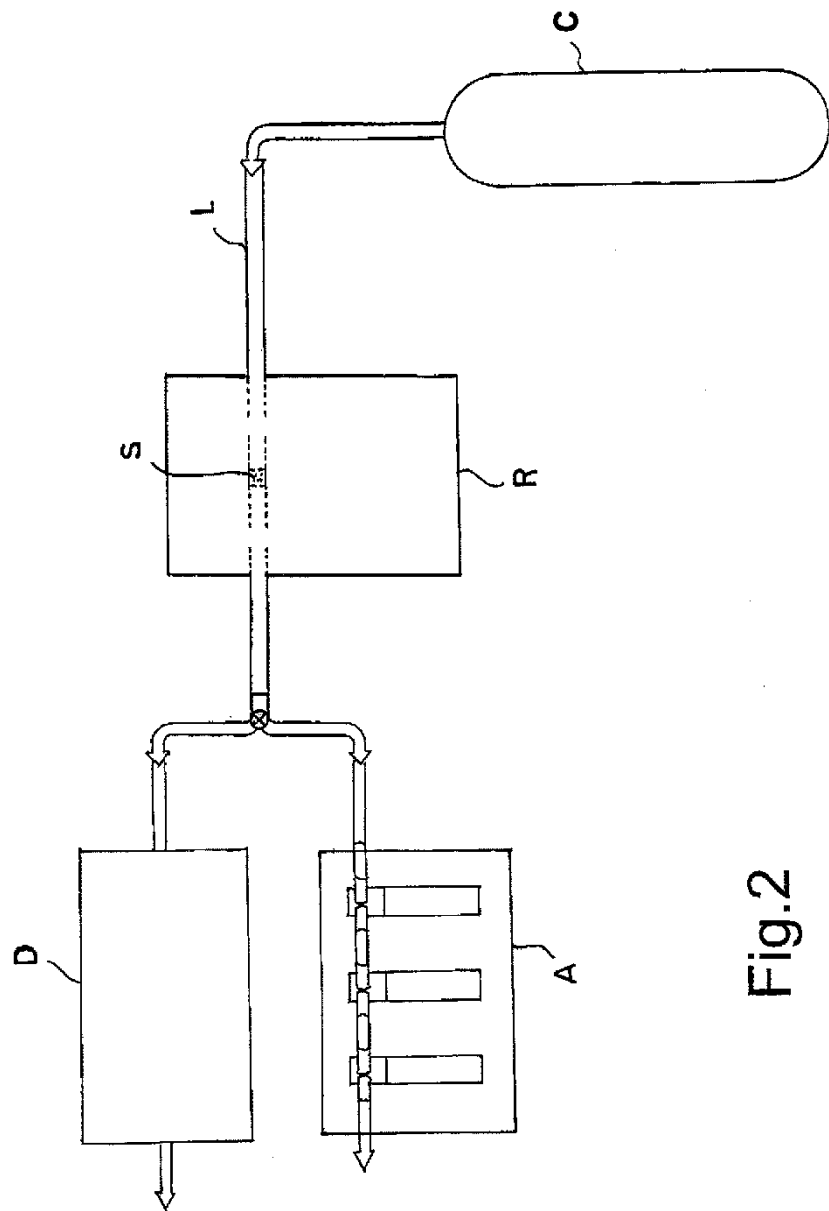


Fig.2