

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 035630

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента

2020.07.17

(51) Int. Cl. B01D 53/00 (2006.01)

(21) Номер заявки

201591469

(22) Дата подачи заявки

2014.03.17

---

(54) СНИЖЕНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ОБРАЗОВАНИЯ  
ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЯ

---

(31) 61/788,442; 14/210,909

(56) US-A1-20120272877

(32) 2013.03.15; 2014.03.14

JP-A-2012506483

(33) US

US-B2-7413719

(43) 2016.01.29

US-A1-20120292564

(86) PCT/US2014/030244

US-A1-20120174830

(87) WO 2014/145473 2014.09.18

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

НОКС П ИНТЕРНЭШНЛ, ЛТД. (US)

(72) Изобретатель:

Котч Джордж М., Эбботт Мюррей,  
Батаниан Салли (US)

(74) Представитель:

Нилова М.И. (RU)

035630  
B1

(57) Порошковые компоненты, содержащие кальций, оксид алюминия, диоксид кремния, железо, магний, и галогеновый сорбент используют в комбинации при сжигании угля для достижения экологических преимуществ. Сорбенты добавляют в уголь перед сжиганием и/или добавляют в пламя или ниже по потоку от пламени. Содержание щелочи и хлора в порошке минимизируют, чтобы смягчить образование нежелательных отложений, особенно когда его применяют с суббитуминозными и бурыми углями.

B1

035630

### Перекрестная ссылка на более ранние заявки

Настоящая заявка испрашивает приоритет на основании заявки на патент США № 14/210909, поданной 14 марта 2014 г., и предварительной заявки на патент США № 61/788442, поданной 15 марта 2013 г., содержание которых полностью включено в настоящую заявку посредством ссылки.

### Область техники и уровень техники

Согласно настоящему изобретению предложены композиции и способы для уменьшения содержания ртути, оксидов азота и/или оксидов серы, выбрасываемых в атмосферу после сжигания содержащего ртуть топлива, такого как уголь. В частности, согласно настоящему изобретению предложено добавление различных галогеновых и других сорбирующих композиций в систему сжигания угля в ходе сжигания. Применение сорбентов уменьшает выбросы загрязняющих веществ и препятствует образованию отложений в печи.

Во всем мире существуют значительные запасы угля, способные удовлетворить большую часть мировой потребности в энергии в течение двух следующих столетий. Высокосернистый уголь присутствует в избытке, однако требует стадий обработки, направленных на ослабление воздействий на окружающую среду, для предотвращения выброса в атмосферу избыточного количества серы после сжигания. В США уголь с низким содержанием серы встречается в форме угля с низким значением БТЕ (британская термическая единица) в бассейне полигитуминозных углей реки Паудер в Вайоминге и Монтане, в месторождениях бурого угля в центральной части севера США в Северной и Южной Дакоте и в месторождениях бурого угля в Техасе. Но даже когда угли содержат мало серы, они все же содержат заметные уровни элементарной и окисленной ртути и/или других тяжелых металлов.

К сожалению, ртуть, по меньшей мере, частично улетучивается при сжигании угля. В результате, ртуть обычно не остается с золой, но скорее становится компонентом дымовых газов. Если не осуществляют стадий обработки, направленных на ослабление воздействия на окружающую среду, ртуть обычно выделяется из устройства для сжигания угля в окружающую атмосферу. В настоящее время часть ртути улавливают с помощью вспомогательного оборудования, например, в системах контроля с мокрой очисткой и СКР (селективное каталитическое восстановление). Однако большая часть ртути не улавливается и поэтому выпускается через выпускную трубу.

Выбросы ртути в атмосферу в США составляют приблизительно 50 т в год. Значительную долю выпуска составляют выбросы из устройств сжигания угля, таких как электрические устройства. Ртуть является известным экологически опасным веществом и приводит к проблемам со здоровьем как у людей, так и у животных. Чтобы защитить здоровье населения и сохранить окружающую среду, в энергетической промышленности проводят разработку, испытание и внедрение систем для снижения уровня выбросов ртути из установок. При сжигании углеродсодержащих материалов желательно иметь в распоряжении способ, в котором ртуть и другие нежелательные соединения улавливают и удерживают после фазы сжигания, так что они не высвобождаются в атмосферу.

При сжигании угля выделяются другие загрязняющие вещества, такие как оксиды азота ( $NO_x$ ) и оксиды серы ( $SO_x$ ). Они вносят вклад в проблемы окружающей среды, такие как смог и кислотный дождь. В промышленности активно добиваются способов снижения выбросов также и этих загрязняющих веществ.

Некоторые операторы угольных установок получают право на налоговые скидки по §45 кодекса Международной справочной системы по источникам информации об окружающей среде за их усилия в уменьшении выбросов этих загрязняющих веществ. При некоторых условиях эти операторы наблюдали нежелательные отложения в своих печах. Например, когда в качестве топлива сжигают суббитуминозные угли с низким содержанием серы, на поверхностях труб бойлера обычно образуются отложения, что приводит к более низкой эффективности теплообмена и повышенным эксплуатационным расходам.

Соответственно операторы испытывают потребность в сорбирующих композициях и способах их применения, которые обеспечивают достижение требуемого снижения выбросов загрязняющих атмосферу веществ не в ущерб эффективности нагрева.

### Краткое описание изобретения

Предложены сорбенты, которые содержат щелочи в низких концентрациях, для применения в особенности с суббитуминозными и бурыми углами. Высокие концентрации щелочи в сорбентах уровня техники могут вносить вклад в образование отложений в печи, в которой их сжигают. Путем снижения щелочности сорбентов оператор может минимизировать количество натрия и калия, доступное в газовой фазе для нежелательных реакций, которые приводят к образованию осадков на поверхностях бойлера и где-либо еще.

Сорбенты можно применять для получения обогащенного угля, который можно сжигать со снижением выбросов одного или более веществ, выбранных из ртути, азота (в виде  $NO_x$ ) и серы (в виде  $SO_x$ ). Способ получения обогащенного угля включает объединение суббитуминозного угля (или бурого угля) и сорбирующих компонентов. В одном варианте реализации сорбенты представляют собой 0,001-1 мас.% жидкого сорбента и от 0,1 до 10 мас.% порошкового сорбента, где процентное содержание является массовым процентным содержанием по отношению к общей массе обогащенного угля. Жидкий сорбент содержит соединение брома, а порошковый сорбент содержит кальций, диоксид кремния, оксид алюминия

и дополнительно содержит менее 1 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$  и менее 1 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ , и порошковый сорбент дополнительно содержит менее 0,1 мас.% хлора.

В одном аспекте порошковый сорбент содержит цементную печную пыль (ЦПП), которая способствует снижению выбросов  $\text{NO}_x$ , с тем усовершенствованием, что когда ЦПП содержит много щелочи, часть ЦПП замещают менее щелочными материалами, чтобы достичь норматива, составляющего менее 2% или менее 1% общего содержания щелочи. В различных вариантах реализации порошковый сорбент также удовлетворяет нормативу низкого содержания хлора для уменьшения образования отложений в суббитуминозных и бурых углях.

### Описание изобретения

В различных вариантах реализации предложены композиции и способы снижения выбросов ртути, оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ) и оксидов серы ( $\text{SO}_x$ ), которые происходят при сжигании содержащего ртуть топлива, такого как уголь. Промышленно ценным вариантом реализации является применение изобретения для снижения выбросов азота, серы и/или ртути из устройств сжигания угля, чтобы защитить окружающую среду и соответствовать требованиям правовых актов правительства и договорных обязательств. Усовершенствования порошковых сорбентов обеспечивают улучшенные эксплуатационные качества посредством снижения образования отложений в печах для сжигания угля, при этом не влияют вредным образом на удаление загрязнителей окружающей среды, таких как  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$ .

В различных вариантах реализации в способах предотвращают высвобождение ртути в атмосферу из отдельных источников, таких как устройства сжигания угля, путем улавливания ртути в золе, в то же время минимизируя образование отложений в печи, которые могут понизить эффективность печи. К тому же способы предотвращают высвобождение ртути и других тяжелых металлов в окружающую среду путем выщелачивания из твердых отходов, таких как угольная зола, полученная путем сжигания содержащего ртуть угля. В обоих этих способах препятствуют попаданию ртути в водные объекты. Таким образом, предотвращение или снижение выбросов ртути из таких устройств, как техническое оборудование для сжигания угля, приводит к множеству экологических преимуществ, включая меньшее загрязнение воздуха, меньшее загрязнение воды и пониженную выработку опасных отходов с получаемым в результате меньшим загрязнением почвы. Для удобства, но без ограничения, преимущественные признаки изобретения иллюстрируют на примере предотвращения загрязнения воздуха, воды и почвы ртутью или другими тяжелыми металлами.

В одном варианте реализации предложен способ сжигания угля в печи для снижения выбросов  $\text{NO}_x$  и по меньшей мере одного из веществ, выбранных из  $\text{SO}_x$  и ртути. Способ включает сжигание обогащенного угля в печи. Обогащенный уголь, в свою очередь, представляет собой смесь суббитуминозного угля, соединения брома и порошкового сорбента. Порошковый сорбент содержит кальций, диоксид кремния, оксид алюминия и дополнительно характеризуется низкой щелочностью, составляющей менее 1 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$  и менее 1 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$  исходя из массы порошкового сорбента, и предпочтительно также низким содержанием хлора, составляющим менее 0,5 мас.%, менее 0,3 мас.% или менее 0,1 мас.%. В различных вариантах реализации используемое содержание соединения брома составляет от 0,001 до 1,0 мас.%, при этом обычно используемое содержание порошкового сорбента составляет от 0,1 до 10 мас.% исходя из массы угля. В различных вариантах реализации порошковый сорбент содержит ЦПП или смесь ЦПП с другим порошком с низким содержанием щелочи, описанным в настоящем документе. Порошковый сорбент также может содержать алюмосиликатную глину, такую как каолин или метакаолин.

В другом варианте реализации предложен способ выработки энергии посредством сжигания содержащего ртуть суббитуминозного угля в печи устройства сжигания угля. Способ включает сначала нанесение композиции первого сорбента на уголь и подачу угля с нанесенным первым сорбентом в печь. В то же время второй сорбент добавляют в печь по мере подачи угля с нанесенным первым сорбентом. Затем уголь сжигают в присутствии первого и второго сорбентов в печи с получением тепловой энергии и золы. Первый сорбент содержит соединение брома, а второй сорбент имеет следующий состав: более 40 мас.%  $\text{CaO}$ , более 10 мас.%  $\text{SiO}_2$ , от 2 до 10 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , от 1 до 5 мас.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , от 1 до 5 мас.%  $\text{MgO}$ , менее 1 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$  и менее 1 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ . В вариантах реализации второй сорбент содержит менее 0,5 мас.% хлора.

В другом варианте реализации предложен способ получения обогащенного угля. Обогащенный уголь содержит суббитуминозный уголь и добавленные сорбирующие компоненты. Способ включает перемешивание угля, жидкого сорбента (например, от 0,001 до 1 мас.% исходя из массы угля) и порошкового сорбента (например, от 0,1 до 10 мас.% исходя из массы угля), где жидкий сорбент содержит соединение брома, а порошковый сорбент содержит более 40 мас.%  $\text{CaO}$ , более 10 мас.%  $\text{SiO}_2$ , от 2 до 10 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , от 1 до 5 мас.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , от 1 до 5 мас.%  $\text{MgO}$ , менее 1 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$  и менее 1 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ . В различных вариантах реализации порошковый сорбент дополнительно содержит менее 0,5 мас.% хлора или менее 0,1 мас.% хлора.

Преимущественно было обнаружено, что применение указанных порошковых сорбентов, особенно композиций с низким общим содержанием щелочи, низким содержанием хлора или их обоих, является эффективным при снижении образования отложений в печах, в которых сжигают суббитуминозные угли или бурый уголь, такие как угли из бассейна реки Паудер (БРП). Применяя модифицированные сорбен-

ты, описанные в настоящем документе, операторы печей могут выполнять требования природоохранного законодательства и получать право на определенные налоговые скидки согласно своду законов Службы внутреннего налогообложения Соединенных Штатов и в то же время избегать нежелательного образования отложений в печах и связанных с ними устройствах.

Дополнительные примеры каждого из ограничений вариантов реализации приведены в последующем описании. Нужно понимать, что различные компоненты и стадии способа, описанные в настоящем документе, можно смешивать и подбирать с обеспечением других вариантов реализации, дословно не описанных и не проиллюстрированных на примере. Также приведены примеры, дающие возможность специалисту выполнять изобретение и достигать отмеченных экологических и эксплуатационных преимуществ.

Различные сорбирующие компоненты применяют в комбинации для обработки угля до сжигания и/или добавляют в пламя или ниже по потоку от пламени предпочтительно при минимальных температурах, чтобы гарантировать полное образование огнеупорных структур, что приводит к различным преимуществам способов. Когда компоненты добавляют в уголь до сжигания, продукт является рафинированным углем, применение которого понижает загрязнение окружающей среды и может давать право энергетической компании на определенные налоговые преимущества в Соединенных Штатах.

Компоненты сорбента включают кальций, оксид алюминия, диоксид кремния и галоген. Для уменьшения образования отложений при сжигании суббитуминозных или бурых углей, таких как угли из бассейна реки Паудер, было обнаружено, что преимущественно поддерживать содержание  $K_2O$  в сорбенте максимально 1 мас.% и поддерживать содержание  $Na_2O$  в сорбенте максимально 1 мас.%, где процентное содержание рассчитано исходя из массы порошкового сорбента, содержащего кальций, оксид алюминия, диоксид кремния и другие компоненты. В вариантах реализации содержание каждого из  $Na_2O$  и  $K_2O$  составляет менее 0,5 мас.% или содержание каждого из них составляет менее 0,1 мас.%. Помимо этого в различных вариантах реализации также было обнаружено, что преимущественно обеспечивать порошковый сорбент с низким содержанием хлора, например <0,5 мас.%, <0,3 мас.% или <0,1 мас.%.

Кальций поставляют путем добавления в порошковый сорбент соединения или композиции, которая содержит существенное количество кальция. Например, многие щелочные порошки содержат 20 мас.% или более кальция исходя из  $CaO$ . Примерами являются известняк, известь, оксид кальция, гидроксид кальция (гашеная известь), портландцемент и другие продукты промышленного производства или побочные продукты промышленных процессов и содержащие кальций алюмосиликатные минералы. Содержание диоксида кремния и оксида алюминия основано на эквивалентах  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ , хотя следует понимать, что диоксид кремния и оксид алюминия часто присутствуют в более сложной химической или молекулярной форме.

В различных вариантах реализации для порошкового сорбента является преимуществом содержать эффективное количество цементной печной пыли (ЦПП), которая, как полагают, вносит вклад в снижение выбросов  $NO_x$  из устройства сжигания угля. Часть ЦПП имеет относительно высокое содержание хлора, вплоть до 10%. Если применяют ЦПП, в зависимости от источника ЦПП и присущего ему содержания щелочи и хлора получаемый порошок мог бы в итоге иметь слишком высокое содержание щелочи и/или хлора для наилучших результатов при сжигании суббитуминозных или бурых углей. В таком случае преимущественно смешивать некоторую часть ЦПП с другими материалами с более низким содержанием натрия и калия, предпочтительно так, чтобы достичь норматива, составляющего <1 мас.%  $Na_2O$  и <1 мас.%  $K_2O$  или даже <0,5 мас.%  $Na_2O$  и <0,5 мас.%  $K_2O$ , а также указанной низкой нормы содержания хлора. Такие материалы с низким содержанием щелочи включают измельченные остатки (клинкер цементной печи, который может удовлетворять или не удовлетворять техническим требованиям к цементному продукту и который впоследствии измельчают для смешивания с ЦПП), загружаемый в печь материал (поток сырья, поступающий в цементную печь, включая все компоненты для производства цемента, например  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Si$ ,  $Al$ ,  $Fe$  и т.п.), переходный цемент (цементный продукт в бункере, который опорожняют, чтобы создать пространство для конкретного нового цементного продукта), выветренный клинкер (клинкер, который накопился на месте производства, извлеченный и измельченный перед добавлением в ЦПП), накопленная ЦПП (ЦПП, накопленная на месте производства или в хранилище отходов) и известняк. В той мере, что любой из этих материалов представляет отходы производства, которые в любом случае идут в отходы или должны быть захоронены, достигают дополнительных экологических преимуществ путем их применения в описанных в настоящем документе сорбентах.

В различных вариантах реализации данные компоненты совместно снижают выбросы ртути, оксидов азота и оксидов серы, снижают выбросы элементарной и окисленной ртути, повышают эффективность способа сжигания угля посредством удаления шлака из труб бойлера, предотвращают образование нежелательных отложений в печи, увеличивают содержание  $Hg$ ,  $As$ ,  $Pb$  и/или  $Cl$  в угольной золе, уменьшают содержание выщелачиваемых тяжелых металлов (таких как  $Hg$ ) в золе предпочтительно до уровней ниже обнаруживаемых пределов и создают сильно вяжущий зольный продукт.

Все процентные доли, используемые в настоящем документе, являются массовыми процентными долями, если не указано иное. Необходимо отметить, что химические композиции различных материалов, описанных в настоящем документе, выражены в пересчете на простые оксиды, вычисленные из элементного анализа, обычно определяемые с помощью технологий рентгеновской флуоресценции. Хотя различные простые оксиды могут присутствовать и часто присутствуют в материале в более сложных соединениях, анализ оксидов является полезным способом выражения концентрации представляющих интерес соединений в соответствующих композициях.

В обычное устройство сжигания угля уголь поступает в железнодорожных вагонах. Если сорбенты уже нанесены, он представляет собой обогащенный уголь. Он представляет собой необработанный уголь, если сорбенты еще не нанесены. В типичном иллюстративном варианте реализации уголь поставляют на ленту транспортера, которая приводит уголь в смеситель мельничного типа. После смесителя мельничного типа уголь выгружают на ленту подающего транспортера и помещают в угольный склад. Под угольным складом обычно присутствует зона колосниковой решетки и бункерного хранения, из которой уголь на ленте транспортируют в открытую зону накопления, иногда называемую бункером. В слоевые печи можно подавать уголь из бункера или из дробилки. Для печей, сжигающих угольную пыль, уголь поставляют с помощью ленты или других средств в оборудование для измельчения, такое как дробилка, и окончательно в мельницу для тонкого помола. В системе хранения уголь тонко измельчают и транспортируют с помощью воздуха или газа в коллектор, из которого угольную пыль перемещают в бункер для хранения, из которого уголь подают в печь по потребности. В системе пылеприготовления с прямым вдуванием угольной пыли уголь тонко измельчают и перемещают непосредственно в печь. В полуразомкнутой системе пылеприготовления уголь поступает из мельницы для тонкого помола в циклонный коллектор. Уголь подают непосредственно из циклона в печь.

В ходе работы уголь подают в печь и сжигают в присутствии кислорода. Для топлива с высоким БТЕ обычные температуры пламени в камере сгорания составляют от примерно 1480°C (примерно 2700°F) до примерно 1640°C (примерно 3000°F) или даже выше, например от примерно 1815°C (3300°F) до примерно 1982°C (3600°F).

Обогащенный уголь получают путем добавления сорбентов в уголь перед сжиганием. Сорбенты могут быть добавлены производителем угля и транспортированы оператору печи, или обогащенный уголь можно получить в отдельном устройстве вблизи собственности оператора или находящемся в собственности оператора. В случае обогащенного угля уголь, содержащий все сорбирующие компоненты, подают в печь для сжигания.

В различных других вариантах реализации сорбирующие композиции согласно настоящему изобретению добавляют в необработанный уголь или в различные части печи в течение сжигания. Неограничивающим образом сорбенты добавляют в уголь в смесителе мельничного типа, на ленте транспортера или ленте подающего транспортера, в угольном складе, в коллекторе, в бункере для хранения, в циклонном коллекторе, в мельнице для тонкого помола до или в течение тонкого измельчения и/или одновременно с транспортировкой из мельницы для тонкого помола в печь для сжигания. В целях удобства в различных вариантах реализации сорбенты добавляют в уголь в ходе процессов, в которых смешивают уголь, например, в смесителе мельничного типа или в мельнице для тонкого помола. В предпочтительном варианте реализации сорбенты добавляют на уголь в мельницах для тонкого помола.

Альтернативно или дополнительно, сорбирующие компоненты добавляют в систему сжигания угля путем введения их в печь в ходе сжигания топлива. В предпочтительном варианте реализации их вводят в ядро горения или близко к ядру горения, например, где температура составляет выше примерно 1090°C (2000°F), выше примерно 1260°C (2300°F) или выше примерно 1480°C (2700°F). В соответствии с конструкцией горелок и рабочими параметрами печи эффективное добавление сорбента происходит вместе с топливом, с воздухом в зоне горения первичной камеры печи, выше пламени, совместно с подачей воздуха в верхнюю часть топки или выше нее и т.п. Также в зависимости от конструкции и эксплуатации печи сорбенты вводят с одной или более сторон печи и/или одного или более углов печи. Добавление сорбирующих композиций и сорбирующих компонентов обычно бывает наиболее эффективным, когда температура при введении является достаточно высокой и/или аэродинамика системы горелок и печи приводит к надлежащему смешиванию порошковых сорбентов с топливом и/или продуктами сгорания. Альтернативно или дополнительно, добавление сорбента осуществляют в конвективный путь ниже по потоку от пламени и печи. В различных вариантах реализации точки оптимального введения или внесения сорбентов находят путем моделирования печи и выбора параметров (уровень введения, места введения, расстояния над пламенем, расстояния от стенки, режима распыления порошка и т.п.), которые дают наилучшее смешивание сорбента, угля и продуктов сгорания для требуемых результатов.

В системах сжигания угля горячие газообразные продукты сгорания и воздух движутся под воздействием конвекции прочь от пламени через конвективный путь вниз по потоку (то есть вниз по потоку относительно ядра горения). Конвективный путь устройства содержит множество зон, отличающихся температурой газов и продуктов сгорания в каждой зоне. В общем, температура газообразного продукта сгорания падает по мере того, как он движется вниз по потоку от ядра горения. Из печи, в которой уголь в одном примере сжигают при температуре приблизительно 1480-1650°C (приблизительно 2700-3600°F),

зольный унос и газообразные продукты сгорания движутся вниз по потоку в конвективном пути в зоны все более снижающейся температуры. Для иллюстрации, ниже по потоку от ядра горения находится зона с температурой менее примерно 1480°C (2700°F). Далее ниже по потоку достигают точки, в которой температура снижена до примерно 815,5°C (примерно 1500°F). Между данными двумя точками находится зона, имеющая температуру от примерно 820°C (примерно 1500°F) до примерно 1480°C (2700°F). Далее ниже по потоку достигают зоны с температурой менее примерно 820°C (примерно 1500°F) и т.д. Далее вдоль конвективного пути газы и зольный унос проходят через зоны с более низкой температурой до тех пор, пока не достигнут пылеуловителя с тканевыми фильтрами или электростатического осадителя, которые обычно имеют температуру примерно 150°C (примерно 300°F), перед тем, как газы выпускают вверх в вытяжную трубу.

Газообразные продукты сгорания содержат диоксид углерода, а также различные нежелательные газы, содержащие серу, азот и ртуть. Конвективные пути также наполнены разнообразной золой, которая увлекается высокотемпературными газами. Чтобы удалить золу до выброса в атмосферу, применяют системы удаления частиц. Такие разнообразные системы удаления, например электростатические осадители и пылеуловитель с тканевыми фильтрами, обычно располагают в конвективном пути. К тому же в конвективном пути можно расположить химические скруббера. Дополнительно его можно снабдить различными приборами для отслеживания таких компонентов газа, как сера (в виде SO<sub>x</sub>), азот (в виде NO<sub>x</sub>) и ртуть.

Таким образом, в различных вариантах реализации способ по настоящему изобретению предусматривает внесение сорбентов

непосредственно в печь в ходе сжигания (добавление "совместно с сжиганием"),

непосредственно в топливо, такое как уголь, перед сжиганием (добавление "перед сжиганием" для получения обогащенного угля),

непосредственно в газовый поток после сжигания предпочтительно в температурной зоне выше 500°C и предпочтительно выше 800°C (добавление "после сжигания") или

в комбинации перед сжиганием, совместно со сжиганием и после сжигания.

Внесение сорбентов осуществляют "в систему сжигания угля" в любом из режимов перед сжиганием, совместно со сжиганием и после сжигания или в любой их комбинации. Когда сорбенты добавляют в систему сжигания угля, уголь или другое топливо называют сжигаемым "в присутствии" различных сорбентов, сорбирующих композиций или сорбирующих компонентов.

В предпочтительном варианте реализации добавление ниже по потоку выполняют, когда температура составляет от примерно 815,5°C (примерно 1500°F) до примерно 1482,2°C (2700°F). В некоторых аспектах и в зависимости от особенностей конструкции печи и схемы расположения конвективных путей точка отчета или разграничения между добавлением "в печь", "в ядро горения" и "в конвективные пути" может быть довольно произвольной. В некоторый момент газообразные продукты сгорания покидают то, что явно является камерой сгорания или печью, и поступают в отдельную конструкцию, которая явно является дымовым или конвективным путем для газов вниз по потоку от печи. Однако многие печи являются довольно большими и, таким образом, допускают добавление сорбентов "в печь" на заметном расстоянии от того места, в котором топливо и воздух подают для образования ядра горения. Например, некоторые печи имеют сопла острого дутья и подобные устройства, специально сконструированные для поставки дополнительного кислорода, в местах расположения выше ядра горения, для того, чтобы достичь более полного сгорания и/или для ограничения выбросов, таких как оксиды азота. Сопла острого дутья могут находиться на примерно 6 м (20 футов) или более выше введения топлива. В различных вариантах реализации сорбирующие компоненты или композиции вводят непосредственно в ядро горения наряду с подачей угля в месте выше подачи угля, выше или ниже сопел острого дутья или в более высоком месте внутри камеры сгорания, таком как устье печи или лишь немного ниже устья печи. Каждое из этих мест отличается температурой и условиями турбулентного потока, которые вносят вклад в смешивание сорбентов с топливом и/или продуктами сгорания (такими как зольный унос). В вариантах реализации, включающих внесение сорбирующих композиций в печь или ниже по потоку от печи, применение предпочтительно осуществляют там, где температура превышает примерно 815,5°C (1500°F), предпочтительно превышает примерно 1093°C (2000°F), более предпочтительно там, где температура превышает примерно 1260°C (2300°F) и наиболее предпочтительно там, где температура превышает примерно 1482°C (2700°F).

В различных описанных в настоящем документе вариантах реализации сорбирующие композиции, которые направлены на уменьшение или устранение высвобождения ртути, азота и/или серы из устройств сжигания угля, также обладают тем преимуществом, что зола, полученная путем сжигания топлива, становится сильно вяжущей. В результате зола пригодна для применения на рынке в качестве частичной или полной замены портландцемента в различных цементных и бетонных изделиях.

Сжигание угля с описанными в настоящем документе сорбирующими композициями приводит к получению золы, которая в различных вариантах реализации имеет повышенное содержание тяжелых металлов по сравнению с углем, сжигаемым без сорбента, однако, тем не менее, содержит меньшие концентрации выщелачиваемых тяжелых металлов, чем зола, полученная без сорбентов. В результате зола

безопасна в обращении и для продажи на рынке, например, в качестве вяжущего материала.

Для получения зольных продуктов углеродное топливо сжигают с получением тепловой энергии от сгорания углеродсодержащего материала. Не сожженный материал и продукты сгорания в виде частиц образуют золу, некоторая часть которой собирается на дне печи, но большую часть которой собирают в виде зольного уноса из дыма с помощью осадителей или фильтров, например пылеуловителя с тканевыми фильтрами на устройстве для сжигания угля. Содержание зольного остатка и зольного уноса зависит от химического состава угля и количества и композиции сорбирующих компонентов, добавляемых в устройство для сжигания угля в ходе сгорания.

В различных вариантах реализации отслеживают выбросы ртути из устройства для сжигания угля. Выбросы отслеживают в виде элементарной ртути, окисленной ртути или обеих форм. Элементарная ртуть означает ртуть в основном или нулевом состоянии окисления, при этом окисленная ртуть означает ртуть в состоянии окисления +1 или +2. В зависимости от содержания ртути в дымовом газе перед выбросом из установки количество сорбирующей композиции, добавляемой перед сжиганием, совместно со сжиганием и/или после него повышают, понижают или поддерживают неизменным. В общем, требуется удалить настолько большое количество ртути, насколько это возможно на практике. В вариантах реализации можно достичь степени удаления ртути, составляющей по меньшей мере от 40% вплоть до 90% и более исходя из общего количества ртути в угле. Эта величина относится к ртути, удалаемой из дымовых газов, так что ртуть не выпускается через вытяжную трубу в атмосферу. В этом аспекте величины соответствуют процентному снижению выбросов ртути из устройства по сравнению со сжиганием угля без сорбента. В обычных условиях удаление ртути из дымовых газов приводит к повышенному содержанию ртути в золе. Чтобы минимизировать количество сорбента, добавляемого в процесс сжигания угля, для уменьшения общего количества вырабатываемой в печи золы во многих вариантах реализации желательно использовать результаты измерения выбросов ртути для регулирования уровня добавления сорбирующей композиции, чтобы достичь желательного уменьшения ртути без добавления в систему избыточного материала.

В различных вариантах реализации сжигания угля или другого топлива с добавленными сорбирующими компонентами ртуть и другие тяжелые металлы в угле, такие как мышьяк, сурьма, свинец и другие, призывают в пылеуловитель с тканевыми фильтрами или электростатический осадитель и становятся частью общего зольного остатка установки сжигания угля; альтернативно или дополнительно, ртуть и тяжелые металлы встречаются в зольных остатках. Выбросы ртути и других тяжелых металлов из устройства снижаются как таковые.

В общем, ртуть и другие тяжелые металлы в золе устойчивы к выщелачиванию при кислых условиях, несмотря на то, что они обычно присутствуют в золе в повышенных концентрациях по сравнению с золой, полученной путем сжигания угля без сорбирующих компонентов, описанных в настоящем документе. Преимущественно тяжелые металлы в золе не выщелачиваются в количестве, превышающем нормативное содержание; фактически, в золе наблюдают пониженное содержание выщелачиваемого тяжелого металла из расчета частей на миллион, несмотря на то, что зола обычно имеет более высокое абсолютное содержание тяжелых металлов за счет полученных путем сжигания с сорбентами. Так как дополнительно усиливается вяжущая природа золы, зола от сгорания (угольная зола) представляет ценность для продажи на рынке и применения, например, в качестве вяжущего материала для получения портландцементов, а также бетонных изделий и готовых бетонных смесей.

В предпочтительных вариантах реализации в ходе сгорания периодически или непрерывно отслеживают или анализируют выщелачивание тяжелых металлов. Обычно используемым способом является процедура определения характеристик токсичности с помощью выщелачивания (TCLP) Агентства охраны окружающей среды США. Количество сорбента, в частности сорбирующих компонентов с Si ( $SiO_2$  или эквиваленты) и/или Al ( $Al_2O_3$  или эквиваленты), регулируют на основании аналитического результата для поддержания выщелачивания в требуемом диапазоне.

В одном варианте реализации предложен способ сжигания угля для снижения количества ртути, выпускаемой в атмосферу. Способ включает внесение сорбирующей композиции, содержащей соединение галогена, в систему, в которой сжигают уголь. Соединение галогена предпочтительно является соединением брома, в предпочтительном варианте реализации сорбент не содержит соединений щелочных металлов, так чтобы избежать коррозии труб бойлера или других компонентов печи. Уголь сжигают в печи с получением золы и газообразных продуктов сгорания. Газообразные продукты сгорания содержат ртуть, серу и другие компоненты. Чтобы осуществить требуемое снижение количества ртути в газообразных продуктах сгорания для ограничения выпуска в атмосферу, содержание ртути в газообразных продуктах сгорания предпочтительно отслеживают, например, путем измерения содержания аналитическими методами. В предпочтительных вариантах реализации регулируют количество внесенной сорбирующей композиции (т.е. его повышают, его снижают или, в некоторых случаях, решают оставить его неизменным) в зависимости от значения содержания ртути, измеренного в газообразных продуктах сгорания. В предпочтительном варианте реализации сорбент добавляют в систему путем внесения его в уголь перед сжиганием, после чего осуществляют подачу угля, содержащего сорбент, в печь для сжигания.

В другом варианте реализации сорбирующие компоненты, содержащие соединение галогена (предпочтительно брома или йода и наиболее предпочтительно брома) и по меньшей мере один алюмосиликатный материал, вносят в систему сжигания угля. Компоненты добавляют по отдельности или в виде одной сорбирующей композиции и, в некоторых случаях, добавляют на уголь перед сжиганием, в печь в ходе сжигания или в дымовые газы ниже по потоку от печи при подходящих температурах. В предпочтительном варианте реализации компоненты добавляют к углю перед сжиганием, и уголь, содержащий сорбент, затем подают в печь для сгорания. Как и ранее предпочтительно отслеживают содержание ртути в дымовых газах, и уровень внесения сорбента регулируют в зависимости от значения измеренного содержания ртути. Галоген вносит вклад в снижение уровня выбросов ртути, при этом алюмосиликат вносит вклад в то, что захваченная в золе ртуть становится не выщелачиваемой.

В близком варианте реализации способ уменьшения выщелачивания ртути и/или других тяжелых металлов из золы, полученной от сгорания угля или другого топлива в системе сжигания угля или в печи для сжигания отходов, включает введение сорбентов, содержащих диоксид кремния и оксид алюминия, в печь для сжигания отходов или систему сжигания угля в ходе сжигания, измерение выщелачивания ртути и/или других тяжелых металлов из получаемой золы и регулирование содержания диоксида кремния и оксида алюминия согласно измеренному выщелачиванию тяжелых металлов. Если выщелачивание больше требуемого, уровень внесения сорбента можно увеличить, чтобы понизить выщелачивание до желательного диапазона. В предпочтительном варианте реализации сорбент дополнительно содержит соединение галогена (например, брома) для усиления захвата ртути в золе. Преимущественно содержащий диоксид кремния и оксид алюминия сорбент добавляют в порошковую композицию, которая содержит <1%  $\text{Na}_2\text{O}$  и <1%  $\text{K}_2\text{O}$ , чтобы уменьшить или устранить образование отложений.

В одном варианте реализации изобретения предложен способ снижения количества окисленной ртути в дымовых газах, которые образуются при сжигании содержащего ртуть углеродсодержащего топлива, такого как уголь, с получением в то же время вяжущего зольного продукта. Способ включает сжигание топлива в присутствии щелочного порошкового сорбента, где порошковый сорбент содержит кальций, диоксид кремния и оксид алюминия. Щелочной порошок добавляют в уголь перед сжиганием, вводят в печь в ходе сжигания, вносят в дымовые газы ниже по потоку от печи (предпочтительно там, где температура составляет примерно 815,5°C (1500°F) или выше) или добавляют в любой комбинации. Порошки являются щелочными, характеризуются pH, составляющим выше 7 при объединении с водой, предпочтительно выше 8 и предпочтительно выше 9. Преимущественно сорбент содержит менее 1 мас.%, менее 0,5 мас.% или менее 0,1 мас.% каждого из щелочных соединений, таких как  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ . В различных вариантах реализации сорбент дополнительно содержит железо и магний. В различных вариантах реализации содержание алюминия в сорбенте выше, чем содержание оксида алюминия в портландцементе, предпочтительно выше примерно 5% или выше примерно 7% оксида алюминия.

Для отслеживания выбросов при сжигании топлива содержание ртути (окисленной, элементарной или обеих форм) измеряют в дымовых газах ниже по потоку от печи. Измеренное содержание ртути сравнивают с целевым уровнем и, если измеренное содержание выше целевого уровня, повышают количество порошкового сорбента, добавляемого относительно количества сжигаемого топлива. Альтернативно, если измеренное содержание находится на целевом уровне или ниже его, уровень добавления сорбента можно понизить или поддерживать неизменной.

В другом варианте реализации порошковая композиция представляет собой щелочную сорбирующую композицию, которая содержит щелочной кальциевый компонент, а также значительное количество диоксида кремния и оксида алюминия. В неограничивающем варианте реализации порошковая композиция содержит от 2 до 50 мас.% алюмосиликатного материала и от 50 до 98 мас.% щелочного порошка, содержащего кальций. В предпочтительном варианте реализации щелочной порошок содержит одно или более из следующих соединений: известь, оксид кальция, портландцемент, цементная печная пыль, пыль из печи для обжига извести и известь из сахарной свеклы, при этом алюмосиликатный материал содержит одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из кальциевого монтмориллонита, натриевого монтмориллонита и каолина. В конкретном варианте реализации порошковый сорбент содержит ЦПП и другие материалы, удовлетворяющие нормативу низкого содержания щелочи и/или нормативу низкого содержания хлора.

Порошковую композицию добавляют в уголь периодическим образом при норме от примерно 0,1 до примерно 10 мас.% по отношению к количеству обрабатываемого сорбентами угля или к расходу угля, потребляемого при сжигании для обеспечения непрерывного способа. В вариантах реализации норма составляет 0,1-5 мас.%, 0,1-2 мас.%, 0,1 - 1,5 мас.%, 0,1-1 мас.%, от 1 до 8 мас.%, от 2 до 8 мас.%, от 4 до 8 мас.%, от 4 до 6 мас.% или примерно 6 мас.%. В некоторых вариантах реализации порошковую композицию вводят в ядро горения или в печь в ходе сжигания и/или наносят на уголь при условиях окружающей среды до его сжигания. Температура в месте введения предпочтительно составляет по меньшей мере примерно 538°C (примерно 1000°F) или выше. Для некоторых топлив с низким теплосодержанием это соответствует введению в ядро горения или близко к нему.

В дополнительном варианте реализации способ снижения количества ртути и/или серы, выбрасываемой в окружающую среду в ходе сжигания угля в системе сжигания угля, включает добавление сор-

бирующих компонентов, содержащих бром, кальций, диоксид кремния и оксид алюминия, в систему сжигания угля и сжигание угля в присутствии сорбирующих компонентов с получением газообразных продуктов сгорания и зольного уноса. Измеряют количество ртути в газообразных продуктах сгорания, и концентрацию добавляемых в систему содержащих бром компонентов регулируют в зависимости от измеренного значения ртути в газообразных продуктах сгорания.

В различных вариантах реализации четыре компонента (кальций, диоксид кремния, оксид алюминия и бром) добавляют совместно или по отдельности в уголь перед сжиганием, в печь и/или в дымовые газы при подходящей температуре, как описано в настоящем документе. Сорбенты, содержащие данные компоненты, предпочтительно содержат максимально 1 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$  и максимально 1 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ . Предпочтительно бром присутствует в количестве, эффективном для захвата в золе по меньшей мере 20%, по меньшей мере 40%, по меньшей мере 80% или по меньшей мере 90% ртути из угля, и диоксид кремния и оксид алюминия присутствуют в количествах, эффективных для получения зольного уноса с величиной выщелачивания, составляющей менее 0,2 ч./млн (200 ч./млрд) по отношению к ртути, предпочтительно менее 100 ч./млрд по отношению к ртути, менее 50 ч./млрд по отношению к ртути и наиболее предпочтительно менее 2 ч./млрд по отношению к ртути. Содержание 2 ч./млрд представляет современный наиболее низкий обнаруживаемый предел испытания TCLP для выщелачивания ртути.

В некоторых вариантах реализации способы приводят к получению угольной золы и/или зольного уноса, содержащих ртуть в количестве, соответствующем захвату в золе по меньшей мере 40% или по меньшей мере 90% ртути, первоначально содержавшейся в угле до сжигания. В некоторых вариантах реализации содержание ртути выше, чем в известных зольных уносах, что обусловлено захватом ртути в золе, а не высвобождением ртути в атмосферу. Зольный унос, получаемый путем данного способа, содержит вплоть до 200 ч./млн ртути или выше, в некоторых вариантах реализации содержание ртути в зольном уносе составляет более 250 ч./млн. Так как объем золы при обычных условиях увеличивается при применении сорбентов (в обычных вариантах реализации объем золы примерно удваивается), повышенное измеренное содержание ртути представляет захват значительного количества ртути в золе, которая без сорбентов выпускалась бы в окружающую среду. Содержание в зольном уносе ртути и других тяжелых металлов, таких как свинец, хром, мышьяк и кадмий, обычно выше, чем в зольном уносе, полученному при сжигании угля без добавляемых сорбентов или сорбирующих компонентов.

Предпочтительно ртуть в угольной золе не выщелачивается, поскольку зола показывает концентрацию ртути в экстракте менее 0,2 ч./млн при испытании с применением определения характеристик токсичности с помощью выщелачивания (TCLP), способ испытания 1311 в "Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods", EPA Publication SW-846-Third Edition, включенный путем ссылки в 40 CFR § 260.11. В обычных условиях наблюдают, что зольный унос от сжигания угля с описанными в настоящем документе сорбентами содержит меньше выщелачиваемой ртути, чем зола, полученная при сжигании угля без сорбентов, несмотря на то, что содержание ртути в золе, полученной от обработанного сорбентом угля, выше в два раза или более по сравнению с содержанием в золе, полученной путем сжигания без сорбентов. Для иллюстрации обычная зола от сжигания угля БРП содержит примерно 100-125 ч./млн ртути, а в различных вариантах реализации зола, полученная путем сжигания угля БРП с примерно 6 мас.% описанных в настоящем документе сорбентов, содержит примерно 200 - 250 ч./млн. ртути или более.

В другом варианте реализации в настоящем изобретении предложен гидравлический цементный продукт, содержащий портландцемент, и от 0,1 до примерно 99 мас.% исходя из общей массы цементного продукта, описанной выше угольной золы или зольного уноса.

В дополнительном варианте реализации в настоящем изобретении предложен пущолановый продукт, содержащий пущолан и от 0,01 до примерно 99 мас.% исходя из общей массы пущоланового продукта, описанной выше золы.

В настоящем изобретении также предложена вяжущая смесь, содержащая гидравлический цементный продукт.

В настоящем изобретении дополнительно предложена готовая бетонная смесь, содержащая заполнитель и гидравлический цементный продукт.

В другом варианте реализации цементирующая смесь содержит описанную в настоящем документе угольную золу в качестве единственного вяжущего компонента, в этих вариантах реализации зола представляет собой полный заменитель обычных цементов, таких как портландцемент. Вяжущие смеси содержат цемент и, в некоторых случаях, заполнитель, наполнители и/или другие добавки. Вяжущие смеси в обычных условиях объединяют с водой и применяют в качестве бетона, строительных растворов, жидкого строительного раствора, жидкого наполнителя, стабилизированного основания и для других применений.

Способы, таким образом, включают сжигание угля с добавленными сорбентами с получением угольной золы и энергии для получения тепла или выработки электричества. Золу затем извлекают и применяют для составления вяжущих смесей, включающих цементы, строительные растворы и жидкие строительные растворы.

В предпочтительном варианте реализации описанные в настоящем документе порошковые сорби-

рующие композиции содержат один или более содержащих кальций щелочных порошков, наряду с меньшим количеством одного или более алюмосиликатных материалов. Если требуется, добавляют галогеновый компонент в качестве дополнительного компонента щелочного порошка или его добавляют отдельно как часть жидкой или порошковой композиции. Преимущественно применение сорбентов приводит к снижению выбросов или выделения серы, азота, ртути, других тяжелых металлов, таких как свинец и мышьяк, и/или хлора из системы сжигания угля.

Сорбирующие композиции, применяемые в различных описанных здесь и выше вариантах реализации изобретения, содержат компоненты, которые вносят кальций, диоксид кремния и/или оксид алюминия, предпочтительно в форме щелочных порошков. В различных вариантах реализации композиции также содержат оксид железа. В неограничивающем примере порошковый сорбент содержит примерно 2-10 мас.%  $Al_2O_3$ , более 40%, например, примерно 40-70%  $CaO$ , >10%  $SiO_2$ , примерно 1-5%  $Fe_2O_3$  и <2% общего количества щелочных соединений, таких как оксид натрия и оксид калия, предпочтительно менее 1%. Компоненты, содержащие кальций, диоксид кремния и оксид алюминия и другие элементы, если они присутствуют, объединяют друг с другом в одну композицию или добавляют по отдельности или в любой комбинации в качестве компонентов в систему сжигания топлива. В предпочтительных вариантах реализации применение сорбентов приводит к уменьшению количества  $NO_x$ ,  $SO_x$  и/или ртути, выпускаемых в атмосферу.

Преимущественно сорбирующие композиции содержат подходящие высокие концентрации оксида алюминия и диоксида кремния. Полагают, что присутствие оксида алюминия и/или диоксида кремния приводит к нескольким преимуществам, наблюдаемым при применении сорбента. Для иллюстрации полагают, что присутствие оксида алюминия и/или диоксида кремния и/или соотношения оксида алюминия/диоксида кремния с кальцием, железом и другими ингредиентами приводит к низкому кислотному выщелачиванию ртути и/или других тяжелых металлов, которое наблюдают в золе, полученной путем сжигания угля или другого содержащего ртуть топлива в присутствии сорбентов.

Как отмечено, компоненты, которые вносят: кальций, диоксид кремния и/или оксид алюминия, предпочтительно обеспечивают в виде щелочных порошков. Не ограничивая себя теорией, полагают, что щелочная природа сорбирующих компонентов приводит, по меньшей мере, частично к описанным выше желаемым свойствам. Например, полагают, что щелочная природа порошков приводит к снижению пittingовой коррозии под действием серы. Полагают, что после нейтрализации в присутствии сорбентов образуется геополимерная зола, которая в сочетании с диоксидом кремния и оксидом алюминия, присутствующими в сорбенте, образует подобную керамической матрице, которую описывают как стабилизированную золу. Стабилизированная зола отличается очень низким выщелачиванием ртути и других тяжелых металлов. В некоторых вариантах реализации выщелачивание ртути находится ниже обнаруживаемых пределов. Однако для некоторых углей также наблюдают, что высокое содержание щелочи в сорбирующих компонентах приводит к образованию нежелательных отложений. В соответствии с идеями настоящего изобретения описано, как преодолеть этот недостаток путем применения сорбентов пониженной щелочности (измеренной как содержание  $Na_2O$  и  $K_2O$ ) и/или с пониженным содержанием хлора, особенно для применения с суббитуминозными и бурыми углами.

Источники кальция сорбирующих композиций по изобретению включают, не ограничиваясь перечисленным, кальциевые порошки, такие как карбонат кальция, известняк, доломит, оксид кальция, гидроксид кальция, фосфат кальция и другие соли кальция. Промышленные продукты, такие как известняк, известь, гашеная известь и т.п., составляют большую долю таких солей кальция. Как таковые они являются подходящими компонентами для сорбирующих композиций по изобретению.

Другие источники кальция включают различные промышленные товары. Такие товары продаются на рынке, и некоторые из них продают как отходы или побочные продукты других промышленных процессов. В предпочтительных вариантах реализации данные продукты дополнительно вносят либо диоксид кремния, либо оксид алюминия, либо оба эти соединения в композиции по изобретению. Неограничивающие примеры промышленных продуктов, которые помимо кальция содержат диоксид кремния и/или оксид алюминия, включают портландцемент, цементную печную пыль, пыль из печи для обжига извести, известь из сахарной свеклы, шлаки (такие как содержащий сталь шлак, содержащий нержавеющую сталь шлак и доменный шлак), золу шлама обесцвеченной бумаги, фильтрационный осадок на улавливателе вагранки и вагранковую пыль.

Эти и возможно другие материалы объединяют, чтобы обеспечить щелочные порошки или смеси щелочных порошков, которые содержат кальций, а также предпочтительно содержат диоксид кремния и оксид алюминия. Другие щелочные порошки, содержащие кальций, диоксид кремния и оксид алюминия, включают пущолановые материалы, древесную золу, золу оболочек рисовых зерен, зольный унос класса С и зольный унос класса F. В различных вариантах реализации эти и похожие материалы являются подходящими компонентами сорбирующих композиций, особенно если получающаяся композиция, содержащая их в качестве компонентов, попадает по составу в предпочтительный интервал от 2 до 10 мас.%  $Al_2O_3$ , более 40 мас.%  $CaO$ , более 10 мас.%  $SiO_2$ , от примерно 1 до 5 мас.%  $Fe_2O_3$  и менее 2 мас.% общего количества щелочных соединений. Также применяют смеси материалов. Неограничивающие примеры включают смеси портландцемента и извести и смеси, содержащие цементную печную пыль, такую как

цементная печная пыль и пыль из печи для обжига извести.

Известь из сахарной свеклы представляет собой отходы, получаемые при производстве сахара из сахарной свеклы. Она обладает высоким содержанием кальция, а также содержит различные примеси, которые осаждаются в процедуре известкования, которой подвергают сахарную свеклу. Она является предметом торговли и обычно продается ландшафтным дизайнерам, фермерам и т.п. в качестве средства для улучшения почвы.

Цементная печная пыль (ЦПП) в целом относится к побочному продукту, вырабатываемому в печи для обжига цемента или в связанном с ней технологическом оборудовании в ходе получения портландцемента.

Обычно ЦПП содержит комбинацию различных частиц, образованных в различных областях обжиговой печи, оборудования предварительной обработки и/или системы транспортировки материалов, включая, например, клинкерную пыль, от частично до полностью обожженной пыли материала и пыль сырьевого материала (гидрированную и дегидрированную). Состав ЦПП изменяется исходя из применяемых сырьевых материалов и топлив, условий получения и обработки и расположения пунктов сбора ЦПП в способе получения цемента. ЦПП может включать пыль или частицы, собранные от выходящих из обжиговой печи (т.е. отработанных) потоков, выходящего из охладителя клинкера потока, выходящего из декарбонизатора потока, ограничивающих загрязнение воздуха устройств и т.п. Промышленная ЦПП имеет диапазон щелочности, зависящий от ее источника. В некоторых вариантах реализации возможно удовлетворить нормативу низкой щелочности порошковых сорбентов, описанных в настоящем документе, путем использования ЦПП с низкой щелочностью. Если доступна только ЦПП с высокой щелочностью, может быть необходимым смешать или заменить часть продукта ЦПП с высокой щелочностью описанным выше материалом с более низкой щелочностью.

Хотя составы ЦПП изменяются для различных обжиговых печей, ЦПП обычно обладает, по меньшей мере, некоторыми вяжущими и/или пущцолановыми свойствами из-за присутствия пыли клинкера и обожженных материалов. Обычно композиции ЦПП включают содержащие кремний соединения, такие как силикаты, включая трехкальциевый силикат, двухкальциевый силикат, содержащие алюминий соединения, такие как алюминаты, включая трехкальциевый алюминат, и содержащие железо соединения, такие как ферриты, включая четырехкальциевый алюмоферрит. ЦПП обычно содержит оксид кальция (CaO). Типичные композиции ЦПП содержат от примерно 10 до примерно 60 мас.% оксида кальция, в некоторых случаях от примерно 25 до примерно 50 мас.% и в некоторых случаях от примерно 30 до примерно 45 мас.%. В некоторых вариантах реализации ЦПП содержит свободную известь (доступную для реакции гидратации с водой) в концентрации, составляющей от примерно 1 до примерно 10%, в некоторых случаях от примерно 1 до примерно 5% и в некоторых вариантах реализации от примерно 3 до примерно 5%. Кроме того, в некоторых вариантах реализации ЦПП содержит, помимо прочего, соединения, содержащие щелочные металлы, щелочноземельные металлы и серу.

Другие типичные источники щелочных порошков, содержащих кальций, а также предпочтительно содержащих диоксид кремния и оксид алюминия, включают различные связанные с производством цемента побочные продукты (помимо описанных выше портландцемента и ЦПП). Смешанные цементные продукты являются одним подходящим примером такого источника. Эти смешанные цементные продукты обычно содержат смеси портландцемента и/или его клинкера, объединенные со шлаком(ами) и/или пущцоланом(ами) (например, зольным уносом, кремнеземной пылью, обожженными сланцами). Пущцоланы обычно являются кремнеземистыми материалами, которые сами по себе не являются вяжущими, но которые развивают свойства гидравлического цемента при реакции со свободной известью (свободным CaO) и водой. Другими источниками являются кладочный цемент и/или гидравлическая известь, которая включает смеси портландцемента и/или его клинкера с известью или известняком. Другими подходящими источниками являются глиноземные цементы, которые представляют собой гидравлические цементы, изготовленные путем сжигания смеси известняка и боксита (гетерогенный материал природного происхождения, содержащий один или более минералов гидроксида алюминия, а также различные смеси диоксида кремния, диоксида титана, алюмосиликатов и других примесей в небольших или следовых количествах). Еще одним примером является пущцолановый цемент, который представляет собой смешанный цемент, содержащий существенное количество пущцоланов. Обычно пущцолановый цемент содержит оксид кальция, однако, по существу, не содержит портландцемент. Распространенные примеры широко применяемых пущцоланов включают природные пущцоланы (такие как некоторые вулканические пеплы или туфы, некоторые диатомиты, обожженные глины и сланцы) и синтетические пущцоланы (такие как кремнеземная пыль и зольный унос).

Пыль из печи для обжига извести (ПОИ) является побочным продуктом от получения извести. ПОИ представляет собой пыль или частицы, собранные из печи для обжига извести или связанного с ней технологического оборудования. Изготовленную известь можно охарактеризовать как известь с высоким содержанием кальция или доломитовую известь, и ПОИ изменяется в зависимости от способов, посредством которых ее образуют. Известь часто получают посредством реакции кальцинирования, проводимой путем нагрева известкового сырья, такого как карбонат кальция ( $CaCO_3$ ), с образованием свободной извести CaO и диоксида углерода ( $CO_2$ ). Известь с высоким содержанием кальция имеет высокую кон-

центрацию оксида кальция и обычно содержит некоторые примеси, включающие содержащие алюминий соединения и содержащие железо соединения. Известь с высоким содержанием кальция обычно получают из высокочистого карбоната кальция (чистота примерно 95% или выше). Обычное содержание оксида кальция в ПОИ продукте, полученном в результате обработки извести с высоким содержанием кальция, больше или равно примерно 75 мас.%, иногда больше или равно примерно 85 мас.% и в некоторых случаях больше или равно примерно 90 мас.%. В некоторых вариантах получения извести доломит ( $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ ) разлагается при нагревании до первично образованных оксида кальция ( $\text{CaO}$ ) и оксида магния ( $\text{MgO}$ ), образуя таким образом продукт, известный как доломитовая известь. В ПОИ, образованной посредством обработки извести, оксид кальция может присутствовать в количестве, большем или равном примерно 45 мас.%, возможно более примерно 50 мас.% и в некоторых вариантах реализации более примерно 55 мас.%. Хотя ПОИ изменяется в зависимости от типа применяемой обработки извести, она обычно имеет относительно высокую концентрацию свободной извести. Обычное количество свободной извести в ПОИ составляет от примерно 10 до примерно 50%, в некоторых случаях от примерно 20 до примерно 40 мас.% в зависимости от относительной концентрации оксида кальция, присутствующего в образованном известковом продукте.

Шлаки обычно являются побочными продуктами, образующимися при изготовлении и обработке металлов. Термин "шлак" охватывает широкое многообразие побочных продуктов, обычно содержащих большую долю неметаллических побочных продуктов получения и обработки черного металла и/или стали. В общем, шлаки рассматривают как смесь оксидов различных металлов, однако они часто содержат сульфиды металлов и атомы металлов в элементарной форме.

Различные примеры шлаковых побочных продуктов, подходящих для определенных вариантов реализации изобретения, включают шлаки черной металлургии, такие как шлаки, образованные в домнах (также известных как вагранки), включая, в качестве примера, доменный шлак воздушного охлаждения (ДШВО), термозит или вспененный доменный шлак, окомкованный доменный шлак, гранулированный доменный шлак (ГДШ) и т.п. Содержащие сталь шлаки можно получить из кислородно-конверторных печей (ККП) или из электродуговых печей (ЭДП). Было обнаружено, что многие шлаки обладают вяжущими и/или пучколановыми свойствами, однако степень, до которой шлаки обладают этими свойствами, зависит от их соответствующего состава и способа, которым они получены, как понятно специалисту. Типичные шлаки содержат кальцийсодержащие соединения, кремнийсодержащие соединения, алюминийсодержащие соединения, магнийсодержащие соединения, железосодержащие соединения, марганецсодержащие соединения и/или серосодержащие соединения. В некоторых вариантах реализации шлак содержит оксид кальция в количестве от примерно 25 до примерно 60 мас.%, в некоторых случаях от примерно 30 до примерно 50 мас.% и в некоторых случаях от примерно 30 до примерно 45 мас.%. Одним примером подходящего шлака, обычно обладающего вяжущими свойствами, является измельченный гранулированный доменный шлак (ИГДШ).

Как описано выше, другие подходящие примеры включают пыль доменной печи (вагранки), собранную из устройств контроля загрязнения воздуха, присоединенных к доменным печам, такую как фильтрационный осадок на улавливателе вагранки. Другим подходящим промышленным источником побочного продукта является зола шлама обесцвеченной бумаги. Как понятно специалистам, существует много различных побочных продуктов промышленных способов/способов получения, которые пригодны в качестве источника кальция для щелочных порошков, которые образуют сорбирующие композиции по изобретению. Многие из этих хорошо известных побочных продуктов также содержат оксид алюминия и/или диоксид кремния. Некоторые, такие как пыль из печи для обжига извести, содержат большое количество  $\text{CaO}$  и относительно небольшое количество диоксида кремния и оксида алюминия. Комбинации любого из типичных промышленных продуктов и/или промышленных побочных продуктов также предусматривают для использования в качестве щелочных порошков в определенных вариантах реализации изобретения.

В различных вариантах реализации требуемое используемое количество диоксида кремния и/или оксида алюминия выше их количества, обеспечиваемого путем добавления таких материалов, как портландцемент, цементная печная пыль, пыль из печи для обжига извести и/или известь из сахарной свеклы. Соответственно возможно дополнять такие материалы алюмосиликатными материалами, такими как, не ограничиваясь указанным, глина (например, монтмориллонит, каолин и т.п.), когда требуется обеспечить предпочтительное содержание диоксида кремния и оксида алюминия. В различных вариантах реализации дополнительные алюмосиликатные материалы составляют по меньшей мере примерно 2 мас.% и предпочтительно по меньшей мере примерно 5 мас.% от различных компонентов сорбента, добавляемых в систему сжигания угля. В общем, с технической точки зрения не существует верхнего предела до тех пор, пока поддерживают надлежащее содержание кальция. Однако с точки зрения затрат обычно требуется ограничить долю более дорогих алюмосиликатных материалов. Таким образом, компоненты сорбента предпочтительно содержат от примерно 2 до 50 мас.%, предпочтительно от 2 до 20 мас.% и более предпочтительно от 2 до 10 мас.% алюмосиликатного материала, такого как типичные глины. Неограничивающий пример сорбента представляет собой примерно 93 мас.% смеси ЦПП и ПОИ (например, смесь 50:50) и примерно 7 мас.% алюмосиликатной глины.

В различных вариантах реализации щелочная порошковая сорбирующая композиция содержит один или более содержащих кальций порошков, таких как портландцемент, цементная печная пыль, различные шлаки и известь из сахарной свеклы, наряду с алюмосиликатным глинами, такими как, не ограничиваясь перечисленным, монтмориллонит или каолин. Сорбирующая композиция предпочтительно содержит достаточное количество  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для образования огнеупороподобной смеси с сульфатом кальция, получаемым путем сжигания содержащего серу угля в присутствии компонента сорбента  $\text{CaO}$ , так что сульфат кальция поступает на обработку в систему контроля запыленности, и для образования огнеупорной смеси с ртутью и другими тяжелыми металлами, так что ртуть и другие тяжелые металлы не выщелачиваются из золы при кислых условиях. В предпочтительных вариантах реализации содержащий кальций порошковый сорбент содержит минимум 10 мас.% диоксида кремния и 2-10 мас.% оксида алюминия. Предпочтительно содержание оксида алюминия выше, чем то, которое встречается в портландцементе, другими словами, выше примерно 5 мас.%, предпочтительно выше примерно 6 мас.% исхода из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В различных вариантах реализации компоненты щелочной порошковой сорбирующей композиции действуют совместно с добавляемым в некоторых случаях соединением или соединениями галогена (таким как бром) для улавливания хлорида, а также ртути, свинца, мышьяка и других тяжелых металлов в золе, придавая тяжелым металлам способность не выщелачиваться при кислых условиях и улучшая вяжущую природу получаемой золы. В результате ослабляют, уменьшают или устраняют выбросы вредных элементов и получают ценный вяжущий материал в качестве побочного продукта сжигания угля.

Подходящие алюмосиликатные материалы включают широкое многообразие неорганических минералов и материалов. Например, множество минералов, природных материалов и синтетических материалов содержат кремний и алюминий, ассоциированные с кислородным окружением, наряду с возможными другими катионами, такими как, не ограничиваясь перечисленным,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$  и/или другими анионами, такими как гидроксид, сульфат, хлорид, карбонат, наряду с возможной водой гидратации. Такие природные и синтетические материалы в настоящем документе называют алюмосиликатными материалами и их неограничивающим примером являются отмеченные выше глины.

В алюмосиликатных материалах кремний обычно присутствует в виде тетраэдра, тогда как алюминий присутствует в виде тетраэдра, октаэдра или их комбинации. Цепи или сети алюмосиликата выстраиваются в таких материалах путем коллективного использования 1, 2 или 3 атомов кислорода между кремниевыми или алюминиевыми тетраэдрами или октаэдрами. Такие минералы известны под множеством наименований, таких как диоксид кремния, оксид алюминия, алюмосиликаты, геополимер, силикаты и алюминаты. Однако представленные соединения, содержащие алюминий и/или кремний, имеют склонность к образованию диоксида кремния и оксида алюминия при воздействии на них высоких температур сжигания в присутствии кислорода.

В одном варианте реализации алюмосиликатные материалы включают полиморфные модификации  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Например, силлиманит содержит октаэдр диоксида кремния и оксид алюминия, равномерно разделенный между тетраэдром и октаэдром. Кианит основан на тетраэдре диоксида кремния и октаэдре оксида алюминия. Андалузит является другой полиморфной модификацией  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

В других вариантах реализации цепочечные силикаты вносят вклад кремния (в виде диоксида кремния) и/или алюминия (в виде оксида алюминия) в композиции по изобретению. Цепочечные силикаты включают, не ограничиваясь перечисленным, пироксеновые и пироксеноидные силикаты, образованные из бесконечных цепей тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , связанных путем совместного использования атомов кислорода.

Другие подходящие алюмосиликатные материалы включают слоистые материалы, такие как, не ограничиваясь перечисленным, слюды, глины, хризолиты (такие как асбест), тальк, мыльный камень, пирофиллит и каолинит. Такие материалы отличаются тем, что имеют слоистые структуры, в которых октаэдры и тетраэдры диоксида кремния и оксида алюминия взаимно используют два атома кислорода. Слоистые алюмосиликаты включают глины, такие как хлориты, глауконит, иллит, полигорскит, пирофиллит, сауконит, вермикулит, каолинит, кальциевый монтмориллонит, натриевый монтмориллонит и бентонит. Другие примеры включают слюды и тальк.

Подходящие алюмосиликатные материалы также включают синтетические и природные цеолиты, такие как, не ограничиваясь перечисленным, группы анальцима, содалита, шабазита, натролита, филлипсита и морденита. Другие цеолитовые минералы включают гейландит, брюстерит, эпистильбит, стильбит, ягаварлит, ломонтит, феррьерит, паулингит и клиноптиолит. Цеолиты представляют собой минералы или синтетические материалы, характеризующиеся алюмосиликатным тетраэдрическим каркасом, способные к ионному обмену "большими катионами" (такими как  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$  и  $\text{Sr}$ ) и слабо удерживающие молекулами воды.

В других вариантах реализации используют каркасные или трехмерные силикаты, алюминаты и алюмосиликаты. Каркасные алюмосиликаты характеризуются структурой, в которой тетраэдры  $\text{SiO}_4$ , тетраэдры  $\text{AlO}_4$  и/или октаэдры  $\text{AlO}_6$  связаны в трех измерениях. Неограничивающие примеры каркасных силикатов, содержащих как диоксид кремния, так и оксид алюминия, включают полевые шпаты,

такие как альбит, анортит, андезин, битовнит, лабрадорит, микроклин, санидин и ортоклаз.

В одном аспекте сорбирующие порошковые композиции отличаются тем, что они содержат большое количество кальция, предпочтительно более 20 мас.% или более 40 мас.% исходя из оксида кальция и тем, что помимо этого они содержат диоксид кремния и/или оксид алюминия в большем количестве, чем встречается в промышленных продуктах, таких как портландцемент. В предпочтительных вариантах реализации сорбирующие композиции содержат более 5 мас.% оксида алюминия, предпочтительно более 6 мас.% оксида алюминия, предпочтительно более 7 мас.% оксида алюминия и предпочтительно более примерно 8 мас.% оксида алюминия.

Уголь или другое топливо обрабатывают сорбирующими компонентами в количестве, эффективном для контроля количества азота, серы и/или ртути, выпускаемых в атмосферу после сжигания. В различных вариантах реализации общее используемое для обработки количество сорбирующих компонентов составляет от примерно 0,1 до примерно 20 мас.% исходя из массы угля, подлежащего обработке, или расхода угля, затрачиваемого при сжигании, когда сорбент представляет собой порошковый сорбент, содержащий кальций, диоксид кремния и оксид алюминия. Когда компоненты сорбента объединяют в одной композиции, используемое для обработки количество компонента соответствует используемому для обработки количеству сорбента. Таким образом можно обеспечить одну сорбирующую композицию и отмерять или другим образом дозировать ее для добавления в систему сжигания угля. В общем, желательно использовать минимальное количество сорбента, так чтобы не перегрузить систему избыточной золой, в то же время все же в достаточной степени обеспечивая требуемое влияние на выбросы серы и/или ртути. Соответственно в различных вариантах реализации используемое для обработки количество сорбента составляет от примерно 0,1 до примерно 10 мас.%, в некоторых вариантах реализации от примерно 1 или 2 мас.% до примерно 10 мас.%. Для многих углей было обнаружено, что дозировка 6 мас.% порошкового сорбента является приемлемой.

Сорбирующие композиции, содержащие соединение галогена, содержат одно или более органических или неорганических соединений, которые содержат галоген. Галогены включают хлор, бром и йод. Предпочтительными галогенами являются бром и йод. Соединения галогена являются источниками галогенов, в особенности брома и йода. Для брома источники галогена включают различные неорганические соли брома, включая бромиды, броматы и гипобромиты. В различных вариантах реализации органические соединения брома являются менее предпочтительными из-за их стоимости или доступности. Однако органические источники брома, содержащие подходящее высокое количество брома, попадают в область защиты настоящего изобретения. Неограничивающие примеры органических соединений брома включают метиленбромид, этилбромид, бромоформ и тетрабромид углерода. Неограничивающие неорганические источники йода включают гипоидиты, йодаты и йодиды, причем йодиды являются предпочтительными. Также можно использовать органические соединения йода.

Когда соединение галогена представляет собой неорганический заместитель, оно предпочтительно является содержащей бром или йод солью щелочноземельного элемента. Типичные щелочноземельные элементы включают бериллий, магний и кальций. Особенно предпочтительными соединениями галогена являются бромиды и йодиды щелочноземельных металлов, например кальция. Бромные и йодные соединения щелочных металлов, такие как бромиды и йодиды, эффективны при снижении выбросов ртути. Но в некоторых вариантах реализации они менее предпочтительны, так как они могут вызывать коррозию труб бойлера и других стальных поверхностей и/или вносить вклад в разрушение трубы и/или в разрушение огнеупорного кирпича. В различных вариантах реализации было обнаружено, что желательно избегать калиевых солей галогенов, чтобы избежать проблем в печи.

В различных вариантах реализации было обнаружено, что применение солей щелочноземельных металлов, например кальция, позволяет избежать таких проблем, как с натрием и/или калием. Таким образом, в различных вариантах реализации сорбенты, добавляемые в систему сжигания угля, по существу, не содержат соединений брома или йода, содержащих щелочной металл, или более конкретно, по существу, не содержат соединений брома или йода, содержащих натрий или калий.

В различных вариантах реализации сорбирующие композиции, содержащие галоген, обеспечивают в форме жидкой или твердой композиции. В различных вариантах реализации содержащую галоген композицию наносят на уголь перед сжиганием, добавляют в печь в ходе сжигания и/или вносят в дымовые газы ниже по потоку от печи. Когда галогеновая композиция является твердой, она может дополнительно содержать описанные в настоящем документе компоненты - кальций, диоксид кремния и оксид алюминия в виде порошкового сорбента. Альтернативно, твердую галогеновую композицию наносят на уголь и/или где-нибудь еще в системе сжигания отдельно от сорбирующих компонентов, содержащих кальций, диоксид кремния и оксид алюминия. Когда она представляет собой жидкую композицию, ее обычно наносят отдельно.

В различных вариантах реализации жидкий сорбент ртути включает раствор, содержащий от 5 до 60 мас.% растворимой соли, содержащей бром или йод. Неограничивающие примеры предпочтительных солей брома и йода включают бромид кальция и йодид кальция. В различных вариантах реализации жидкие сорбенты содержат 5-60 мас.% бромида кальция и/или йодида кальция. Для эффективности добавления в уголь перед сжиганием в различных вариантах реализации предпочтительно добавлять сор-

бенты ртути, имеющие насколько возможно высокое содержание соединения брома или йода. В неограничивающем варианте реализации жидкий сорбент содержит 50 мас.% или более соединения галогена, такого как бромид кальция или йодид кальция.

В различных вариантах реализации сорбирующие композиции, содержащие соединение галогена, дополнительно содержат нитратное соединение, нитритное соединение или комбинацию нитратного и нитритного соединений. Предпочтительные нитратные и нитритные соединения включают соединения магния и кальция, предпочтительно кальция.

Для дополнительной иллюстрации один вариант реализации настоящего изобретения включает добавление жидкого сорбента ртути непосредственно в сырьевой или измельченный уголь до сжигания. Например, сорбент ртути добавляют в уголь в питателях угля. Добавляемое количество жидкого сорбента ртути составляет от 0,01 до 5%. В различных вариантах реализации используемое для обработки количество составляет менее 5%, менее 4%, менее 3%, менее 2%, менее 1%, менее 0,5% и менее 0,2%, где все процентные доли рассчитаны исходя из количества подлежащего обработке угля или расхода угля, затрачиваемого при сжигании. Возможно использовать большее количество для обработки, но это приводит к ненужному расходу материала, так как не достигается никакого дополнительного преимущества. Предпочтительное количество для обработки составляет от 0,025 до 2,5 мас.%. Количество твердой соли бромида или йодида, добавляемой в форме жидкого сорбента, конечно снижается по массовой доле в сорбенте. В иллюстративном варианте реализации добавляемое количество соединения бромида или йодида является низким, таким как от 0,01 до 1 мас.%, исходя из твердого вещества. Когда используют 50 мас.% раствор, тогда сорбент добавляют при норме от 0,02 до 2%, чтобы достичь низкого уровня добавления. Например, в предпочтительном варианте реализации уголь обрабатывают жидким сорбентом в количестве от 0,02 до 1%, предпочтительно от 0,02 до 0,5%, рассчитанном при допущении, что бромид кальция составляет примерно 50 мас.% от сорбента. В типичном варианте реализации приблизительно 1, 0,5 или 0,25% жидкого сорбента, содержащего 50% бромида кальция, добавляют на уголь перед сжиганием, причем процентное содержание рассчитано исходя из массы угля. В предпочтительном варианте реализации начальную обработку начинают при низких уровнях (таких как от 0,01 до 0,1%) и постепенно увеличивают до тех пор, пока не достигнут требуемого (низкого) уровня выбросов ртути, основываясь на отслеживании выбросов. Похожее количество для обработки галогеном используют, когда галоген добавляют в виде твердой или многокомпонентной композиции с другими компонентами, такими как кальций, диоксид кремния, оксид алюминия, оксид железа и т.п.

Когда используют жидкий сорбент, его распыляют, капают или другим образом подают на уголь или в какие-либо другие места в системе сжигания угля. В различных вариантах реализации добавление в уголь или другое топливо осуществляют при условиях окружающей среды до поступления композиции топлива/сорбента в печь. Например, сорбент добавляют к тонко измельченному углю до его введения в печь. Альтернативно или дополнительно, жидкий сорбент добавляют в печь в ходе сжигания и/или в дымовые газы ниже по потоку от печи. Добавление содержащей галоген композиции сорбента ртути часто сопровождается снижением содержания ртути, измеряемого в дымовых газах, в пределах минуты или нескольких минут, в различных вариантах реализации снижение содержания ртути происходит в дополнение к снижению, достигаемому путем использования щелочного порошкового сорбента на основе кальция, диоксида кремния и оксида алюминия.

В других вариантах реализации изобретение включает добавление галогенового компонента (в качестве иллюстрации, раствора бромида кальция) непосредственно в печь в ходе сжигания. В других вариантах реализации в изобретении обеспечивают добавление раствора бромида кальция так, как обсуждали выше, в газовый поток ниже по потоку от печи в зоне, характеризующейся температурой в интервале от примерно 1480°C (2700°F) до примерно 815,5°C (1500°F), предпочтительно от примерно 1204°C (2200°F) до примерно 815,5°C (1500°F). В различных вариантах реализации используемое для обработки количество соединений брома, таких как бромид кальция, разделяют между добавлением совместно с сжиганием, перед и после сжигания в различных долях.

В одном варианте реализации различные сорбирующие компоненты добавляют к углю до его сжигания для получения так называемого обогащенного угля. Уголь, на который наносят сорбенты, предпочтительно представляет собой пылевидный уголь, и его тонко измельчают или превращают в порошок согласно обычным процедурам. В неограничивающем примере уголь тонко измельчают так, что 75 мас.% частиц проходят через сито 200 меш (сито 200 меш имеет диаметр отверстий 75 мкм). В различных вариантах реализации сорбирующие компоненты добавляют к углю в виде твердого вещества или в виде комбинации жидкости и твердого вещества. Обычно твердые сорбирующие композиции находятся в форме порошка. Если сорбент добавляют в виде жидкости (в качестве иллюстрации, в виде раствора одной или более солей брома и йода в воде), в одном варианте реализации уголь остается влажным, когда его подают в обжиговую печь. В различных вариантах реализации сорбирующую композицию непрерывно добавляют к углю в устройстве сжигания угля путем распыления на уголь или смешивания с ним, когда он находится на транспортере, в шнековом экструдере или других загрузочных устройствах. Дополнительно или альтернативно, сорбирующую композицию отдельно смешивают с углем в устройстве для сжигания угля или на угледобывающем предприятии. В предпочтительном варианте реализации

сорбирующую композицию добавляют к углю в виде жидкости или порошка по мере того, как его подают в обжиговую печь. Например, в предпочтительном промышленном варианте реализации сорбент вносят в измельчители, которые тонко измельчают уголь перед введением. Если требуется, норму добавления композиции сорбента изменяют для достижения требуемого уровня выбросов ртути. В одном варианте реализации контролируют содержание ртути в дымовых газах, и количество добавляемого сорбента регулируют, увеличивая или понижая его, как требуется для поддерживания требуемого содержания ртути.

В предпочтительных вариантах реализации азот, ртуть и серу контролируют с применением промышленных стандартных способов, таких как способы, опубликованные Американским обществом по испытаниям и материалам (ASTM), или международных стандартов, опубликованных Международной организацией по стандартам (ISO). Устройство, включающее аналитический прибор, предпочтительно располагают в конвективном пути ниже по потоку от пунктов добавления сорбентов ртути и серы. В предпочтительном варианте реализации регистратор располагают на чистой стороне системы очистки дымовых газов от твердых частиц. Альтернативно или дополнительно, дымовые газы отбирают в надлежащих местах в конвективном пути без необходимости установки прибора или контролирующего устройства. В различных вариантах реализации измеренное содержание ртути или серы используют для обеспечения сигналов обратной связи к насосам, управляющим клапанам, распылителям и другим устройствам, которые приводят в действие или регулируют для настройки нормы добавления сорбирующей композиции в систему сжигания угля. Альтернативно или дополнительно, норму добавления сорбента может настроить человек-оператор на основании наблюдаемого содержания ртути и/или серы.

В различных вариантах реализации зола, полученная путем сжигания угля в присутствии описанных в настоящем документе сорбентов, является вяжущей в том отношении, что она затвердевает и приобретает прочность при объединении с водой. Зола обычно является самотвердеющей из-за относительно высокого содержания в ней кальция. Зола служит сама по себе или в комбинации с портландцементом в качестве гидравлического цемента, подходящего для введения в состав разнообразных вяжущих смесей, таких как цементные растворы, бетоны и жидкие строительные растворы.

Вяжущую природу золы, полученной как описано в настоящем документе, демонстрируют, например, путем рассмотрения показателя активности прочности золы или, более точно, вяжущей смеси, содержащей золу. Как описано в ASTM C311-05, измерение показателя активности прочности выполняют, сравнивая поведение при затвердевании и нарастание свойства бетона на основе 100% портландцемента и испытываемого бетона, в котором 20% портландцемента заменяют равной массой испытываемого цемента. В стандартном испытании прочность сравнивают на 7 сутки и на 28 сутки. "Прошедшем" испытание считают испытываемый бетон, когда его прочность составляет 75% от прочности бетона на портландцементе или выше. В различных вариантах реализации зола по изобретению показывает активность прочности от 100 до 150% в испытании ASTM, что указывает на высокий уровень "прохождение испытания". Похожие высокие значения наблюдают, когда испытания проводят на испытательных смесях, отличных от смеси 80:20 портландцемента к золе. В различных вариантах реализации показатель активности прочности от 100 до 150% достигают со смесями от 85:15 до 50:50, где первое число в отношении представляет портландцемент и второе число в отношении представляет золу, полученную согласно изобретению. В отдельных вариантах реализации нарастание прочности испытываемой вяжущей смеси из одной золы (то есть когда зола представляет 100% цемента в испытываемой смеси) составляет более 50% от нарастания прочности контрольного образца из одного портландцемента и предпочтительно составляет более 75% и более предпочтительно 100% или более, например 100-150%. Такие результаты показывают высоковяжущую природу золы, полученной путем сжигания угля или другого топлива в присутствии сорбирующих компонентов, описанных в настоящем документе.

Так как зола, получаемая при сжигании угля согласно изобретению, содержит ртуть в невыщелачиваемой форме, ее можно продавать на рынке. Неограничивающие применения отработанного или использованного зольного уноса или зольного остатка включают применение в качестве компонента в цементном продукте, таком как портландцемент. В различных вариантах реализации цементные продукты содержат от примерно 0,1 мас.% вплоть до примерно 99 мас.% угольной золы, полученной путем сжигания композиций по изобретению. В одном аспекте свойство невыщелачиваемости ртути и других тяжелых металлов в угольной золе делает ее подходящей для всех известных промышленных применений угольной золы.

Угольную золу по изобретению, особенно зольный унос, собранный системами пылеулавливания (пылеуловителем с тканевыми фильтрами, электростатическими осадителями и т.п.), применяют в бетоне на портландцементе (БПЦ) в качестве частичной или полной замены портландцемента. В различных вариантах реализации золу применяют в качестве минеральной добавки или в качестве компонента смешанного цемента. В качестве компонента смеси зола может полностью или частично заменить портландцемент и ее можно добавлять непосредственно в товарную бетонную смесь на бетонном заводе. Альтернативно или дополнительно, золу перемалывают с цементным клинкером или смешивают с портландцементом для получения цемента с добавками.

Зольные уносы класса F и класса C определены, например, в стандарте США ASTM C 618. Стан-

дарт ASTM служит в качестве технических требований к зольному уносу, когда его применяют для частичной замены портландцемента. Необходимо отметить, что угольная зола, полученная описанными в настоящем документе способами, обычно содержит больше кальция и меньше диоксида кремния и оксида алюминия, чем предусмотрено техническими требованиями для зольного уноса класса F и класса C в ASTM C 618. Обычные значения для зольного уноса по изобретению составляют  $>50$  мас.% CaO и  $<25$  мас.% SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В различных вариантах реализации зола состоит из от 51 до 80 мас.% CaO и от примерно 2 до примерно 25% общего содержания диоксида кремния, оксида алюминия и оксида железа. Наблюдают, что зольный унос по изобретению является сильно вяжущим, что дает возможность замещения или снижения количества портландцемента, применяемого в таких вяжущих материалах, на 50% или более. В различных применениях угольная зола, получаемая от сжигания угля с описанными в настоящем документе сорбентами, является достаточно вяжущей, чтобы полностью (на 100%) заменить портландцемент в таких композициях.

Для дополнительной иллюстрации Американский институт бетона (ACI) рекомендует, чтобы зольный унос класса F замещал от 15 до 25% портландцемента, и зольный унос класса C замещал от 20 до 35%. Было обнаружено, что угольная зола, полученная согласно описанным в настоящем документе способам, является достаточно вяжущей для замещения вплоть до 50% портландцемента при сохранении нарастание прочности в ходе 28 суток, эквивалентного нарастанию прочности в продукте с использованием 100% портландцемента. Это означает, что хотя в различных вариантах реализации зола не относится по химическому составу к золе класса C или класса F согласно ASTM C 618, она тем не менее подходит для составления смесей бетонных изделий с высокой прочностью.

Угольную золу, полученную согласно изобретению, также можно применять в качестве компонента в производстве текущего заполнителя, который также называют жидким строительным раствором (ЖСР). ЖСР применяют как самовыравнивающийся, самоуплотняющийся заполняющий материал вместо уплотненного грунта или другого заполнителя. Описанную в настоящем документе золу применяют в различных вариантах реализации в качестве 100%-ной замены портландцемента в таких ЖСР материалах. Такие композиции составляют из воды, цемента и агрегата для получения требуемой текучести и нарастания конечной прочности. Например, конечная прочность текущего заполнителя не должна превышать 1035 кПа (150 фунтов на кв. дюйм), если требуется заменяемость затвердевшего материала. Если при составлении композиции достигают более высокой конечной прочности, для удаления может потребоваться отбойный молоток. Однако, когда это требуется для составления композиции текущих заполняющих смесей, используемых в применениях, выдерживающих высокие нагрузки, можно разрабатывать смеси с большим диапазоном прочности при сжатии после отверждения.

Угольная зола, полученная согласно описанным в настоящем документе способам, также пригодна для использования в качестве компонента смесей для стабилизированного основания и подстилающего слоя. С 1950-х годов многочисленные варианты составов основной извести/зольного уноса/заполнителя применяют в качестве смесей для стабилизированного основания. Один пример применения стабилизированного основания представляет собой применение его в качестве стабилизированного дорожного основания. Для иллюстрации гравийные дороги можно повторно использовать на месте с применением золы данной композиции. Существующую поверхность дороги тонко измельчают и повторно наносят на ее первоначальное положение. Золу, полученную описанными в настоящем документе способами, распыляют поверх измельченного дорожного материала и вмешивают. После уплотнения на дорожное покрытие помещают верхний водоизолирующий слой. Зола по изобретению подходит для таких применений, так как она не содержит тяжелых металлов, которые выщелачиваются в большей степени, чем следует по нормативным требованиям. Напротив, зола, полученная способами по изобретению, содержит меньше выщелачиваемой ртути и меньше выщелачиваемых других тяжелых металлов (таких как мышьяк и свинец), чем угольная зола, полученная путем сжигания угля без описанных в настоящем документе сорбентов.

Таким образом, в изобретении обеспечивают различные способы устранения потребности в захоронении угольной золы или зольного уноса, получаемых при сжигании угля, который содержит много ртути. Вместо затратного захоронения материал можно продавать или использовать другим образом в качестве сырьевого материала.

В предпочтительном варианте реализации применение сорбентов приводит к получению вяжущей золы, которая может полностью или частично заменить портландцемент в разнообразных областях применения. Благодаря повторному использованию вяжущего продукта избегают получения по меньшей мере части портландцемента, сберегая энергию, требующуюся для получения цемента, и избегая выделения значительного количества диоксида углерода, которое могло бы происходить при изготовлении цемента. Другое сокращение выбросов диоксида углерода получают из пониженной потребности в извести или карбонате кальция в скрубберах десульфуризации. Таким образом, в изобретении предложены в различных вариантах реализации способы сбережения энергии и снижения парниковых выбросов, таких как выбросы диоксида углерода. Дальнейшие подробности различных вариантов реализации этого аспекта изобретения приведены ниже.

### Примеры

#### Пример 1.

Ниже представлены требуемые технические характеристики для порошкового сорбента и галоидного сорбента для применения в получении обогащенного угля с применением суббитуминозного угля.

#### Порошковый сорбент

Компонент	Содержание (масс. %)	Компонент	Содержание (масс. %)
Оксид кальция (CaO)	> 40%	Оксид калия (K <sub>2</sub> O)	< 1%
Диоксид кремния (SiO <sub>2</sub> )	>10%	Оксид натрия (Na <sub>2</sub> O) <sup>1</sup>	< 1%
Оксид алюминия (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2 – 10%	Оксид серы (SO <sub>3</sub> )	< 7% <sup>1</sup>
Оксид железа (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1 – 5%	Хлорид (Cl)	< 0,5%
Оксид магния (MgO)	1 - 5%	Ртуть (Hg)	<0,1 мкг/r <sup>2</sup>
Распределение по размерам	> 80% проходит через сито 200 меш	Распределение по размерам следует определять посредством анализа на ситах из тонкой проволоки	

<sup>1</sup> - помимо строгого ограничения, составляющего 7% SO<sub>3</sub>, отношение CaO и SO<sub>3</sub> не должно составлять менее 6:1, и предпочтительно его следует поддерживать более 8:1. Это обеспечивает достаточное количество CaO для поглощения добавленной серы;

<sup>2</sup> - на практике содержание Hg в порошковом сорбенте необходимо поддерживать меньшим или равным содержанию Hg в обрабатываемом угле.

Приемлемыми способами испытания для анализа на содержание оксидов являются:

ASTM D3682 - стандартные способы испытания для основных и второстепенных элементов в остатках после сжигания из процессов использования угля;

ASTM C114 - стандартные способы испытания для химического анализа гидравлического цемента.

Приемлемые способы испытания для определения содержания ртути.

ASTM D6414 - стандартный способ испытания для определения общего содержания ртути в угле и остатках от сжигания угля путем экстрагирования кислотой или влажного окисления/атомной абсорбции с использованием холодного пара;

ASTM D6722 - стандартный способ испытания для определения общего содержания ртути в угле и остатках от сжигания угля путем анализа посредством прямого сжигания;

EPA 7473 - содержание ртути в твердых или полутвердых отходах (технология холодного пара с ручным управлением).

#### Галоидный сорбент

Компонент	Содержание (масс. %)	Способ определения
Бромид кальция (CaBr <sub>2</sub> )	52 – 54	Технологический контроль составления смеси и измерение удельной плотности
Вода (H <sub>2</sub> O)	46 -48	Технологический контроль составления смеси и измерения удельной плотности

#### Пример 2.

Выполняли ряд испытаний в устройстве для исследования процессов горения (УИПГ) Исследовательского центра энергетики и окружающей среды (EERC) для определения воздействия сорбентов на выбросы NO<sub>x</sub> и Hg в ходе сжигания суббитуминозного угля из бассейна реки Паудер (БРП). Испытания проводили, чтобы поддержать усилия для подтверждения того, что в используемом способе получают "обогащенный уголь", определенный в разделе 45 Кодекса внутренних доходов. В разделе 45(c)(7)(A) обогащенный уголь определяют как включающий топливо, которое 1) является твердым топливом, полученным из угля, 2) продается налогоплательщиком с обоснованным ожиданием, что оно будет применяться в целях получения пара, и 3) сертифицируется налогоплательщиком как приводящее (при применении в получении пара) к "сертифицированному снижению выбросов".

В разделе 45(c)(7)(A) термин "сертифицированное снижение выбросов" определяют как означающий снижение по меньшей мере на 20% выбросов NO<sub>x</sub> и по меньшей мере на 40% выбросов либо SO<sub>x</sub>, либо Hg, выделяющихся при сжигании обогащенного угля, по сравнению с выбросами, выделяющимися при сжигании сырого угля.

Описание устройств и операций.

УИПГ широко применяют для исследования выбросов SO<sub>x</sub> и NO<sub>x</sub> и превращения токсичных следовых металлов (Hg, As и Pb) в ходе сжигания угля и другого топлива или отходов. УИПГ способна вырабатывать образцы газа и частиц, которые являются типичными представителями образцов, вырабатываемых в промышленных и полномасштабных бойлерах, работающих на измельченном угле (иг). Испытательное устройство содержит несколько устройств для борьбы с загрязнением, которые можно использовать для снижения выбросов, включая электростатический осадитель (ЭСО) или пылеуловитель с ткане-

вым фильтром для улавливания пыли, колонну селективного каталитического восстановления (СКВ) для борьбы с выбросами  $\text{NO}_x$  и влажный очиститель для борьбы с выбросами серы. УИПГ сконструировано для воспроизведения почти всех типов и конфигураций полномасштабных бойлеров, работающих на измельченном угле, используемых в энергетических устройствах США для выработки электричества из пара. Например, УИПГ может обеспечивать сжигание измельченного угля с расходом от примерно 161 до примерно 220 кВт (от 550000 до 750000 БТЕ/ч) в зависимости от требуемых рабочих условий. Хотя УИПГ настраивают для моделирования условий полномасштабных бойлеров, работающих на измельченном угле, из-за множества переменных параметров, которые могут оказывать влияние на результаты сжигания в промышленном бойлере, невозможно точно повторить то, что наблюдают при регулярных промышленных действиях. Интенсивность сжигания обычно зависит от сорта угля, при этом интенсивность сжигания низкосортных углей находится на нижнем пределе диапазона, а интенсивность сжигания высокосортных углей находится на уровне указанного диапазона от среднего до верхнего. Так как УИПГ печь имеет огнеупорную облицовку, интенсивность сжигания устанавливают исходя из температуры газа на выходе из печи (ТГВП), требуемой для моделирования конкретного бойлера, который можно было бы применить в угольной энергетической установке. Для суббитуминозных углей интенсивность сжигания, составляющая от примерно 161 до примерно 176 кВт (от 550000 до 600000 БТЕ/ч), обычно дает ТГВП от примерно 1149°C (2100°F) до примерно 1204°C (2200°F), которая является типичной для многих угольных энергетических установок, в которых сжигают суббитуминозные угли, такие как рассматриваемый в настоящем документе испытываемый уголь.

Поступающий в зону горения воздух в ИУПГ подают с помощью нагнетательного вентилятора в этой системе с уравновешенной тягой. Вытяжной вентилятор позади системы используют для поддержания низкого вакуума в зоне горения и выпуска дымовых газов сгорания в вытяжную трубу. Поступающий в зону горения воздух обычно предварительно нагревают, используя электрический нагреватель воздуха, и его разделяют на первичный воздух, вторичный воздух и острое дутье (ОД).

Анализ газообразных продуктов сгорания обеспечивают с помощью системы непрерывного контроля выбросов (СНКВ) в двух местоположениях: на выходе из печи, которое используют для контроля и поддержания нормативных уровней избыточного воздуха для всех периодов испытания, и на выходе пылеуловителя, которое используют для оценки какого-либо подсоса воздуха, который может происходить, так чтобы представляющие интерес выбросы, отбираемые в конце системы, можно было скорректировать по разбавлению, вызванному подсосом. Для этих групп испытаний анализы дымового газа получали из дымохода на выходе из ЭСО. Каждая подвеска СНКВ содержит пять модулей для определения  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_x$ . За исключением модуля для определения  $\text{SO}_2$ , каждый из модулей был изготовлен Ametek. В каждом из анализаторов применяют кондиционер дымовых газов для удаления влаги из потока газа до анализа. Все данные представлены в настоящем документе относительно сухого газа. Все анализы газов непрерывно отслеживают и регистрируют с помощью системы сбора данных УИПГ. National Instruments обеспечивал как аппаратную часть ЭВМ, так и программное обеспечение (LabView), используемое для сбора всех представленных в настоящем документе данных.

Анализаторы СНКВ отдельно калибруют перед каждым испытанием, проводимым на УИПГ. Азот используют в качестве нулевого проверочного газа, при этом несколько калибровочных газов применяют для калибровки каждого прибора в интервале, используемом в ходе испытания. Обычно  $\text{O}_2$  измеряют в интервале от 0 до 10%,  $\text{CO}_2$  измеряют в интервале от 0 до 20%,  $\text{CO}$  измеряют в интервале от 0 до 500 ч./млн., и  $\text{NO}_x$  измеряют в интервале от 0 до 1000 ч./млн. Измерения  $\text{SO}_2$  проводят в различных интервалах в зависимости от содержания серы в испытываемом угле. В ходе этих испытаний прибор для измерения  $\text{SO}_2$  калибровали в интервале от 0 до 1000 ч./млн, который соответствовал содержанию серы в испытываемом здесь суббитуминозном угле БРП.

Измерения содержания ртути (Hg) в дымовом газе получали отдельно с помощью устройства непрерывного контроля (УНП) содержания ртути, изготовленного Tekran® Instrument Corporation. Система извлекает образец газа из дымового газа, выпускаемого на выходе из пылеуловителя. Влагу удаляют из газового потока до анализа. В системе кондиционирования дымового газа применяют 10%-ный раствор  $\text{NaOH}$  для удаления  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ , чтобы предотвратить воздействие на способность анализатора точно измерять концентрацию Hg в дымовом газе. Так как все анализаторы Hg могут измерять только элементарную ртуть,  $\text{Hg}^0$ , общую концентрацию ртути, Hdt, получают путем восстановления доли окисленной ртути,  $\text{Hg}^{2+}$ , 10%-ным раствором  $\text{NaOH}$ , содержащим дихлорид олова. Tekran Instrument улавливает  $\text{Hg}^0$  из обработанного образца на картридж, содержащий адсорбент их сверхчистого золота. Амальгамированную Hg затем термически десорбируют и регистрируют, применяя атомно-флуоресцентную спектрометрию холодного пара. Конструкция с двумя картриджами обеспечивает чередование отбора образцов и десорбции, что приводит к непрерывному измерению потока образца. Аналогично описанной выше калибровке СНКВ УНП также устанавливают на ноль, калибруют до испытания и проверяют по завершении испытания. Никакого смещения не было замечено в ходе проводимых и приведенных в данном документе испытаний.

Конфигурация УИПГ, используемая при этих испытаниях, включает только ЭСО для пылеудаления с измерениями как Hg, так и  $\text{NO}_x$ , получаемыми из канала на выходе ЭСО. При завершении периодов

испытания сырого и обогащенного угля образцы топлива и зольного уноса собирали и анализировали. Образцы, собранные в ходе испытания, описаны в нижеследующем обсуждении.

#### Получение и анализ топлива.

Испытываемый суббитуминозный уголь представлял собой образец, полученный из штабеля угля. Уголь представлял собой суббитуминозный уголь БРП с большой теплотой сгорания, приблизительно составляющей от примерно 19770 до примерно 23260 кДж/кг (от 8500 до 10000 БТЕ/фунт), в зависимости от содержания влаги, который добывают из нескольких шахт, расположенных в Вайоминге.

Уголь в состоянии поставки осматривали на содержание поверхностного увлажнения перед приемкой и высушивали на настиле при необходимости. Высушенный на воздухе образец измельчали до максимального размера примерно 6 мм (1/4 дюйма) и подавали в молотковую мельницу, создавая распределение по размерам с приблизительно 70%, проходящими через сито 200 меш, для применения в ходе испытания, что типично для обработки угля, достигаемой в большинстве энергетических установок, работающих на угле. Это распределение по размерам является типичным из тех, которых достигают путем тонкого измельчения угля в большинстве полномасштабных бойлеров энергетических установок. Образец обогащенного угля, используемый в ходе этой серии испытаний, получали с помощью EERC, и его считали сравнимым с рафинированным углем, полученным в устройствах согласно разделу 45. Сорбенты, используемые для получения обогащенного угля, наносили на тонко измельченное топливо, как описано ниже. Это отличается от полномасштабного нанесения, когда сорбенты наносят на уголь, который забирают из запасов на угольном складе, смешивают, измельчают и затем направляют в мельницы для тонкого измельчения. Основной причиной нанесения сорбентов на тонко измельченный уголь для использования в испытаниях лабораторного масштаба является потенциальная потеря материала в системе сбора пыли, используемой в ходе тонкого измельчения образцов топлива. Все образцы топлива лабораторного масштаба удаленно разделяют и тонко измельчают до использования. Путем получения обогащенного топлива из тонко измельченного образца избегают потенциальной потери сорбентов в системе сбора пыли, что приводит к лучшему моделированию того, что происходит в полном масштабе.

Тонко измельченное топливо разделяют на две части: образец сырья и второй образец угля, который перерабатывают в обогащенный уголь. Обогащенный уголь приготавливали путем выкладывания взвешенного количества (примерно 226 кг (примерно 500 фунтов)) на полу устройства для обогащения угля. Взвешенное количество галоидного сорбента и порошкового сорбента аккуратно наносили на уголь, который периодически перемешивали, при этом наносили сорбенты. Порошковый растворитель распределяли вручную, делая несколько прохождений по всей протяженности штабеля угля с перемешиванием топлива после каждого прохождения. Галоидный сорбент помещали под давлением в небольшую металлическую распылительную канистру, так что сопло распылительной канистры вырабатывало аэрозоль, который наносили на подвергаемую воздействию поверхность штабеля. Обработка требовала нескольких прохождений для полного распределения сорбента. После каждого прохождения использовали грабли для переворачивания штабеля, подвергая новую поверхность воздействию следующего прохода обработки. В каждом случае несколько небольших порций сорбента распределяли по штабелю угля, затем его перемешивали, пока не достигали расчетной нормы обработки, составляющей 0,008 мас.% галоидного сорбента и 0,25 мас.% порошкового сорбента.

Каждый из образцов (сырой уголь и обогащенный уголь) перемещали в бункеры для хранения для применения в описанном ниже лабораторном испытании. Эти бункеры для хранения находятся непосредственно над загрузочным угольным бункером в ходе испытания. Поворотный клапан применяют для перемещения образцов угля и обогащенного угля соответственно из бункеров для хранения в загрузочный бункер. Бункеры для хранения и загрузочный бункер очищают разбавленным кислым раствором после каждого испытания для удаления любых следов обработанного топлива.

#### Анализ топлива.

В ходе каждого периода испытания образец угля транспортируют из бункера для хранения через небольшую трубу, которая проникает в боковую стенку загрузочного устройства под углом 70°, причем ее открытый конец расположен непосредственно ниже поворотного клапана между бункером для хранения и загрузочным бункером. Эта труба перехватывает небольшую часть топлива каждый раз, когда загрузочный бункер заполняется. Таким образом получают истинный образец топлива после сжигания. Образец угля падает под действием силы тяжести в мешок для отбора проб, присоединенный к концу трубы для отбора проб. Новый мешок присоединяют к трубе для отбора проб перед каждым новым периодом испытания, отделяя образцы топлива, представляющие топливо периодов испытаний сырого и обогащенного угля.

Уголь после обжига непрерывно отбирают для определения базовой линии выбросов при сжигании сырого угля и выбросов при аналогичном сжигании обогащенного угля. Сырой уголь и обогащенный уголь представляли по отдельности для определений технического и конечного анализов, теплоты сгорания, элементарного анализа содержания неорганических оксидов (с помощью рентгеновской флуоресценции) и содержаний хлора и ртути. Образцы топлива подвергали нескольким стадиям обработки, которые обычно обеспечивают возможность испарения некоторой части влаги, содержащейся в угле в состоянии поставки. Наибольшее снижение происходит в ходе тонкого измельчения топлива. Распылитель

молотковой мельницы создает вытяжную тягу, которая обычно высушивает вновь подвергаемые воздействию поверхности частиц мелкого угля, являющихся результатом тонкого измельчения. Степень происходящей сушки в основном зависит от условий окружающей атмосферы (температуры и относительной влажности) во время получения топлива. В результате, можно легко выполнить комплекс анализов после обжига со сравнением сырого угля и обогащенного угля.

Было определено, что сырой уголь (испытание AF-CTS-1461) обладает теплотой сгорания после обжига, составляющей примерно 22378 кДж/кг (9621 БТЕ/фунт) при содержании влаги 20,03 мас.%. Были определены теплота сгорания и зольность в пересчете на сухое вещество, которые составили примерно 27984 кДж/кг (12031 БТЕ/фунт) и 4,91 мас.% соответственно. Было определено содержание серы в сыром угле, которое составило 0,37 мас.% в пересчете на сухое вещество (примерно 283 г (0,624 фунта) SO<sub>2</sub>/млн. БТЕ). Порошковый сорбент и жидкий галоидный сорбент не обладают теплотой сгорания, и жидкий галоидный сорбент вносит дополнительное количество влаги в обогащенный уголь из-за содержания воды в жидкости, так что обычно ожидают уменьшения теплоты сгорания (БТЕ/фунт) обогащенного угля по сравнению с БТЕ/фунт сырого угля. Зольный анализ неорганических веществ, содержащихся в каждом топливе, показывает, что обогащенный уголь обогащен CaO и SO<sub>2</sub>, при этом обеднен SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> относительно сырого угля. Было определено содержание ртути, которое составило 0,0570 мкг/г (примерно 2684 г (5,924 фунта)/Тера БТЕ в пересчете на сухое вещество) и 0,0556 мкг/г (примерно 2676 г (5,908 фунтов)/Тера БТЕ в пересчете на сухое вещество) в образцах сырого и обогащенного угля соответственно. Было определено содержание хлора в образцах сырого и обогащенного угля, которое составило 19,4 и 30,0 мкг/г соответственно.

Сухой ситовой анализ, выполненный на образцах сырого и обогащенного угля, собранных в ходе каждого испытания, представлены в таблице примера 2. Результаты для сырого угля показывают, что 84,3 мас.% проходят через сите 200 меш и 69,2 мас.% проходят через сите 325 меш, при этом 87,1 мас.% проходят через сите 200 меш и 73,1 мас.% проходят через сите 325 меш для образца обогащенного угля.

Пример 3.

Сырой уголь представляет собой уголь БРП. Обогащенный уголь представляет собой сырой уголь БРП плюс 0,008 мас.% галоидного сорбента и 0,25% порошкового сорбента. Порошковый сорбент представляет собой 15% ЦПП и 85% отходов измельчения. Галоидный сорбент представляет собой сорбент из примера 1. Выбросы NO<sub>x</sub> и Hg измеряли для сырого и обогащенного углей.

#### Результаты NO<sub>x</sub>

	O <sub>2</sub> , %	NO <sub>x</sub> , частей на млн.	NO <sub>x</sub> , частей на млн., скорректировано до 2,5% O <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub> , фунтов/млн. БТЕ	Уменьшение NO <sub>x</sub> , %
Сырой уголь	2,71	151	152	0,197	нет данных*
Обогащенный уголь	2,75	116	117	0,154	21,83

#### Результаты Hg

	O <sub>2</sub> , %	CO <sub>2</sub> , %	Hg <sub>Т</sub> , мкг/дНм <sup>3</sup> , скорректировано до 2,5% O <sub>2</sub>	Hg, фунтов/Тера БТЕ	Уменьшение Hg, %
Сырой уголь	2,71	15,97	2,052	1,392	нет данных
Обогащенный уголь	2,75	16,08	0,826	0,576	58,62

\* - не подлежит применению.

Концентрация ртути составляла 0,058 мкг/г в золе сырого угля и 0,833 мкг/г в золе обогащенного угля.

Пример 4. Суббитуминозный уголь центральной части Америки.

Сырой уголь представляет собой уголь БРП. Обогащенный уголь представляет собой сырой уголь БРП плюс 0,005 мас.% галоидного сорбента и 0,25% порошкового сорбента. Порошковый сорбент представляет собой 15% ЦПП и 85% отходов измельчения. Галоидный сорбент представляет собой сорбент из примера 1. Выбросы NO<sub>x</sub> и Hg измеряли для сырого и обогащенного углей.

Утренние часы использовали для установления базовых выбросов от сжигания сырого угля, сжигаемого со средним расходом примерно 27,3 кг/ч (60,28 фунтов/ч) для достижения ТГВП примерно 1170°C (приблизительно 2139°F). Избыток кислорода регулировали до 3,05% (примерно 16,98% избыточного воздуха) на выходе из печи с острый дутьем, используемым при количестве 15,13%, моделируя контрольные образцы NO<sub>x</sub>, применяемые на генерирующей станции.

Обогащенный уголь сжигали с расходом примерно 26,68 кг/ч (58,91 фунта/ч), достигая ТГВП при-

мерно 1170°C (2139°F) при избытке кислорода 3,1% (примерно 17,33% избыточного воздуха) на выходе из печи с острым дутьем, поддерживаемым на уровне 15,18%. Получаемое снижение выбросов приведено в нижеследующей таблице.

Результаты NO<sub>x</sub>

	O <sub>2</sub> , %	NO <sub>x</sub> , частей на млн.	NO <sub>x</sub> , частей на млн., скорректировано до 2,5% O <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub> , фунтов/млн. БТЕ	Уменьшение NO <sub>x</sub> , %
Сырой уголь	3,86	243	256	0,327	нет данных*
Обогащенный уголь	3,84	191	200	0,252	22,94

Результаты Hg

	O <sub>2</sub> , %	CO <sub>2</sub> , %	Hg <sub>т</sub> , мкг/дНм <sup>3</sup> , скорректировано до 2,5% O <sub>2</sub>	Hg, фунтов/Тера БТЕ	Уменьшение Hg, %
Сырой уголь	3,86	17,07	2,877	2,018	нет данных
Обогащенный уголь	3,84	18,22	1,618	1,119	44,55

\* - не подлежит применению.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ сжигания обогащенного угля в печи, включающий снижение выбросов NO<sub>x</sub> и по меньшей мере одного вещества из SO<sub>x</sub> и ртути и предотвращение образования отложений в печи путем сжигания обогащенного угля, содержащего

смесь суббитуминозного угля или бурого угля,

от 0,001 до 1% соединения брома и

от 0,1 до 2% порошкового сорбента, содержащего кальций, диоксид кремния и оксид алюминия, где процентное содержание представляет собой массовое процентное содержание, рассчитанное исходя из общей массы обогащенного угля, и

в котором порошковый сорбент содержит цементную печную пыль (ЦПП) и

в котором порошковый сорбент содержит менее 0,5 мас.% Na<sub>2</sub>O, менее 0,5 мас.% K<sub>2</sub>O и менее 0,5 мас.% хлора исходя из массы порошкового сорбента.

2. Способ по п.1, в котором порошковый сорбент содержит менее 0,1 мас.% Na<sub>2</sub>O и менее 0,1 мас.% K<sub>2</sub>O.

3. Способ по п.1, в котором уголь представляет собой уголь из бассейна реки Паудер.

4. Способ по п.1, в котором порошковый сорбент в дополнение к ЦПП содержит один или более материалов, выбранных из отходов измельчения, обжигаемого материала, переходного цемента, выветренного клинкера и известняка.

5. Способ по п.1, в котором порошковый сорбент содержит менее 0,1 мас.% хлора.

6. Способ по п.1, в котором порошковый сорбент в дополнение к ЦПП содержит алюмосиликатную глину.

7. Способ по п.1, в котором порошковый сорбент в дополнение к ЦПП содержит каолин.

8. Способ выработки энергии посредством сжигания суббитуминозного угля в печи устройства для сжигания угля, включающий

нанесение от 0,001 до 1% композиции первого сорбента на суббитуминозный уголь, подачу суббитуминозного угля с нанесенным первым сорбентом в печь,

добавление от 0,1 до 2% второго сорбента в печь по мере подачи суббитуминозного угля, и

сжигание угля в присутствии первого и второго сорбентов в печи с получением тепловой энергии и золы со снижением выбросов NO<sub>x</sub> и по меньшей мере одного вещества, выбранного из SO<sub>x</sub> и ртути, и предотвращением образования отложений в печи, при этом

первый сорбент содержит соединение брома и

второй сорбент содержит кальций, диоксид кремния и оксид алюминия, цементную печную пыль (ЦПП), менее 0,5 мас.% Na<sub>2</sub>O, менее 0,5 мас.% K<sub>2</sub>O и менее 0,5 мас.% хлора, где процентное содержание представляет собой массовое процентное содержание, рассчитанное исходя из массы второго сорбента.

9. Способ по п.8, в котором второй сорбент содержит менее 0,1 мас.% Na<sub>2</sub>O и менее 0,1 мас.% K<sub>2</sub>O.

10. Способ по п.8, в котором первый сорбент представляет собой водный раствор бромида кальция.

11. Способ по п.8, включающий добавление бромида кальция при норме, составляющей от 0,001 до 0,5 мас.% исходя из количества сжигаемого угля.

12. Способ по п.8, в котором выбросы ртути из устройства для сжигания угля снижают на 40% или

более по сравнению со сжиганием угля без первого и второго сорбентов.

13. Способ по п.8, в котором выбросы  $\text{NO}_x$  из устройства для сжигания угля снижают на величину, большую или равную 20%, по сравнению со сжиганием угля без первого и второго сорбентов.

14. Способ по п.8, в котором уголь представляет собой уголь бассейна реки Паудер (БРП).

15. Способ по п.8, в котором второй сорбент в дополнение к ЦПП содержит отходы измельчения.

16. Способ по п.8, в котором второй сорбент в дополнение к ЦПП содержит один или более материалов, выбранных из отходов измельчения, обжигаемого материала, переходного цемента, выветренного клинкера и известняка.

17. Способ получения обогащенного угля, содержащего суббитуминозный уголь или бурый уголь и дополнительно содержащего сорбирующие компоненты, включающий смешивание

суббитуминозного угля или бурого угля,

от 0,001 до 1 мас.% жидкого сорбента и от 0,1 до 2 мас.% порошкового сорбента,

где процентное содержание представляет собой массовое процентное содержание, рассчитанное исходя из общей массы обогащенного угля,

при этом жидкий сорбент содержит соединение брома и порошковый сорбент содержит кальций, диоксид кремния и оксид алюминия, цементную печную пыль (ЦПП), менее 0,5 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$ , менее 0,5 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$  и менее 0,1 мас.% хлора.

18. Способ по п.17, выполняемый в периодическом режиме.

19. Способ по п.17, выполняемый в непрерывном режиме.

20. Способ по п.17, в котором жидкий сорбент представляет собой водный раствор бромида кальция.

21. Способ по п.17, в котором порошковый сорбент содержит менее 0,1 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$  и менее 0,1 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ .

22. Способ по п.17, в котором порошковый сорбент содержит ЦПП и один или более материалов, выбранных из отходов измельчения, обжигаемого материала, переходного цемента, выветренного клинкера и известняка.

23. Способ по п.17, в котором порошковый сорбент содержит ЦПП, известняк и алюмосиликатную глину.

24. Способ по п.17, в котором порошковый сорбент содержит каолин.

25. Способ по п.17, в котором порошковый сорбент содержит метакаолин.

26. Способ по п.17, в котором уголь является углем БРП.

