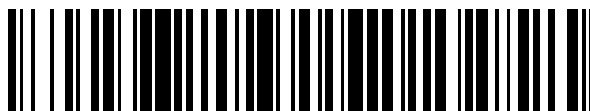


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 259**

51 Int. Cl.:

C10L 10/02	(2006.01)	B01D 53/48	(2006.01)
F23J 15/02	(2006.01)	B01D 53/30	(2006.01)
F23J 15/04	(2006.01)	C10L 9/10	(2006.01)
B01D 53/04	(2006.01)	B01J 20/04	(2006.01)
B01D 53/78	(2006.01)	B01J 20/06	(2006.01)
B01J 20/12	(2006.01)	B01J 20/16	(2006.01)
B01D 53/64	(2006.01)		
F23J 7/00	(2006.01)		
F23K 1/00	(2006.01)		
F23J 15/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.04.2005 PCT/US2005/013831**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.09.2006 WO06101499**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2005 E 05738526 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **13.04.2022 EP 1872054**

54 Título: **Reducción de emisiones de mercurio de la combustión de carbón**

30 Prioridad:

17.03.2005 US 662911 P

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

21.06.2022

73 Titular/es:

**NOX II INTERNATIONAL, LTD. (100.0%)
4281 Meadowlark Trail
Stow OH 44224, US**

72 Inventor/es:

COMRIE, DOUGLAS C.

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES, S.L.P.

ES 2 698 259 T5

DESCRIPCIÓN

Reducción de emisiones de mercurio de la combustión de carbón

5 Introducción

La invención proporciona un método para reducir los niveles de mercurio emitidos a la atmósfera tras la combustión de carbón que contiene mercurio.

10 Existen recursos de carbón significativos en todo el mundo que son capaces de satisfacer grandes partes de las necesidades energéticas mundiales en los próximos dos siglos. El carbón alto en azufre es abundante, pero requiere etapas de descontaminación para impedir que el exceso de azufre sea liberado a la atmósfera tras la combustión. En los Estados Unidos, existe carbón bajo en azufre en la forma de carbón de bajo valor BTU en la cuenca del río Powder de Wyoming y Montana, en depósitos de lignito en la región central norte de Dakota del Norte y del Sur, y en depósitos de lignito en Texas. Pero incluso cuando los carbones contienen poco azufre, contienen aún niveles no despreciables de mercurio elemental y oxidado.

Por desgracia, el mercurio se volatiliza al menos parcialmente tras la combustión del carbón. Como resultado, el mercurio tiende a no quedarse con la ceniza, sino por el contrario llega a ser un componente de los gases emitidos. Si no se emprende una descontaminación, el mercurio tiende a escapar de la instalación de combustión del carbón, conduciendo a problemas medioambientales. Hoy en día se captura algo de mercurio mediante utilidades, por ejemplo, en sistemas depuradores húmedos y de control SCR. Sin embargo, la mayoría del mercurio no es capturado y por lo tanto es liberado a través de la chimenea de descarga.

25 En los Estados Unidos, las Enmiendas de 1990 a la Ley de Aire Limpio contemplaron la regulación y control del mercurio. Un estudio del mercurio en el informe para el Congreso en 1997 por la Agencia de Protección Medioambiental (EPA) definió adicionalmente los límites de la liberación de mercurio de plantas energéticas en los Estados Unidos. En diciembre de 2000, la EPA decidió regular el mercurio, y publicó reglas de aire limpio para el mercurio en enero y marzo de 2004. Ahora la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos ha promulgado un conjunto de normativas para la reducción de mercurio requerida por las plantas de combustión de carbón de EE.UU.

Además de sistemas depuradores húmedos y de control SCR que tienden a retirar el mercurio parcialmente de los gases emitidos de la combustión de carbón, otros métodos de control han incluido el uso de sistemas de carbón activado. El uso de tales sistemas tiende a asociarse con altos costes de tratamiento y elevados costes de capital. Además, el uso de sistemas de carbón activado conduce a una contaminación con carbón de la ceniza volante recogida en tratamientos de aire de descarga tales como los filtros de bolsa y precipitadores electrostáticos.

40 Las emisiones de mercurio a la atmósfera en los Estados Unidos son aproximadamente 50 toneladas por año. Una fracción significativa de la liberación viene de emisiones de instalaciones que queman carbón tales como utilidades eléctricas. El mercurio es un riesgo medioambiental conocido, y conduce a problemas de salud tanto para seres humanos como especies animales no humanas. Para salvaguardar la salud del público y proteger el medio ambiente, la industria de las utilidades continúa desarrollando, ensayando e implementando sistemas para reducir el nivel de emisiones de mercurio de sus plantas. En la combustión de materiales carbonosos, es deseable tener un procedimiento en donde el mercurio y otros compuestos indeseables sean capturados y retenidos después de la fase de combustión para que no sean liberados en la atmósfera. La técnica anterior en este campo técnico se describe en los documentos US 2004/086439 A1 y DE 195 23 722 A1. El documento US2004/086439 A1 describe un método para quemar carbón para reducir la cantidad de mercurio liberada a la atmósfera que comprende aplicar una composición sorbente de mercurio que comprende un compuesto de bromo al carbón; suministrar el carbón con el sorbente aplicado a un horno quemador de carbón; quemar el carbón que contiene el sorbente en el horno quemador de carbón para producir ceniza y gases de combustión; medir un nivel de mercurio en los gases de combustión; y ajustar la cantidad de composición sorbente de mercurio aplicada al carbón en base al valor del nivel de mercurio. El documento DE19523772A1 describe un método para quemar carbón a la vez que se añaden compuestos de calcio y arcilla de aluminosilicato al carbón para controlar la relación del contenido de CaO en la ceniza.

55 Compendio

El método para disminuir las emisiones de mercurio cuando se quema carbón se define mediante la reivindicación 1.

60 En diversas realizaciones se añaden composiciones sorbentes de mercurio que contienen bromo o yodo al combustible como un polvo o un líquido antes de la combustión.

En diversas realizaciones, los componentes de las composiciones sorbentes desarrollan características cerámicas tras la combustión y posterior calcinación de los componentes con los materiales carbonosos. En diversas realizaciones, el uso de las composiciones sorbentes reduce las emisiones de mercurio capturando y estabilizando

mercurio oxidado y elemental con materiales de descontaminación de elementos múltiples tales como óxidos de calcio, bromuros de calcio, otros halógenos de calcio, así como óxidos de silicio, aluminio, hierro, magnesio, sodio y potasio.

5 Los procedimientos de descontaminación de mercurio se usan junto con composiciones sorbentes que retiran azufre que comprenden arcilla de aluminosilicato y un compuesto de calcio aplicado al carbón.

Debe entenderse que la descripción detallada y los ejemplos específicos, aunque indican la realización preferida de la invención, están destinados a fines de ilustración solamente, y no pretenden limitar el alcance de la invención.

10 Descripción

Se describirán sistemas e instalaciones que queman carbón que contiene mercurio con atención particular al ejemplo de una instalación que quema carbón tal como es usada por utilidades eléctricas. Tales instalaciones tienen generalmente algún tipo de mecanismo de alimentación para suministrar el carbón a un horno donde el carbón se quema o combustiona. El mecanismo de alimentación puede ser cualquier dispositivo o aparato adecuado para el uso. Ejemplos no limitantes incluyen sistemas transportadores, sistemas de extrusión por husillos, y similares. En la operación, se alimenta un carbón que contiene mercurio al horno a una velocidad adecuada para conseguir la producción deseada del horno. De manera general, la producción del horno se usa para hervir agua para vapor para proporcionar calor directo, o si no el vapor se usa para hacer girar turbinas que dan como resultado finalmente la producción de electricidad.

25 El carbón se alimenta al horno y se quema en presencia de oxígeno. Las temperaturas de llama típicas en la temperatura de combustión están en el orden de 1.482°C-1.648°C (2.700°F-3.000°F). Después del horno o hervidor donde el combustible alimentado se quema, la facilidad proporciona caminos convectivos para los gases de combustión, que por conveniencia se denominan a veces gases emitidos. Los gases de combustión calientes y el aire se mueven por convección alejándose de la llama a través del camino convectivo en una dirección corriente abajo (es decir, corriente abajo en relación con la bola de fuego. El camino de convección de la instalación contiene varias zonas caracterizadas por la temperatura de los gases y productos de combustión en cada zona. De manera general, la temperatura del gas de combustión cae según se mueve en una dirección corriente debajo de la bola de fuego. Los gases de combustión contienen dióxido de carbono, así como diversos gases indeseables que contienen azufre y mercurio. Los caminos convectivos se llenan también con diversa ceniza, que es barrida junto con los gases a alta temperatura. Para retirar la ceniza antes de la emisión a la atmósfera, se usan sistemas de retirada de materiales en forma de partículas. Pueden disponerse diversos de tales sistemas de retirada en el camino convectivo, tales como precipitadores electrostáticos y un filtro de bolsa. Además, los depuradores químicos pueden posicionarse en el camino convectivo. Adicionalmente, pueden proporcionarse diversos instrumentos para monitorizar componentes del gas tales como azufre y mercurio.

40 Desde el horno, donde el carbón se quema a una temperatura de aproximadamente 1.482°C-1.648°C (2.700°F-3.000°F), la ceniza volante y los gases de combustión se mueven corriente abajo en el camino convectivo a zonas de temperatura siempre decreciente. Inmediatamente corriente debajo de la bola de fuego hay una zona con una temperatura menor que 1.482°C (2.700°F). Más corriente abajo, se alcanza un punto donde la temperatura se ha enfriado a aproximadamente 815°C (1.500°F). Entre los dos puntos hay una zona que tiene una temperatura de aproximadamente 815°C (1.500°F) a aproximadamente 1.482°C (2.700°F). Más corriente abajo, se alcanza una zona de menos que 1.500°F, y así sucesivamente. Más adelante del camino convectivo, los gases y ceniza volante pasan a través de zonas de temperatura más baja hasta que se alcanza el filtro de bolsa o el precipitador electrostático, que tiene típicamente una temperatura de aproximadamente 148°C (300°F) antes de que los gases sean emitidos por la chimenea.

50 El método de la presente invención se define por la reivindicación 1 y representa la aplicación de un sorbente de mercurio y azufre directamente al carbón antes de la combustión (además "precombustión").

En diversas realizaciones, el mercurio oxidado de la combustión se presenta en el filtro de bolsa o precipitador electrostático y llega a ser parte del contenido de ceniza global de la planta de combustión de carbón. Los metales pesados en la ceniza no se lixivian por debajo de los niveles reguladores.

55 En diversas realizaciones, las emisiones de mercurio de la instalación de combustión de carbón se monitorizan. Dependiendo del nivel de mercurio en el gas emitido antes de su emisión desde la planta, la cantidad de composición sorbente añadida a la precombustión del combustible se eleva, se disminuye, o se mantiene sin cambios. En general, es deseable retirar un nivel de mercurio tan alto como sea posible. En realizaciones típicas, se consigue una retirada de mercurio de 90% y mayor, en base a la cantidad total de mercurio en el carbón. Este número se refiere al mercurio retirado de los gases emitidos, con lo que el mercurio no es liberado a través de la chimenea a la atmósfera. Para minimizar la cantidad de sorbente añadido al procedimiento de combustión del carbón para reducir la cantidad global de ceniza producida en el horno, se usan medidas de emisiones de mercurio en los gases de combustión para reducir la velocidad de adición de la composición sorbente a una que consiga la reducción de mercurio deseada sin añadir material en exceso al sistema.

Así, en una realización, para llevar a cabo una reducción de mercurio deseada en los gases de combustión a fin de limitar su liberación a la atmósfera, el nivel de mercurio en los gases de combustión se monitoriza preferiblemente midiendo el nivel analíticamente. La cantidad de la composición sorbente aplicada al carbón antes de la composición se ajusta dependiendo del valor del nivel de mercurio medido en los gases de combustión.

5 Un sorbente de mercurio que contiene un halógeno se aplica al carbón antes de la combustión y puede inyectarse adicionalmente en el camino convectivo en un punto donde los gases de combustión están a una temperatura de 815°C (1.500°F) a 1.482°C (2.700°F).

10 La composición sorbente que comprende un compuesto de halógeno contiene uno o más compuestos orgánicos o inorgánicos que contienen un halógeno. Los halógenos incluyen cloro, bromo y yodo. Los halógenos preferidos son bromo y yodo. Los compuestos de halógeno apuntados anteriormente son fuentes de los halógenos, especialmente de bromo y yodo. Para el bromo, las fuentes del halógeno incluyen diversas sales inorgánicas de bromo, que incluyen bromuros, bromatos e hipobromitos. En diversas realizaciones, los compuestos de bromo orgánicos son menos preferidos debido a su coste o disponibilidad. Sin embargo, las fuentes orgánicas de bromo que contienen un nivel de bromo adecuadamente alto se consideran dentro del alcance de la invención. Ejemplos no limitantes de compuestos de bromo orgánicos incluyen bromuro de metileno, bromuro de etilo, bromoformo, y tetrabromuro de carbonato. Fuentes no limitantes de yodo incluyen hipoyoditos, yodatos y yoduros, prefiriéndose los yoduros.

20 Cuando el compuesto de halógeno es un sustituyente inorgánico, es preferiblemente una sal que contiene bromo o yodo de un metal alcalino o un elemento alcalinotérreo. Los metales alcalinos preferidos incluyen litio, sodio y potasio, mientras que los elementos alcalinotérreos preferidos incluyen berilio, magnesio, y calcio. De los compuestos de halógeno, se prefieren particularmente bromuros y yoduros de metales alcalinotérreos tales como calcio.

25 La composición sorbente que contiene el halógeno se proporciona en la forma de una composición líquida o sólida. Cuando es una composición líquida, la composición sorbente comprende preferiblemente una disolución acuosa de un compuesto de bromo o yodo descrito anteriormente. La composición sorbente se añade al carbón antes de la combustión. En una realización preferida, se pulveriza un sorbente acuoso que comprende bromuro de calcio sobre la precombustión del carbón.

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

40 En diversas realizaciones, las composiciones sorbentes que contienen un compuesto de halógeno contienen además un compuesto de nitrato, un compuesto de nitrito, o una combinación de compuestos de nitrato y nitrito. Los compuestos de nitrato y nitrito incluyen los de magnesio y calcio, preferiblemente calcio. Así, en una realización preferida, la composición sorbente de mercurio contiene bromuro de calcio. El bromuro de calcio puede formularse con otros componentes tales como los nitratos y nitritos discutidos anteriormente y en una composición de sorbente en polvo o una composición de sorbente líquida. Las composiciones de sorbente en polvo o líquidas que contienen halógeno se añaden a la precombustión del carbón.

50 Las composiciones sorbentes de mercurio que contienen un compuesto de halógeno comprenden además una fuente de calcio. Ejemplos no limitantes de fuentes de calcio incluyen óxidos de calcio, hidróxidos de calcio, carbonato de calcio, bicarbonato de calcio, sulfato de calcio, bisulfato de calcio, nitrato de calcio, nitrito de calcio, acetato de calcio, citrato de calcio, fosfato de calcio, hidrogenofosfato de calcio, y minerales de calcio tales como apatita y similares. Las fuentes preferidas de calcio incluyen haluros de calcio, tales como bromuro de calcio, cloruro de calcio y yoduro de calcio. También pueden usarse compuestos de calcio orgánicos. Ejemplos no limitantes incluyen sales de calcio de ácidos carboxílicos, alcoxilatos de calcio y organocompuestos de calcio. Como con los compuestos de halógeno anteriores, en diversas realizaciones, los compuestos de calcio orgánicos tienden a ser menos preferidos debido al coste y la disponibilidad.

60 Además de la composición sorbente de mercurio añadida al sistema antes de la combustión, se añade una composición sorbente de azufre que comprende arcilla de aluminosilicato y un compuesto de calcio junto con el sorbente de mercurio que comprende un compuesto de halógeno. Así, se proporciona un método para reducir emisiones tanto de azufre como de mercurio en el gas emitido tras la combustión de carbón que contiene azufre y mercurio.

65 El sorbente de azufre que contiene calcio contiene un polvo de calcio tal como los enumerados, junto con una arcilla de aluminosilicato tal como montmorillonita o caolín. La composición sorbente de azufre que contiene calcio contiene preferiblemente suficiente SiO₂ y Al₂O₃ para formar una mezcla similar a una refractaria con sulfato de calcio producido por combustión, de tal modo que el sulfato de calcio se manipula mediante el sistema de control de partículas del

horno. En realizaciones preferidas, al absorbente de azufre que contiene calcio contiene un mínimo de 2% de sílice y 2% de alúmina.

5 En una realización preferida, una composición sorbente de mercurio que contiene calcio y bromo se aplica al carbón. En diversas realizaciones, la composición sorbente contiene bromuro de calcio. Alternativamente, la composición absorbente contiene un compuesto de bromo distinto a bromuro de calcio y un compuesto de calcio distinto a bromuro de calcio. Ejemplos no limitantes de fuentes de calcio incluyen bromuro de calcio, nitrito de calcio, cemento Portland, óxido de calcio, hidróxido de calcio y carbonato de calcio. Después el carbón que contiene la composición sorbente de calcio y bromo se quema para producir ceniza y gases de combustión. El nivel de mercurio en los gases de combustión se mide y se monitoriza. El nivel de bromo añadido al carbón por medio de la composición sorbente se ajusta después hacia arriba o hacia abajo o se deja sin cambiar, dependiendo del nivel de mercurio medido en los gases de combustión. En diversas realizaciones, el método proporciona además medir un nivel de azufre en los gases de combustión y ajustar el nivel de calcio añadido al carbón en base al nivel de azufre medido. Las emisiones de mercurio al medio ambiente desde la instalación de combustión de carbón pueden ser reducidas en 90% o más. Como se emplea en esta solicitud, una reducción de mercurio de 90% o más significa al menos que es capturado 90% del mercurio en el carbón que se quema para impedir su liberación a la atmósfera. Preferiblemente, se añade una cantidad suficiente de bromo al carbón antes de la combustión para reducir las emisiones de mercurio al medio ambiente en 90% o más.

20 En una realización preferida, los sorbentes de mercurio contienen una fuente de bromo y/o yodo, preferiblemente en la forma de sales inorgánicas de bromuro o yoduro discutidas anteriormente.

La composición sorbente se añade al carbón antes de su combustión. El carbón es carbón en partículas, y está opcionalmente pulverizado o en polvo según procedimientos convencionales. La composición sorbente se añade al carbón como un líquido o como un sólido. De manera general, las composiciones sorbentes sólidas están en la forma de un polvo. Si el sorbente se añade como un líquido (normalmente como una disolución de una o más sales de bromo o yodo en agua), en una realización el carbón permanece húmedo cuando se alimenta al quemador. La composición sorbente puede añadirse al carbón continuamente en la instalación quemadora de carbón por pulverización o mezcla en el carbón mientras está en un transportador, extrusor de husillos u otros aparatos de alimentación. Además o 30 alternativamente, la composición sorbente puede mezclarse por separado con el carbón en la instalación de quemado del o en el productor de carbón. En una realización preferida, la composición sorbente se añade como un líquido o un polvo al carbón mientras está siendo alimentada al quemador. Por ejemplo, en una realización comercial preferida, el sorbente se aplica a los pulverizadores que pulverizan el carbón antes de la inyección. Si se desea, la velocidad de adición de la composición sorbente puede ser variada para conseguir un nivel deseado de emisiones de mercurio en una realización, el nivel de mercurio en los gases emitidos se monitoriza y el nivel de adición de sorbente se ajusta hacia arriba o hacia abajo según se requiera para mantener el nivel de mercurio deseado.

Los niveles de mercurio pueden monitorizarse con un equipo analítico convencional usando métodos de detección y determinación estándar de la industria. En una realización, la monitorización se realiza periódicamente, manualmente o bien automáticamente. En un ejemplo no limitante, las emisiones de mercurio se monitorizan una vez a la hora para asegurar el cumplimiento con las regulaciones gubernamentales. Para ilustrar, se usa el método Ontario Hydro. En este método conocido, los gases se recogen durante un tiempo predeterminado, por ejemplo, una hora. El mercurio precipita de los gases recogidos, y el nivel se cuantifica usando un método adecuado tal como absorción atómica. La monitorización también puede realizarse más o menos frecuentemente que una vez a la hora, dependiendo de la idoneidad técnica y comercial. Los monitores de mercurio continuos comerciales pueden ajustarse para medir el mercurio y producir un número a una frecuencia adecuada, por ejemplo, una vez cada 3-7 minutos. En diversas realizaciones, la salida de los monitores de mercurio se usa para controlar la velocidad de adición de sorbente de mercurio. Dependiendo de los resultados de la monitorización, la velocidad de adición del sorbente de mercurio se ajusta aumentando el nivel de adición, disminuyéndolo o dejándolo sin cambiar. Para ilustrar, si la monitorización indica que los niveles de mercurio son más altos que los deseados, la velocidad de adición del sorbente se aumenta hasta que los niveles de mercurio vuelven a un nivel deseado. Si los niveles de mercurio están en niveles deseados, la velocidad de adición del sorbente pueden permanecer sin cambiar. Alternativamente, la velocidad de adición del sorbente puede ser disminuida hasta que la monitorización indique que debe aumentarse para evitar niveles de mercurio altos. De esta manera, se consigue una reducción de la emisión de mercurio y se evita un uso excesivo de sorbente (con un aumento concomitante de ceniza).

El mercurio se monitoriza en el camino convectivo en ubicaciones adecuadas. En diversas realizaciones, el mercurio liberado a la atmósfera se monitoriza y se mide en el lado limpio del sistema de control de materiales en forma de partículas. El mercurio también puede monitorizarse en un punto en el camino convectivo corriente arriba del sistema de control de materiales en forma de partículas. Experimentos muestran que tanto como 20 a 30% del mercurio en carbón es capturado en la ceniza y no liberado a la atmósfera cuando no se añade sorbente de mercurio. La adición de sorbentes de mercurio según la invención eleva la cantidad de mercurio capturado (y por tanto reduce la cantidad de emisiones de mercurio) a 90% o más.

65 Además, puede insertarse o inyectarse una composición sorbente de mercurio en el camino convectivo de la instalación de combustión de carbón para reducir los niveles de mercurio. La composición sorbente puede añadirse

en una zona del camino convectivo corriente abajo de la bola de fuego (causada por la combustión del carbón), zona que tiene una temperatura por encima de aproximadamente 815°C (1.500°F) y menor que la temperatura de la bola de fuego de 1.482°C-1.648°C (2.700-3.000°F).

5 En realizaciones preferidas, la composición sorbente se añade de manera más o menos continua al carbón antes de la combustión y/o al camino convectivo en la zona de 815°C-1.482°C (1.500°F-2.700°F) descrita anteriormente. En diversas realizaciones, se proporcionan bucles de retroalimentación automática entre el aparato de monitorización del mercurio y el aparato de alimentación del sorbente. Esto permite una monitorización constante del mercurio emitido y un ajuste de las velocidades de adición del sorbente para controlar el procedimiento.

10 Junto con el sorbente de mercurio, se añade un sorbente de azufre para controlar la liberación de azufre al medio ambiente. En diversas realizaciones, los componentes del sorbente de mercurio y azufre se combinan en un único sorbente añadido al carbón. Los sorbentes, bien por separado o bien combinados, se añaden en la forma de un líquido o un sólido. Las composiciones sólidas están habitualmente en la forma de un polvo.

15 El sorbente de azufre contiene preferiblemente calcio en un nivel al menos igual, en una base molar, al nivel de azufre presente en el carbón que se quema. Como norma general, el nivel de calcio debe ser no más que aproximadamente tres veces, en una base molar, el nivel de azufre. Se prefiere el nivel de Ca:S 1:1 para una retirada de azufre eficaz, y se prefiere la relación superior 3:1 para evitar la producción de ceniza en exceso por el procedimiento de combustión.

20 Los niveles de tratamiento fuera de los intervalos preferidos también son parte de la invención. Se describen sorbentes de azufre adecuados, por ejemplo, en la solicitud provisional de propiedad compartida 60/583.420, presentada el 28 de junio de 2004.

25 Los sorbentes de azufre preferidos incluyen polvos básicos que contienen sales de calcio tales como óxido, hidróxido y carbonato de calcio. Otros polvos básicos que contienen calcio incluyen cemento portland, polvo de horno cementero, y polvo de horno de cal. El sorbente de azufre también contiene una arcilla de aluminosilicato, montmorillonita, y/o caolín. Preferiblemente el sorbente de azufre contiene niveles adecuados de sílice y alúmina (en una realización preferida, al menos aproximadamente 2% en peso de cada una) para formar materiales refractarios con sulfato de calcio formado por combustión de carbón que contiene azufre. La sílice y alúmina pueden añadirse por separado o como componentes de otros materiales tales como cemento Portland. En diversas realizaciones, el sorbente de azufre también contiene un nivel adecuado de magnesio como MgO, contribuido por ejemplo por dolomita o como componente del cemento portland. En un ejemplo no limitante, el sorbente de azufre contiene 60-71% de CaO, 12-15% de SiO₂, 4-18% de Al₂O₃, 1-4% de Fe₂O₃, 0,5-1,5% de MgO, y 0,1-0,5% de NaO.

35 Los sorbentes de mercurio y azufre pueden añadirse juntos o por separado. Por conveniencia, los componentes de los sorbentes de mercurio y azufre pueden combinarse antes de su adición al carbón.

En diversas realizaciones, los sorbentes de azufre y mercurio se añaden por separado. No importa el modo de adición, en una realización preferida la velocidad de adición de los diversos sorbentes se ajusta como se requiera en base a los valores de azufre y mercurio emitidos determinados por monitorización.

40 Los sorbentes de mercurio y azufre se añaden en niveles requeridos para conseguir la cantidad deseada de emisiones reducidas. La reducción de mercurio preferida es 70% o más, preferiblemente 80% o más, y más preferible 90% o más, en base al mercurio total en el carbón que se quema. En una base en peso, el sorbente de mercurio se añade generalmente en un nivel de aproximadamente 0,01 a 10% en base al peso del carbón. Los intervalos preferidos incluyen 0,05 a 5% y 0,1 a 1% en peso. El nivel de tratamiento varía dependiendo del contenido de halógeno en el sorbente y el nivel deseado de emisiones de mercurio a conseguir. Un nivel de 0,3% es adecuado para muchas realizaciones. En diversas realizaciones, el nivel de tratamiento inicial se ajusta hacia arriba o hacia abajo según se requiera para conseguir un nivel de emisión deseado, en base a la monitorización como se discutió anteriormente. El sorbente puede añadirse de manera discontinua o continua. En realizaciones con adición continua del sorbente, los niveles de tratamiento se basan en la velocidad de alimentación del carbón que se quema. Donde el sorbente se añade de manera discontinua, tal como en el productor de carbón o en una instalación de mezcla independiente, el nivel de tratamiento se basa en el peso del carbón que se trata. En una realización preferida, la velocidad de adición o el nivel de tratamiento se ajusta en base a una determinación de los niveles de mercurio emitidos.

55 Asimismo, el sorbente de azufre se añade en un nivel o velocidad satisfactoria para reducir el nivel de azufre emitido a un nivel aceptable o deseado. En diversas realizaciones, se añade aproximadamente 1 a 9% en peso de sorbente de azufre. El nivel o velocidad puede ajustarse si se desea en base al nivel de azufre emitido determinado por monitorización.

60 En realizaciones preferidas, el mercurio y el azufre se monitorizan usando métodos industriales estándar tales como los publicados por la Sociedad Americana para Ensayos y Materiales (ASTM) o estándares internacionales publicados por la Organización Internacional de Estándares (ISO). Se dispone preferiblemente un aparato que comprende un instrumento analítico en el camino convectivo corriente abajo de los puntos de adición de los sorbentes de mercurio y azufre. En una realización preferida, se dispone un monitor de mercurio en el lado limpio del sistema de control de materiales en forma de partículas. En diversas realizaciones, se usa un nivel medido de mercurio o azufre para

proporcionar señales de retroalimentación a bombas, solenoides, pulverizadores, y otros dispositivos que sean accionados o controlados para ajustar la velocidad de adición de una composición sorbente en el sistema de combustión del carbón. Alternativamente o además, la velocidad de adición de sorbente puede ser ajustada por un operador humano en base a los niveles de mercurio y/o azufre observados.

5 Para ilustrar adicionalmente, una realización de la presente invención implica la adición de sorbente de mercurio líquido que contiene bromuro de calcio y agua directamente a carbón bruto o machacado antes de la combustión. La adición de sorbente de mercurio líquido que contiene bromuro de calcio varía de 0,1 a 5%, preferiblemente de ,025 a 2,5% en una base húmeda, calculado suponiendo que el bromuro de calcio es aproximadamente 50% en peso del sorbente.
10 En una realización típica, se añade aproximadamente 1% del sorbente líquido que contiene 50% de bromuro de calcio al carbón antes de la combustión.

15 En otra realización, la invención implica la adición de disolución de bromuro de calcio tanto directamente al combustible como también en una zona del horno caracterizada por una temperatura en el intervalo de 1.204°C a 815°C (2.200°F a 1.500°F). En esta realización, el sorbente de mercurio líquido se añade tanto antes de la combustión como después de la combustión. Los niveles de tratamiento preferidos de bromuro de calcio pueden dividirse entre la adición de precombustión y postcombustión en cualquier proporción.

20 La invención se ha descrito anteriormente con respecto a diversas realizaciones preferidas. Se proporciona una descripción no limitante adicional de la invención en los Ejemplos que siguen. Ilustran la eficacia de la invención cuando se aplica un sistema sorbente líquido solamente y líquido/sólido para la descontaminación de mercurio de combustibles.

25 **Ejemplos**

En los Ejemplos, carbones de valor BTU, contenido de azufre y de mercurio variables se queman en el horno CTF en el Centro de Investigaciones Medioambientales y Energéticas (EERC) en la Universidad de Dakota del Norte. El tanto por ciento de reducciones de mercurio y azufre se reporta en base a la cantidad total del elemento en el carbón antes de la combustión.

30 **Ejemplo 1**

Este ejemplo ilustra la capacidad de sorción de mercurio de una disolución de bromuro de calcio/agua cuando se aplica a un carbón sub-bituminoso de la cuenca del río Powder. El carbón así quemado tiene un contenido de humedad de 2,408%, un contenido de ceniza de 4,83%, un contenido de azufre de 0,29%, un valor de calentamiento de 8.999 BTU y un contenido de mercurio de 0,122 µg /g. La combustión sin sorbente da como resultado una concentración de mercurio de 13,9 µg/m³ en el gas de escape. El combustible se muele hasta que el 70% pasa por la malla 200 y se mezcla con 6% de un sorbente en polvo y 0,5% de un sorbente líquido, en base al peso del carbón. El polvo contiene en peso 40-45% de cemento Portland, 40-45% de óxido de calcio, y el resto montmorillonita de calcio o de sodio. El líquido es una disolución al 50% en peso de bromuro de calcio en agua.

Los sorbentes se mezclan directamente con el combustible durante tres minutos y después se almacenan para la combustión. El carbón tratado se alimenta al horno. La combustión da como resultado una retirada de mercurio (total) de 90% en la salida del filtro de bolsa y una retirada de azufre de 80% medida en la salida del filtro de bolsa.

45 **Ejemplo 2**

Este ejemplo ilustra el uso de sorbentes en polvo y líquidos aplicados a tres carbones bituminosos de contenido de mercurio variable. Todos los carbones se preparan como en el ejemplo #1, con los mismos niveles de adición de sorbentes.

Parámetro		Carbón	% de retirada de mercurio	% de retirada de Azufre
% de humedad	8,48	Carbón Pittsburgh, Seam, Bailey	97,97	40,0
% de azufre	2,28			
Mercurio	16,2 µg /m ³			
valor BTU	13.324			
% de humedad	10,46	Freeman Crown III	97,9	36,0
% de azufre	4,24			
Mercurio	8,53 µg/ m ³			
valor BTU	11.824			
% de humedad	1,0	Kentucky Blend	90,1	52,0
% de azufre	1,25			
Mercurio	5,26 µg /m ³			
valor BTU	12.937			

Ejemplo 3

5 Este ejemplo no es parte de la invención reivindicada, e ilustra la adición de un sorbente de mercurio postcombustión. Se muele carbón Pittsburgh Seam-Bailey hasta que el 70% pasa por una malla 200. No se añadió sorbente al combustible precombustión. El sorbente líquido que contiene 50% de bromuro de calcio en agua se inyecta por un conducto en la corriente gaseosa del horno en la zona de 1.204°C a 815°C (2.200°F-1.500°F). El sorbente líquido se inyecta a la proporción de aproximadamente 1,5% en peso del carbón.

Tipo de carbón	Composición del sorbente	% de reducción de S	# de reducción de Hg
Carbón Pittsburgh Seam-Bailey	50% de CaBr ₂ 50% de H ₂ O	28,13	96,0

10

Ejemplo 4

15 Este ejemplo no es parte de la invención reivindicada, e ilustra la adición de un sorbente líquido y uno en polvo postcombustión. No se añadió ningún sorbente directamente al combustible. Ambos combustibles son bituminosos y denotados como carbón Freeman Crown III y Pittsburgh Seam - Bailey. En ambos casos el carbón se molió hasta que el 70% fue de malla menos que 200 antes de la combustión. Los sorbentes en polvo y líquidos son como se usan en el Ejemplo 1. Las velocidades de adición de líquido y polvo (porcentajes basados en el peso del carbón que se quema), así como los niveles de reducción de mercurio y azufre, se presentan en la tabla.

Tipo de carbón	Velocidad de inyección del sorbente líquido	Velocidad de inyección del sorbente en polvo	Reducción de S	Reducción de Hg
Freeman Crown III	1,0	4,0	36,27	97,89
Carbón Pittsburgh Seam - Bailey	1,5	6,10	33,90	96,00

20

Ejemplo 5

25 Este ejemplo no es parte de la invención reivindicada. Se prepara carbón Pittsburgh Seam Bailey como en el Ejemplo 1. El sorbente en polvo del Ejemplo 1 se añade a la precombustión del carbón a 9,5% en peso. El sorbente líquido del Ejemplo 1 (bromuro de calcio al 50% en agua) se inyecta post-combustión en la zona de 815°C-1.204°C (1.500°F-2.200°F) en una proporción de 0,77%, en base a la velocidad de combustión del carbón. La reducción de azufre es 56,89% y la reducción de mercurio es 93,67%.

Ejemplo 6

30

Este ejemplo no es parte de la invención reivindicada. Se prepara carbón Kentucky Blend como en el Ejemplo 1. El sorbente en polvo del Ejemplo 1 se añade a la precombustión del carbón a 6% en peso. El sorbente líquido del Ejemplo 1 (bromuro de calcio al 50% en agua) se inyecta post-combustión en la zona de 815°C - 1.204°C (1.500°F - 2.200°F) en una proporción de 2,63%, en base a la velocidad de combustión del carbón. La reducción de azufre es 54,91% y la reducción de mercurio es 93,0%.

35

REIVINDICACIONES

1. Un método para quemar carbón para reducir la cantidad de mercurio liberado a la atmósfera, que comprende
5 aplicar una composición sorbente de mercurio que comprende un compuesto de halógeno al carbón;
añadir una composición sorbente de azufre que comprende arcilla de aluminosilicato y un polvo de calcio al carbón;
10 suministrar el carbón con los sorbentes aplicados a un horno quemador de carbón;
quemar el carbón que contiene los sorbentes en el horno quemador de carbón para producir ceniza y gases de
combustión;
15 medir un nivel de mercurio en los gases de combustión; y
ajustar la cantidad de composición sorbente de mercurio aplicada al carbón en base al valor del nivel de mercurio.
2. Un método según la reivindicación 1, en donde el compuesto de halógeno comprende un compuesto de bromo o
20 un compuesto de yodo.
3. Un método según la reivindicación 1, en donde el compuesto de halógeno comprende un bromuro.
4. Un método según la reivindicación 1, en donde el compuesto de halógeno comprende bromuro de calcio.
- 25 5. Un método según la reivindicación 1, que comprende aplicar una disolución que contiene un compuesto de bromo
al carbón.
6. Un método según la reivindicación 1, que comprende aplicar una disolución que contiene un compuesto de yodo al
30 carbón.
7. Un método según la reivindicación 1, en donde el polvo de calcio contiene cemento portland, polvo de horno
cementero, polvo de horno de cal, óxido de calcio, hidróxido de calcio, y carbonato de calcio.
8. Un método según la reivindicación 1, en donde el polvo de calcio comprende polvo de horno de cementera.
- 35 9. Un método según la reivindicación 1, en donde la composición sorbente de azufre comprende montmorillonita o
caolín.
10. Un método según la reivindicación 1, que comprende pulverizar una disolución acuosa que comprende bromuro
40 de calcio sobre el carbón.
11. Un método según la reivindicación 1, que comprende una monitorización constante del nivel de mercurio.
12. Un método según la reivindicación 1, que comprende muestrear periódicamente el nivel de mercurio.