

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 758**

51 Int. Cl.:

B01D 53/50 (2006.01)

B01D 46/02 (2006.01)

F23J 15/00 (2006.01)

B01J 19/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2011** **E 11193286 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016** **EP 2465598**

54 Título: **Procedimiento de depuración de humos de combustión**

30 Prioridad:

15.12.2010 FR 1060546

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

06.04.2016

73 Titular/es:

LAB SA (100.0%)
259 avenue Jean Jaurès
69007 Lyon, FR

72 Inventor/es:

SIRET, BERNARD y
TABARIES, FRANCK

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 565 758 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de depuración de humos de combustión

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento de depuración de humos emitidos durante la combustión de residuos o de combustibles fósiles.
- [0002]** La incineración de residuos, así como la generación de energía por la combustión de combustibles fósiles, tienen un interés máximo en las sociedades modernas. En los dos casos, el proceso de combustión genera humos que están demasiado cargados de contaminantes para que puedan ser emitidos a la atmósfera sin tratamiento. Estos humos contienen en particular óxidos de azufre, entre ellos dióxido de azufre (SO₂) y trióxido de azufre (SO₃), ácidos de halógenos, en particular ácido clorhídrico (HCl), polvos, metales pesados y compuestos orgánicos más o menos tóxicos, así como óxidos de nitrógeno.
- 10 **[0003]** Se usan diversas tecnologías para depurar estos humos de sus contaminantes.
- [0004]** Los sistemas húmedos, en los que se ponen en contacto los humos para su tratamiento con un líquido de neutralización, ocupan un lugar privilegiado para las centrales de producción de energía. Estos procedimientos son muy eficaces pero costosos en inversión y generan aguas residuales que es preciso tratar. Incluso después del tratamiento, no siempre es posible la liberación de estas aguas residuales al medio ambiente.
- 20 **[0005]** Los procedimientos en semiseco, en los que se pulveriza un líquido cargado en el reactivo de neutralización en una torre de atomización y se recupera el residuo en seco de la reacción así como los otros sólidos en un filtro o un electrofiltro, evitan la liberación de aguas residuales. Estos procedimientos en semiseco son eficaces pero, como es preciso que los humos tengan una temperatura bastante elevada para permitir el proceso de atomización, la recuperación energética es limitada. Dicho de otro modo, la producción de energía no es tan elevada como podría ser. Además, los reactores de atomización son voluminosos y ocupan un gran espacio en el suelo. Finalmente, el uso de estos reactores exige la preparación de un reactivo alcalino en una forma líquida, como una leche de cal, y esta preparación necesita un dispositivo complementario.
- 25 **[0006]** Los procedimientos en seco, en los que se ponen en contacto los humos sujetos a tratamiento con un reactivo de neutralización pulverulento, por ejemplo cal, magnesia o bicarbonato de sodio, que reaccionará con los contaminantes ácidos y en los que el producto de la reacción, así como los otros sólidos presentes, se recoge en un filtro de mangas o en un electrofiltro, son eficaces y relativamente poco costosos en términos de inversión. Sin embargo, en la actualidad, en la práctica no se puede usar como reactivos directamente los óxidos alcalinotérreos, como la cal viva (CaO), por más que estos reactivos de tipo óxido sean mucho más económicos que los reactivos alcalinotérreos correspondientes de tipo hidróxido. Así pues se debe proceder previamente por separado al apagado del óxido, a través de un proceso llamado «slaking», o bien a comprar directamente los hidróxidos alcalinotérreos, lo que resulta bastante menos económico.
- 30 **[0007]** La reacción de apagado de cal viva con agua, es decir, la reacción $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$, es bien conocida. El procedimiento tradicional para proceder a este apagado consiste en poner en contacto el agua líquida con el óxido: esto debe hacerse en condiciones estrictamente controladas de temperatura, de relación entre la cantidad de agua y la cantidad de óxido con el fin de evitar sobrecalentamientos, obteniendo así una reactividad importante y características reológicas convenientes de la leche obtenida. Los documentos US-6.213.629 y US-6.508.994 exponen así procedimientos y dispositivos para dicho uso: aunque estos dispositivos permiten eficazmente el uso de cal viva mediante un procedimiento de apagado calificado de seco, los ámbitos de funcionamiento son bastante estrechos y ligeras desviaciones llevan pronto a problemas operativos, tales como obstrucciones.
- 35 **[0008]** La reacción de apagado puede realizarse asimismo poniendo directamente en contacto el óxido, tal como CaO, con vapor vivo, es decir, agua en forma gaseosa. Dicho procedimiento se describe en el documento WO-A-02/096.820. Sin embargo, la reacción de apagado $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ es muy exotérmica y conduce a una elevación de temperatura tal que el producto no puede usarse directamente y es difícil de manipular. Además, el documento WO-A-02/096.820 tiene como objeto la recuperación de esta energía térmica.
- 40 **[0009]** Por su parte, el documento WO-A-2004/026.443 propone mezclar los residuos sólidos, separados de los humos para depurar, con cal viva, previendo una primera fase de enfriamiento forzado de esta mezcla con aire y agua líquida fría, produciendo así el apagado completo de la cal viva, y después una segunda fase de humidificación
- 45
- 50
- 55

de la mezcla de sólidos fríos con vapor de agua, previéndose en particular que esta segunda fase sea breve, con una duración máxima de 30 segundos. Una característica esencial de la enseñanza técnica del documento WO-A-2004/026.443 es que el flujo de vapor de agua, que se inyecta durante la segunda fase citada anteriormente con el objetivo de humedecer la mezcla de sólidos fríos, presenta una temperatura superior a la de la mezcla de los sólidos, con el fin de crear por condensación una película de agua en estos sólidos para captar a continuación los contaminantes ácidos de los humos por disolución en esta película de agua.

5 **[0010]** El objetivo de la presente invención es proponer un procedimiento de depuración por vía seca mejorado, que permita un uso directo ingenioso del óxido de un metal alcalinotérreo.

10 **[0011]** Para este fin, la invención tiene por objeto un procedimiento de depuración de humos de combustión, tal como se define en la reivindicación 1.

[0012] La idea en que se basa la invención es intentar apagar un óxido de un metal alcalinotérreo directamente en un reactor específico integrado en la instalación de depuración de humos, estando este reactor alimentado a la vez con vapor vivo, para desencadenar la reacción de apagado, y por residuos sólidos provenientes de los humos de combustión tratados: el flujo de sólidos que sale de este reactor es reenviado a continuación a los humos sujetos a tratamiento, constituyendo así un flujo de reactivos de neutralización para los contaminantes ácidos contenidos en estos humos. Dicho de otro modo, según la invención, el reactivo nuevo de tipo óxido de metal alcalinotérreo se pone en contacto, después de la mezcla con los residuos puestos en recirculación provenientes de los humos tratados, con un flujo gaseoso que contiene vapor de agua: gracias a las condiciones operativas de acuerdo con la invención, la reacción de apagado del óxido, tanto en el reactor de apagado como, en su caso, corriente abajo de este reactor, es controlada, en particular en lo que concierne a su exotermia, produciendo de manera eficaz y en cantidad suficiente reactivos para neutralizar los contaminantes ácidos contenidos en los humos sujetos a tratamiento. Naturalmente, en la medida en que el objetivo de la invención consiste en activar al máximo los residuos puestos en recirculación en los humos sujetos a tratamiento, se comprende que la mezcla de los sólidos citados anteriormente y su exposición al vapor de agua se realizan ventajosamente a la mayor temperatura disponible posible: así, en particular, no se prevé ningún enfriamiento forzado de los sólidos antes de su exposición al vapor, no siendo necesario dicho enfriamiento gracias al control del apagado del reactivo de tipo óxido de un metal alcalinotérreo, de acuerdo con la invención. De esta forma, se favorecen térmicamente las reacciones químicas de activación, en particular en lo que se refiere a su cinética, estando controladas, en particular en lo que se refiere a la exotermia de la reacción de apagado del óxido.

35 **[0013]** En las reivindicaciones dependientes se especifican características adicionales ventajosas del procedimiento de acuerdo con la invención, tomadas de forma aislada o según todas las combinaciones técnicamente posibles.

[0014] La invención se comprenderá mejor a partir de la lectura de la descripción que se ofrece a continuación, dada únicamente a modo de ejemplo y hecha en referencia a la figura 1 que representa esquemáticamente una instalación de aplicación de un procedimiento de depuración de acuerdo con la invención.

45 **[0015]** En la figura 1, se introducen humos para depurar 1, que provienen de una unidad de combustión, tal como un incinerador de residuos o una central de producción de energía, y que contienen contaminantes ácidos como dióxido de azufre y/o ácido clorhídrico, en un separador de gases-sólidos 101, después de la mezcla con un flujo 9 que se detalla más adelante.

[0016] La mezcla entre los humos sujetos a tratamiento 1 y el flujo 9 presenta una temperatura comprendida entre 70 y 230°C cuando entra en el separador 101.

50 **[0017]** A modo de opción no representada, un intercambiador de calor, tal como un evaporador o recuperador de energía, que no forma parte del objeto de la invención, puede estar presente y contribuir a hacer descender la temperatura de la mezcla antes de su introducción en el separador 101.

[0018] En la práctica, el separador 101 es de una tecnología conocida de por sí. De manera preferida, este separador es un filtro de mangas. Como variante, puede ser también un electrofiltro o un equipo similar.

[0019] De manera opcional, además del flujo 9, puede mezclarse otro flujo 2 con los humos sujetos a tratamiento 1, inmediatamente corriente arriba del separador 101. Este otro flujo 2 está constituido normalmente por un reactivo pulverulento destinado a neutralizar los contaminantes ácidos contenidos en los humos 1: a modo de

ejemplo y de manera no limitativa, este reactivo es cal o carbón activo.

[0020] A la salida del separador 101, se recuperan, por una parte, los humos depurados 3 y, por otra parte, los residuos sólidos 4 que contienen, entre otros, los sólidos presentes en los humos para depurar 1, especialmente cenizas volantes. Una parte 5 de los residuos sólidos recogidos 4 es evacuada, mientras que la parte restante 6, que representa entre el 40 y el 95% de la producción total de los residuos 4, se dirige hacia un reactor de apagado 102.

[0021] Según la invención, se introduce asimismo un reactivo de neutralización 8 constituido por un óxido de metal alcalinotérreo, preferentemente cal viva (CaO), en el reactor 102. De manera opcional, además del óxido de un metal alcalinotérreo que constituye el reactivo 8, en el reactor 102 pueden introducirse otros constituyentes sólidos, como, a modo de ejemplo no limitativo, carbón activo.

[0022] Según la invención, el apagado del reactivo 8 se realiza con el agua contenida en un flujo gaseoso 7, que contiene entre el 50 y el 100% en volumen de vapor de agua. Este flujo 7 está constituido por ejemplo por vapor de agua de-sobrecalentado a una presión comprendida entre 1 y 5 bares absolutos, o por vapor de agua sobrecalentado menos de 30°C, o por una mezcla constituida por vapor de agua y humos depurados.

[0023] Según una de las características de la invención, la relación entre la cantidad de reactivo 8, para el cual se pretende el apagado, y la producción de los residuos sólidos 6 admitidos en el reactor 102 está comprendida entre el 0,5 y el 10% en masa: en la práctica tiene importancia crítica que la fracción de reactivo que se va a apagar, por ejemplo cal viva, sea relativamente baja con respecto al total de los sólidos que pasan por el reactor 102, sin que la alta entalpía de la reacción de apagado contribuya a elevar de manera demasiado importante la temperatura de la mezcla de los sólidos en el reactor.

[0024] En el marco de la presente invención, el apagado del reactivo 8 puede ser sólo parcial dentro del reactor 102, es decir, el avance de la reacción $\text{MeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_2$, en la que Me es un metal alcalinotérreo, por ejemplo calcio Ca, es inferior a 1.

[0025] Los autores de la invención han establecido, especialmente mediante ensayos en laboratorio, que esta tasa de apagado, o incluso la tasa de avance de la reacción de apagado, depende a la vez del tiempo de paso de los sólidos en el reactor de apagado 102 y del cociente estequiométrico $\text{H}_2\text{O}/\text{MeO}$ de la reacción de apagado. Así, los resultados resumidos en las tablas se han obtenido con un flujo gaseoso 7 que contiene aproximadamente el 90% de agua a 130°C:

Tiempo de paso (en minutos)	Relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CaO}$ mol/mol	Tasa de apagado
0	0	0%
2	8,6	66%
4	17,3	73%
6	26	85%
2	5,2	46%
4	10,4	75%
8	21	88%

[0026] A la salida del reactor 102, los residuos sólidos constituyen el flujo citado anteriormente 9 y son reciclados hacia el separador 101, introduciéndose corriente arriba de este último. De esta forma, en la mezcla que entra en el separador 101, los contaminantes ácidos de los humos sujetos a tratamiento 1 reaccionan con los residuos sólidos que provienen del reactor 102, siendo en particular fijados por estos residuos y mezclándose con los sólidos presentes inicialmente en los humos 1.

[0027] Así, debe comprenderse bien que, dado que el reactivo 8 recircula en la instalación, a través de los flujos de residuos sólidos 9 y 6, no es necesario que la tasa de apagado sea del 100% a la salida del reactor 102, al tener lugar varios pasos por este reactor. Además, dado que el reactivo 8 está muy diluido en el flujo de sólidos 6, así como diluido en los humos para depurar 1, incluso si la reacción de apagado debiera continuar corriente abajo del reactor 102, normalmente en los revestimientos de la instalación y en el separador 101, la elevación de temperatura que podría producirse, por ejemplo en las mangas del separador 101 si este último es un filtro de mangas, será muy baja y no dañará las mangas.

[0028] En este contexto, según una de las características de la invención, el tiempo de paso de los sólidos en el reactor de apagado 102 está comprendido entre 1 y 30 minutos por paso, estando comprendido preferentemente

entre 1 y 6 minutos. Según otra característica de la invención, el cociente estequiométrico, definido como el número de moles, por hora, de agua en el flujo gaseoso 7, dividido por el número de moles, por hora, de reactivo 8, debe estar comprendido entre 2 y 50, preferentemente entre 3 y 10.

5 **[0029]** Se observará que, de acuerdo con la invención, no se prevé ningún enfriamiento forzado de la mezcla de sólidos entre los residuos 6 y el reactivo 8 antes de la exposición de esta mezcla con el flujo gaseoso 7 en el reactor 102. Además, en la práctica, en la entrada del reactor 102, la temperatura de la mezcla de sólidos citada anteriormente es normalmente superior al punto de rocío del vapor de agua en el flujo gaseoso 7. En efecto, a la vista de sus conexiones, corriente abajo, con la línea de humos para depurar 1 y, corriente arriba, con el filtro de salida del separador 101, el reactor 102 trabaja sustancialmente a presión atmosférica, es decir, con una presión interna comprendida entre 0,8 y 1,2 bares absolutos, preferentemente entre 0,9 y 1 bares absolutos, de manera que, en el reactor 102, el punto de rocío del vapor de agua contenido en el flujo gaseoso 7 es necesariamente igual a 100°C, aproximadamente, es decir, un poco menos si el contenido en agua del flujo 7 no es del 100%, mientras que la mezcla de sólidos citada anteriormente, puesta en contacto con el flujo gaseoso que contiene el vapor de agua, presenta, en la entrada del reactor 102, un valor típico de aproximadamente 130°C a 140°C, más generalmente de al menos 110°C. Así, en el reactor 102, se excluye todo efecto de condensación del vapor de agua en la mezcla de los sólidos 6 y 8. Dicho de otro modo, el flujo gaseoso 7 no permite humedecer la mezcla de sólidos citada anteriormente por condensación de su vapor de agua, pero, tal como se explica anteriormente, participa en el control de la reacción de apagado del reactivo 8, en particular en lo que se refiere a la exotermia de esta reacción de apagado.

[0030] En la práctica, el reactor 102 es un dispositivo de contacto de gases-sólidos, que asegura un tiempo de paso tal como se ha cuantificado anteriormente. Por ejemplo, este reactor 102 es un tornillo sin fin o un tornillo sin fin doble, que recibe los flujos de sólidos 6 y 8 y en el que se introduce el flujo gaseoso 7. En este caso, el flujo gaseoso 7, que entra en el reactor 102, se distribuye finalmente a lo largo del tornillo citado anteriormente. Como variante, el reactor 102 está constituido por un tambor rotatorio o un reactor de lecho fluidizado.

[0031] La invención puede ilustrarse con ayuda del ejemplo según el cual:

30 Una unidad de incineración produce un flujo de humos para depurar 1 que vale 150.000 N·m³/h, que es enviado a un filtro de mangas 101. Se usa cal viva CaO como reactivo de neutralización 8, con una producción de 300 kg/hora. La producción de residuos recirculados 6 es de 1.000 kg/hora. La producción de cal representa así aproximadamente el 3% del flujo de sólidos 6.

35 **[0032]** El flujo gaseoso 7, con el cual se realiza el apagado de la cal del reactor 102, es un flujo de vapor ligeramente sobrecalentado, que presenta una presión de 3 bares absolutos y una temperatura de 140°C. Su producción es de 600 kg/hora, con un cociente estequiométrico de 6,2. El tiempo de paso de los sólidos en el reactor 102 es de 4 minutos por paso.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de depuración de humos de combustión, **caracterizado porque** comprende las etapas según las cuales:
- 5 - se hacen pasar los humos para depurar (1) a través de un separador de gases-sólidos (101),
- se admite, en la entrada de un reactor de apagado (102), a la vez:
- 10 - una fracción (6) de los residuos sólidos (4) descargados del separador (101), estando esta fracción comprendida entre el 40 y el 95% de la producción total de los residuos sólidos (4) descargados del separador,
- un reactivo (8) constituido por óxido de un metal alcalinotérreo, cuyo flujo está comprendido entre el 0,5 y el 10% del flujo de dicha fracción (6) de residuos sólidos (4), y
- 15 - un flujo gaseoso (7) que contiene entre el 50 y el 100% en volumen de vapor de agua y cuya producción es tal que la relación estequiométrica molar, definida como el número de moles de agua, por hora, del flujo gaseoso (7), dividido por el número de moles, por hora, del reactivo (8), está comprendida entre 2 y 50,
- 20 estando el tiempo de paso de los sólidos en el reactor (102), durante el cual la mezcla de dicha fracción de residuos sólidos (6) y de dicho reactivo (8) se pone en contacto con el flujo gaseoso (7), comprendido entre 1 y 30 minutos, y
- se reciclan hacia el separador (101) los sólidos (9) descargados del reactor (102), mezclándolos con los humos para depurar (1) corriente arriba del separador (101).
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el tiempo de paso de los sólidos (6, 8) en el reactor (102) está comprendido entre 1 y 6 minutos.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** dicha relación estequiométrica molar está comprendida entre 3 y 10.
- 30 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el reactivo (8) es cal viva.
- 35 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el flujo gaseoso (7) está constituido por vapor de agua de-sobrecalentado a una presión comprendida entre 1 y 5 bares absolutos.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el flujo gaseoso (7) está constituido por vapor de agua sobrecalentado menos de 30°C y a una presión comprendida entre 1 y 5 bares absolutos.
- 40 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque**, en el reactor de apagado (102), la presión de servicio está comprendida entre 0,8 y 1,2 bares absolutos, preferentemente entre 0,9 y 1 bares absolutos, y **porque** la mezcla de dicha fracción de residuos sólidos (6) y de dicho reactivo (8) presenta, en la entrada del reactor de apagado, una temperatura de al menos 110°C.
- 45 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el separador (101) es un filtro de mangas.
- 50 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el reactor de apagado (102) es un tornillo sin fin.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el reactor de
- 55 apagado (102) es un tornillo sin fin doble.

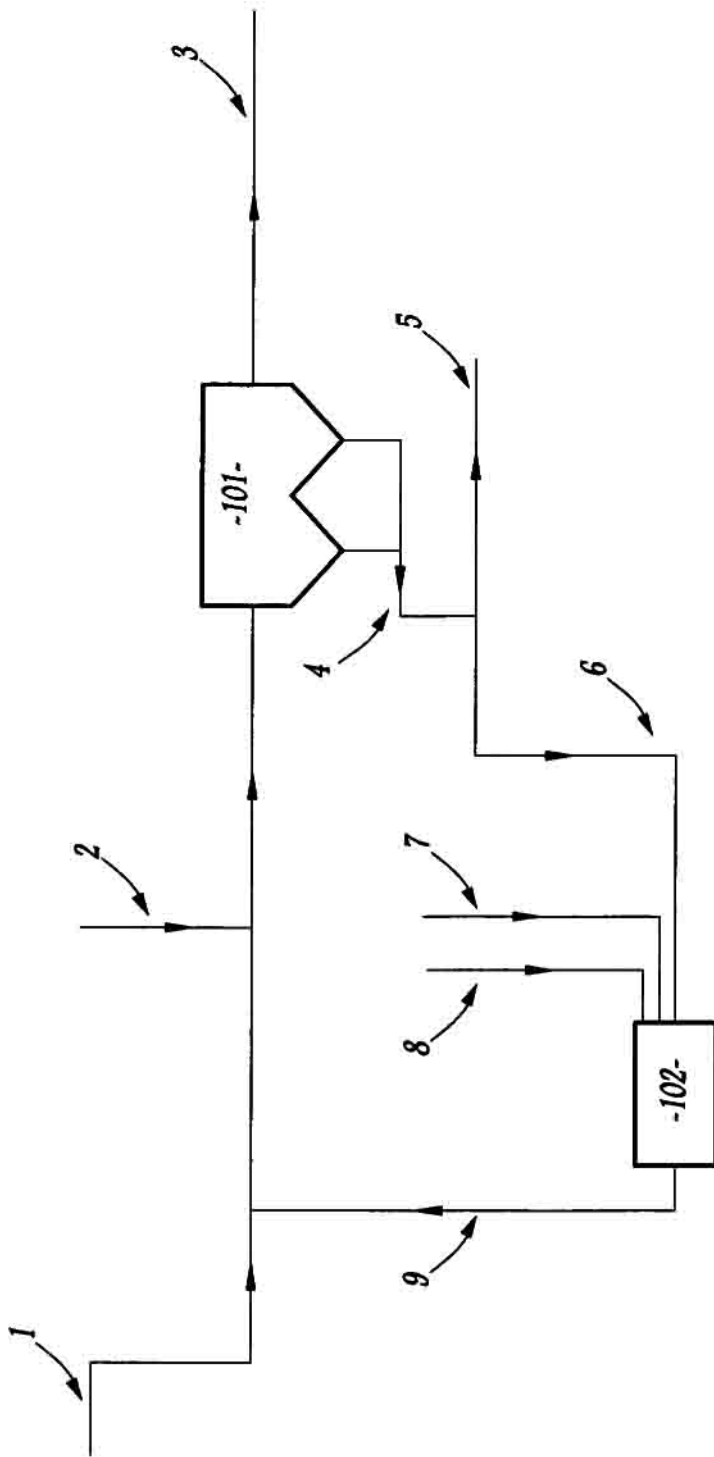


Fig.1