

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 496 488**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 81 23919**

(54) Procédé d'élimination des composés de métaux alcalins contaminant un courant gazeux.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). **B 01 D 53/02; B 01 J 20/02.**

(22) Date de dépôt..... 22 décembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 22 décembre 1980, n° 218.991.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 25 du 25-6-1982.

(71) Déposant : GENERAL ELECTRIC COMPANY, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Krishan Lal Luthra et Henry Stephen Spacil.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Alain Catherine, GETSCO,  
42, av. Montaigne, 75008 Paris.

La présente invention concerne, d'une manière générale, un procédé d'élimination des composés de métaux alcalins contenus dans des mélanges gazeux chauffés utilisés dans la production d'énergie, par introduction d'oxydes réfractaires finement divisés dans les mélanges gazeux. L'élimination des composés de métaux alcalins contenus dans les mélanges gazeux est principalement obtenue par l'adsorption des composés de métaux alcalins sur la surface des oxydes réfractaires finement divisés ainsi introduits sans causer d'abaissement de la température des mélanges gazeux chauffés.

Jusqu'ici on a évalué la production d'énergie des chaudières à charbon à lit fluidisé pressurisé dans des installations productrices d'énergie à cycles combinés. Les gaz de combustion résultants sont débarrassés de la cendre en suspension et sont détendus dans une installation génératrice d'énergie à turbine à gaz. Les gaz de combustion nettoyés contiennent de fortes concentrations en sels alcalins. Dans le cas des turbines chauffées par un combustible liquide, l'expérience a montré que les composants de la turbine à gaz sont souvent gravement corrodés par les sulfates de métal alcalin provenant de la réaction des oxydes de soufre et des vapeurs de sels de métal alcalin présents dans les gaz de combustion.

Un procédé de protection des composants des turbines à gaz vis à vis de la corrosion par les sulfates de métal alcalin consiste à pourvoir la surface de ces composants d'un revêtement métallique. On a utilisé un certain nombre de revêtements à base de compositions  $MCrAlY$  où  $M$  représente Ni, Co ou Fe, ou des revêtements à base d'aluminure. Cependant, en raison de l'importance de l'environnement gazeux dans les systèmes chauffés au charbon, il peut être nécessaire d'avoir

recours à des systèmes complémentaires ou de substitution pour garantir une protection adéquate.

On a également envisagé un autre procédé de protection des composants de turbines à gaz à l'égard de la corrosion

5 par les métaux alcalins, procédé qui consiste à éliminer le métal alcalin contaminant par condensation de la vapeur de composés alcalins à une température d'environ 900°C sous une pression d'environ 10 atmosphères sur des particules d'oxydes métalliques plus froides, à une température d'environ 840°C

10 ou moins, ayant un diamètre préféré compris entre environ 50 et environ 150 microns, lesquelles particules sont introduites dans le mélange gazeux chaud avant l'étape de production d'énergie.

La condensation de composés métalliques volatilisés con-

15 tenus dans un courant gazeux lors du traitement d'un sel fondu sur un matériau en particules est également décrite dans le brevet des Etats-Unis n° 4 120 668. Bien que la condensation des vapeurs de métaux alcalins constitue un moyen efficace d'élimination de ces composés contenus dans des

20 mélanges gazeux chauds utilisés dans la production d'énergie, l'efficacité globale du système de production d'énergie se trouve réduite du fait que la température du mélange est abaissée lors du contact avec les particules d'oxydes réfractaires plus froides. De plus, la teneur en composés de métal alcalin

25 comprise dans le mélange gazeux chaud ne peut être abaissée qu'à la pression de vapeur saturée qui est le niveau auquel se produit la condensation. Dans certains cas, le niveau de condensation peut être très élevé pour des compositions de gaz particulières, ce qui peut excéder les limites de tolérance

30 des composants de la turbine à gaz. En conséquence, le mélange

gazeux surchauffé résultant peut excéder la limite de tolérance acceptable de 0,02 ppm que l'on considère convenable pour les turbines chauffées au combustible liquide. On sait également que l'on peut obtenir une certaine élimination des 5 métaux alcalins contaminants au moyen d'une réaction chimique avec des particules d'oxyde métallique telles que les silicate d'alumine. Cependant, l'élimination de ces composés contaminants jusqu'à des niveaux acceptables par cette réaction chimique avec des particules d'oxyde réfractaire ne peut se faire 10 qu'à des températures inférieures aux exigences des turbines à gaz.

Il a en outre été rapporté par Lee et Johnson dans "Removal of Gaseous Alkali Metal Compounds from Hot flue Gas by Particulate Sorbents", document ASME n° 79-GT-154, conférence sur les turbines à gaz, San Diego, Californie, 15 au 25 mars 1979, que la teneur en composés alcalins des effluents simulés peut être réduite par adsorption en provocant un contact avec de la bauxite activée à des températures élevées.

La présente invention a pour but d'éliminer les métaux 20 alcalins contaminants dans les mélanges gazeux surchauffés utilisés pour la production d'énergie sans provoquer de réduction substantielle de la température du mélange gazeux.

Elle se propose également d'éliminer les métaux alcalins contaminants des mélanges gazeux chauffés en introduisant un 25 matériau formé d'oxyde réfractaire finement divisé dans le mélange gazeux surchauffé avant que ce mélange gazeux ne vienne en contact avec les composants de la turbine à gaz.

D'autres buts de l'invention ressortiront de la description qui va suivre.

30 La présente invention apporte un perfectionnement au

- procédé d'élimination des composés de métaux alcalins contenus, en phase vapeur, dans un mélange gazeux surchauffé à une température convenant à la production d'énergie, ce procédé consistant à mettre en contact le mélange gazeux surchauffé
- 5      avec des particules d'oxyde réfractaire dispersées ayant un diamètre moyen compris entre 50  $\mu$  et 100  $\mu$  et à une température au moins 55°C inférieure à la température du mélange gazeux surchauffé, pendant une durée suffisant à la condensation de la vapeur des composés de métaux alcalins sur la surface des particules d'oxyde réfractaire, qui sont ensuite séparées du mélange gazeux surchauffé, ce procédé ayant l'inconvénient d'abaisser, de manière significative, la température du mélange gazeux surchauffé ce qui réduit l'efficacité de fonctionnement du système de production d'énergie.
- 10     15      Le perfectionnement selon l'invention consiste à introduire dans le mélange gazeux surchauffé des particules d'oxyde réfractaire finement divisées ayant une taille moyenne de particule comprise entre 0,05  $\mu$  et 1  $\mu$  et qui sont sensiblement à la même température que le mélange gazeux surchauffé,
- 20     25      grâce à quoi il se produit une adsorption plutôt qu'une condensation des composés de métaux alcalins en phase vapeur sur la surface des particules d'oxyde réfractaire finement divisées, lesquelles sont utilisées en une quantité telle qu'elle donne une surface spécifique totale suffisante pour réduire le taux de métaux alcalins contaminants contenus dans le mélange gazeux surchauffé à une valeur acceptable, tandis que la température du mélange gazeux surchauffé et l'efficacité de fonctionnement du système de production d'énergie global sont sensiblement maintenues.
- 30     35      Les particules d'oxyde réfractaire finement divisées

pouvant être utilisées pour la mise en oeuvre de la présente invention comprennent, par exemple, des particules sphériques de  $\text{SiO}_2$  ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ,  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$  ayant un rayon uniforme de l'ordre d'environ 0,005  $\mu$  à environ 1  $\mu$  . Ces particules 5 d'oxyde réfractaire sont des matériaux bien connus et elles peuvent être préparées par des techniques décrites par F. Juillet et al dans Inorganic Oxide Aerosols of Controlled Submicronic Dimensions, Faraday Symposium of the Chemical Society, 7, 57, 1973 et M. Formenti et al, Preparation in a 10 Hydrogen-Oxygen Flame of Ultrafine Metal Oxide Particles, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 39, N° 1, avril 1972, pages 79-89. Une réaction courante de préparation de ces particules consiste, par exemple, à décomposer la vapeur d'un chlorure inorganique anhydre dans la flamme hydrogène-oxygène d'un brûleur multi-tubulaire à diffusion. On 15 obtient ainsi des particules ayant une dimension comprise entre environ 0,005  $\mu$  et 1  $\mu$  . Ces particules sont pratiquement inoffensives vis à vis des matériaux de revêtement des turbines à gaz car elles sont si petites qu'elles sont entraînées par le courant gazeux et n'endommagent pas les composants 20 des turbines à gaz.

Bien que l'on pense qu'il se produise une adsorption des métaux alcalins contaminants sur la surface de ces petites particules, permettant ainsi la réduction de la contamination 25 par ces métaux alcalins à des limites acceptables, il peut également se produire à un certain degré une réaction chimique favorisée par les petites particules en question.

Pour faciliter la compréhension du procédé selon l'invention, celui-ci est décrit en référence au dessin annexé 30 dont la figure unique représente schématiquement un réacteur

à lit fluidisé sous pression utilisé pour former un mélange gazeux chaud aux fins d'activer une turbine à gaz et un générateur électrique couplé à la turbine et produire un courant chaud utilisé dans les turbines à vapeur et les chaudières.

5

Cette figure représente en pointillés une source de particules d'oxyde réfractaire finement divisées qui rencontrent le mélange gazeux chaud avant son passage au travers de la turbine, et le chemin suivi par le mélange chargé des particules d'oxyde réfractaire porteuses de composés alcalins adsorbés passant dans la turbine, le mélange gazeux résultant à une température et une pression sensiblement réduites passant dans un collecteur en vue de l'élimination des particules et étant ensuite rejetées à l'atmosphère.

10 15 On voit plus particulièrement en 10 une chaudière à charbon à lit fluidisé pressurisé ayant en 11 un lit de charbon

et de carbonate de calcium en combustion et en 12 un échangeur de chaleur à vapeur surchauffé. Un mélange de charbon et de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) ou de dolomite ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) 20 est introduit en 13 et le sulfate de calcium ainsi que le carbonate de calcium ou la dolomite inutilisée sont éliminés en 14.

25 Un compresseur à air 19 fournit de l'air comprimé en 16 à la partie inférieure de la chaudière, créant ainsi un mélange gazeux chaud qui s'échappe en 15 et est dirigé dans un cyclone en 17 aux fins d'élimination des cendres en suspension. Le mélange gazeux chaud est ensuite acheminé selon 18 vers la turbine à gaz en 20 qui est réunie à un générateur en 21.

30 On a représenté en 22 une source d'air comprimé provenant

du compresseur 19 et qui alimente un brûleur à multi-orifice en 23 pour fournir de l'air tandis que le brûleur peut avoir une source séparée d'hydrogène, d'azote et d'oxygène. Des particules d'oxyde réfractaire finement divisées, par exemple 5 d'oxyde d'aluminium, d'oxyde de silicium, d'oxyde de titane, etc ... sont formés en 23 à des pressions réglées pour donner un courant positif qui peut rencontrer le mélange gazeux chaud pénétrant en 24 et donner un contact suffisant entre les particules d'oxyde réfractaire finement divisées et le 10 mélange gazeux chaud. On peut utiliser divers moyens pour effectuer le mélange et garantir un temps de contact suffisant entre les particules d'oxyde réfractaire et le mélange gazeux chaud, par exemple en utilisant une conduite hélicoïdale ou en zigzag, etc . Des soupapes de réglage non représentées 15 sont prévues entre les points 17 et 24 et les points 24 et 20 de manière à faire s'écouler une partie du mélange chauffé pour régler la teneur en métaux alcalins. La teneur en métaux alcalins est mesurée une fois que les particules ont été éliminées à l'aide d'un dispositif de précipitation électro- 20 statique. On effectue la détection des métaux alcalins en utilisant le dispositif représenté dans la demande de brevet pendante aux Etats-Unis au nom de Andrew S. Zarchy ( N° de dépôt 33 257, déposée le 25 avril 1979 et cédée à la demandière 25 se). On utilise un conduit définissant une cavité d'écoulement de gaz et un filament métallifère d'au moins 5,6 ev s'étendant transversalement par rapport au chemin de l'écoulement. Un réchauffeur chauffe le filament pour ioniser le métal alcalin à détecter. L'organe de récupération d'ions perforé en 30 toure le filament pour définir une zone collectrice d'ionisation. Une source haute tension (HT) fournit un champ électrique

HT dans cette zone neutralisant ainsi les métaux ionisés en contact avec les moyens de récupération. Un ampéremètre engendre un signal en réponse à la neutralisation et proportionnellement à la vitesse de cette neutralisation.

5        Le mélange gazeux chauffé contenant les particules d'oxyde réfractaire finement divisées peut être ensuite introduit dans la turbine en 20 qui tourne autour d'un axe commun au générateur en 21 et au compresseur en 19. Le mélange gazeux est ensuite évacué en 25 et envoyé dans un dispositif de précipitation électro-statique 27 au moyen du conduit 26 et les gaz résultants, sensiblement exempts de particules d'oxyde réfractaire, sont chassés en 28 vers l'atmosphère.

Dans l'exemple qui suit toutes les quantités en partie visent des parties en poids.

15        Exemple

On introduit dans une chaudière à charbon à lit fluidisé pressurisé, tel que représenté sur le dessin, un mélange de charbon et de dolomite à raison de  $0,07 \times 10^6$  kg par heure de charbon et d'environ  $0,02 \times 10^6$  kg par heure de dolomite.

20        On utilise  $0,73 \times 10^6$  kg par heure d'air ce qui représente un excès de 20 % par rapport à la quantité nécessaire à la combustion. La température du lit est maintenue à environ 950°C au moyen d'un échangeur thermique à vapeur représenté en 12. Les cendres en suspension contenues dans le mélange gazeux chauffé sont recueillies continuellement tandis que le mélange est dirigé vers la turbine à gaz à une pression de gaz d'environ 9 atmosphères. On constate que la teneur en métaux alcalins du mélange gazeux est d'environ 0,5 - 20 ppm (lecture sur le dispositif de détection Zarchy précédemment décrit).

30        Selon le procédé décrit par F. Juliet et al, dans Inorganic

Oxide Aerosols of Controlled Submicronic Dimensions, précité , on dirige un mélange chauffé de particules d'oxyde d'aluminium finement divisées à une pression d'approximativement 9 atmosphères, sensiblement équivalente au mélange gazeux chaud 5 venant de la chaudière à charbon à lit fluidisé pressurisé, dans une conduite qui est en contact avec le mélange gazeux chaud et propre. On fait bruler suffisamment de chlorure d'aluminium dans un réacteur à flamme pour donner au moins 0,004 kg de particules d'oxyde réfractaire ayant une taille moyenne de 10 particule de l'ordre d'environ  $0,01 \mu$  par kg de charbon brûlé dans le réacteur à lit fluidisé pressurisé. On mélange soigneusement à une température d'environ  $950^{\circ}\text{C}$  le mélange gazeux chauffé et les particules d'oxyde réfractaire qui se trouvent sensiblement à la même pression. Une partie du mélange chauffé 15 résultant est ensuite séparé avant son entrée dans la turbine. Le mélange est ensuite acheminé au travers d'un dispositif de precipitation électro-statique pour éliminer les particules d'oxyde réfractaire. On mesure ensuite la teneur en métal alcalin du mélange résultant et on constate qu'il contient moins 20 de 0,02 ppm de sodium et de potassium.

Le mélange chauffé contenant les particules d'oxyde réfractaire est introduit dans la turbine à gaz à un débit d'environ  $0,82 \cdot 10^6$  kg par heure. Le mélange résultant sort du 25 générateur à turbine à gaz et passe au travers d'un collecteur électro-statique qui débarrasse sensiblement le mélange gazeux des particules d'oxydes finement divisées, après quoi le mélange gazeux est rejeté à l'atmosphère.

Il est bien entendu que l'invention n'est pas limitée au mode de mise en oeuvre décrit. En particulier, on pourrait 30 utiliser un réacteur à plasma au lieu d'un réacteur à flamme pour produire les particules finement divisées.

REVENDICATIONS

1- Procédé d'élimination des composés de métaux alcalins contenus, en phase vapeur, dans un mélange gazeux surchauffé à une température convenant à la production d'énergie, ce procédé consistant à mettre en contact le mélange gazeux

5 surchauffé avec des particules d'oxyde réfractaire dispersées ayant un diamètre moyen compris entre  $50\text{ }\mu$  et  $100\text{ }\mu$  et à une température au moins  $55^{\circ}\text{C}$  inférieure à la température du mélange gazeux surchauffé, pendant une durée suffisant à la condensation de la vapeur des composés de métaux alcalins sur la

10 surface des particules d'oxyde réfractaire, qui sont ensuite séparées du mélange gazeux surchauffé, caractérisé en ce qu'il consiste à introduire dans le mélange gazeux surchauffé des particules d'oxyde réfractaire finement divisées ayant une taille moyenne de particule comprise entre  $0,005\text{ }\mu$  et  $1\text{ }\mu$

15 et qui sont sensiblement à la même température que le mélange gazeux surchauffé, grâce à quoi il se produit une adsorption plutôt qu'une condensation des composés de métaux alcalins en phase vapeur sur la surface des particules d'oxyde réfractaire finement divisées, lesquelles sont utilisées en une

20 quantité telle qu'elle donne une surface spécifique totale suffisante pour réduire le taux de métaux alcalins contaminants contenus dans le mélange gazeux surchauffé à une valeur acceptable, tandis que la température du mélange gazeux surchauffé et l'efficacité de fonctionnement du système de production d'énergie global sont sensiblement maintenues.

25

2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules d'oxyde réfractaire finement divisées sont formées d'oxyde d'aluminium finement divisé.

3- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules d'oxyde réfractaire finement divisées sont formées d'oxyde de silicium finement divisé.

4- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce 5 que les particules d'oxyde réfractaire sont formées d'un mélange d'alumine et d'oxyde de silicium.

5- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules d'oxyde réfractaire sont sous la forme d'oxyde de titane finement divisé.

10 6- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules d'oxyde réfractaire sont sous la forme d'oxyde de fer finement divisé.

7- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules d'oxyde réfractaire sont sous la forme 15 d'oxyde de zirconium finement divisé.

8- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le mélange gazeux surchauffé se forme dans une chaudière à charbon à lit fluidisé pressurisé.

9- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 20 à 8, caractérisé en ce que les particules d'oxyde réfractaire finement divisées sont formées dans un réacteur à flamme et en ce qu'elles proviennent de la combustion d'un chlorure de métal ou de métalloïde.

10- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 25 à 8, caractérisé en ce que les particules d'oxyde réfractaire finement divisées sont formées dans un réacteur à plasma et en ce qu'elles proviennent de la combustion d'un chlorure de métal ou de métalloïde.

11- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 30 à 8, caractérisé en ce que les particules d'oxyde réfractaire

finement divisées sont formées dans un réacteur et en ce qu'elles proviennent de la combustion d'un chlorure de métal ou de métalloïde à une température d'au moins 925°C.

Pl. unique

