



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 405 579

61 Int. Cl.:

B01D 53/68 (2006.01) **F23J 15/00** (2006.01) **F23J 15/04** (2006.01)

12 TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 09.04.2009 E 09446502 (8)
- (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 20.02.2013 EP 2111907
- (54) Título: Procedimiento para el tratamiento de cloruro alcalino en fase gaseosa en una instalación de combustión, instalación de combustión para llevar a cabo el procedimiento, y el uso de una sustancia fosforada para el tratamiento de cloruro alcalino en fase gaseosa en una instalación de combustión
- (30) Prioridad:

14.04.2008 SE 0800844

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 31.05.2013

(73) Titular/es:

VATTENFALL AB (100.0%) S-162 87 Stockholm, SE

(72) Inventor/es:

ALMARK, MATTS y BERG, MAGNUS

(74) Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el tratamiento de cloruro alcalino en fase gaseosa en una instalación de combustión, instalación de combustión para llevar a cabo el procedimiento, y el uso de una sustancia fosforada para el tratamiento de cloruro alcalino en fase gaseosa en una instalación de combustión

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCIÓN

5

20

25

30

35

40

45

50

55

La invención se refiere, en un primer aspecto, a un procedimiento para reducir la corrosión en instalaciones de combustión producida por el cloro del cloruro alcalino que se forma en la combustión de combustibles sólidos que contienen cloro, y dicho procedimiento incluye el tratamiento para convertir el cloro en un compuesto menos corrosivo. En un segundo aspecto, la invención se refiere a una instalación de combustión preparada para llevar a cabo el procedimiento. En un tercer aspecto, la invención se refiere al uso de una sustancia fosforada en una instalación de combustión para el tratamiento del cloruro alcalino en fase gaseosa y su conversión en un fosfato menos corrosivo.

ANTECEDENTES Y TÉCNICA ANTERIOR

Entre los expertos en la materia, es conocido el problema que plantea la corrosión en las instalaciones de combustión causada por el cloro que se forma en la combustión de combustibles que contienen cloro. Se suele dar por sentado que los gases de combustión transportan el cloro en forma de cloruro alcalino en fase gaseosa (en la combustión de combustibles de madera, principalmente como cloruro de potasio KCI) o, como otra posibilidad, en forma de aerosoles muy pequeños de cloruro alcalino, hasta la superficie de sobrecalentadores y otros componentes que se exponen a los gases de escape en la instalación de combustión. Las reacciones entre el cloruro alcalino y óxido de hierro, por ejemplo, que pueden producirse sobre dichas superficies, dan lugar a la formación de cloro libre, el cual es altamente corrosivo en este estado.

También se sabía que la adición de azufre al combustible puede producir un efecto favorable para la reducción de la corrosión provocada por el cloro. La técnica anterior incluye también la adición de azufre aparte del combustible, como, por ejemplo, en los gases de escape en un punto posterior a la zona de combustión propiamente dicha. El objeto de estas soluciones consiste en proporcionar dióxido de azufre o trióxido de azufre reactivos para sulfatar cloruro alcalino en fase gaseosa, antes de que éste alcance las superficies de la instalación de combustión que están expuestas a la corrosión provocada por el cloro. Podemos encontrar ejemplos de estas soluciones, entre otros, en los documentos DE 19849022 y WO 02/059526.

Se cree que la capacidad del azufre para reducir el contenido de cloro en depósitos acumulados sobre dispositivos de transferencia de calor tiene su origen en la conversión de cloruro alcalino en sulfato alcalino que se produce en los gases de escape, antes de alcanzar los dispositivos de transferencia de calor, de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$2KCI + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \leftrightarrow K_2SO_4 + 2HCI$$
 (1),

cuyo equilibrio está desplazado a la derecha cuando los gases de escape se encuentran a temperaturas por debajo de $800\,^{\circ}\text{C}$.

Las mediciones han señalado que es necesaria una concentración bastante alta de SO_2 en los gases de escape para reducir el KCl de manera significativa con temperaturas de los gases de escape de entre aproximadamente 500 y 1200 °C, que coinciden con el intervalo de temperaturas en el que funcionan los sobrecalentadores en el tipo más común de instalaciones de combustión. Por ejemplo, las mediciones obtenidas al quemar virutas de madera han señalado que es necesario un contenido de SO_2 en los gases de escape correspondiente a entre aproximadamente 50 y 150 mg de S / MJ (megajulio) de combustible para lograr una reducción del 50% en el contenido de cloruro de potasio en los gases de escape anterior al paso por los sobrecalentadores. Esto coincide con la proporción molar de S/Cl en los gases de escape de aproximadamente 3 a 10. El aumento en el contenido de dióxido de azufre en los gases de escape entraña consecuencias negativas tales como un aumento en las emisiones de SO_2 desde la instalación (problemas con la normativa sobre emisiones y licencias ambientales) y un aumento en el riesgo de corrosión a baja temperatura. El motivo de que sea necesaria tal abundancia de SO_2 radica en que la reacción (1) está limitada cinéticamente a la temperatura de los gases de escape en cuestión, y, por tanto, no le da tiempo a alcanzar el equilibrio antes de que el cloruro se encuentre con los sobrecalentadores.

60 La reacción (1) es una reacción global que incluye una pluralidad de subetapas. La siguiente se considera una subetapa importante:

$$SO_2 + O (+ M) \leftrightarrow SO_3 (+ M)$$
 (2),

en la que M actúa como catalizador de la oxidación. El trióxido de azufre formado reaccionará a su vez con el cloruro alcalino de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$2KCI + SO_3 + H_2O \leftrightarrow K_2SO_4 + 2HCI$$
 (3),

5

10

15

M puede ser, por ejemplo, óxido de hierro. El equilibrio de la reacción (2) se desplaza hacia la derecha al disminuir la temperatura. A temperaturas de aproximadamente 700 $^{\circ}$ C, el contenido de SO₂ y SO₃ es, respectivamente, igualmente grande en situación de equilibrio (dependiendo del contenido de azufre y del contenido de oxígeno). En ausencia del catalizador M, la reacción (2) es lenta a temperaturas por debajo de 900 $^{\circ}$ C. En los gases de escape, la concentración de M es normalmente lenta en relación con el oxígeno y el trióxido de azufre reactivos en fase gaseosa. A consecuencia de ello, solo a una mínima parte del dióxido de azufre le da tiempo a oxidarse y convertirse en trióxido de azufre antes de que los gases de escape salgan de la instalación. Esto se ha comprobado mediante mediciones del contenido de SO₃ en los gases de escape a aproximadamente 150 $^{\circ}$ C, que indican que solo entre aproximadamente el 1 y el 3% del contenido total de óxido de azufre en fase gaseosa se encuentra como SO₀.

El problema de garantizar el acceso a las cantidades necesarias de SO₃ reactivo se resuelve de forma satisfactoria en el documento WO 02/059526, que describe la adición de compuestos sulfurados que forman instantáneamente SO₃ para sulfatar cloruro alcalino en fase gaseosa en el intervalo de temperatura señalado.

20

No obstante, un problema aún no resuelto consiste en que, en determinadas condiciones de funcionamiento, el sulfato resultante es inestable, lo cual puede dar lugar a una disminución en el efecto técnico.

OBJETO DE LA INVENCIÓN

25

La presente invención tiene por objeto eliminar el problema y proporcionar una solución alternativa para evitar o, al menos, reducir la corrosión causada por el cloro en las instalaciones de combustión.

30

35

El objeto se cumple de acuerdo con la invención en un procedimiento tal como se define en la reivindicación 1. Además, en analogía con el procedimiento, se proporciona una instalación de combustión, así como el uso de una sustancia fosforada para cumplir el objeto de la invención.

En pocas palabras, el objeto mencionado se cumple al convertir el cloruro alcalino altamente corrosivo en fosfato menos corrosivo mientras se encuentra en fase gaseosa en los gases de escape. A continuación, se explica la invención con más detalle haciendo referencia a los dibujos esquemáticos adjuntos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

45

40

A este respecto, la expresión «sustancia fosforada» se entenderá como una sustancia o compuesto en el que se incluye el fósforo, cuyo símbolo químico es P, como producto de descomposición que se libera, aislado o con otra sustancia, dentro de un intervalo de temperaturas empleado habitualmente en una instalación de combustión preparada para la combustión de combustibles sólidos. La expresión «instalación de combustión» se refiere a la parte de una instalación de producción de calor que incluye la cámara de combustión propiamente dicha y su prolongación más allá de los dispositivos de transferencia de calor mediante los que se extrae el calor de los gases de escape. Se considerará que la expresión «sobrecalentador» queda englobada en la expresión «dispositivo de transferencia de calor». «Combustible sólido» da a entender que una parte importante del combustible consiste en material sólido. Entre los típicos ejemplos de combustibles se encuentran biocombustibles como los residuos urbanos, madera reciclada y residuos forestales, o combustibles fósiles como el lignito y la turba, así como combustibles, no mencionados en la presente memoria descriptiva, que contienen cloro y que se convierten en cloruro alcalino durante su combustión. «Gases de escape» se refiere a los gases calientes que se forman con la combustión del combustible y que son guiados a través de los dispositivos de transferencia de calor hasta ser expulsados de la instalación de combustión.

55

60

50

En un primer aspecto, la invención proporciona un procedimiento para el tratamiento de cloruro alcalino en fase gaseosa en una instalación de combustión que está preparada para la combustión de combustible sólido y que comprende una cámara de combustión de la que parte un flujo de gases de escape que se hace pasar a través de un dispositivo de transferencia de calor. El procedimiento se caracteriza por la etapa de adición de una sustancia fosforada, aparte del combustible, a los gases de escape, escogiéndose la sustancia entre un grupo de sustancias que forman óxido de fósforo a temperaturas de combustión de aproximadamente 500 °C o superiores; en el que la sustancia fosforada se distribuye en los gases de escape en un punto anterior al dispositivo de transferencia de calor, visto en la dirección del flujo de los gases de escape, y en el que la sustancia fosforada se añade hasta una cantidad que dé lugar a la fosfatación del cloruro alcalino en fase gaseosa incluido en los gases de escape antes de que el cloruro llegue al dispositivo de transferencia de calor.

Para lograr el resultado deseado, se debe cumplir la condición de que la sustancia añadida se descomponga para formar óxido de fósforo dentro de las temperaturas registradas en la zona que se encuentra antes del dispositivo de transferencia de calor. Un ejemplo preferido de una sustancia para la adición es el ácido fosfórico H_3PO_4 , que forma pentóxido de fósforo P_2O_5 . El pentóxido de fósforo es una forma anhidra del ácido fosfórico y se encuentra disponible comercialmente en forma de material cristalino de color blanco que se puede producir quemando fósforo elemental mientras se añade aire ($P_4 + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$). El pentóxido de fósforo se funde a una temperatura de $569\,^{\circ}$ C y sublima a una temperatura de $360\,^{\circ}$ C. A modo de ejemplo, la reacción de reducción de cloro entre el pentóxido de fósforo y el cloruro de potasio en los gases de escape se puede describir de la siguiente manera:

$$2KCI(g) + P2O5 + H2O(g) \leftrightarrow 2KPO3 + 2HCI(g)$$
 (4),

o, como otra posibilidad:

10

20

25

45

50

55

60

$$3KCI(g) + 0.5P_2O_5 + 1.5H_2O(g) \leftrightarrow K_3PO_4 + 3HCI(g)$$
 (5)

No obstante, el ácido fosfórico también aparece en otras formas además del citado pentóxido de fósforo. Por ejemplo, cabe mencionar el trióxido de fósforo P₂O₃, así como P₄O₆ y las estructuras intermedias hasta P₄O₁₀. Así, la reacción con cloruro alcalino en fase gaseosa que utiliza la presente invención se puede ilustrar de forma general mediante la siguiente fórmula:

 $MCI + PO + H_2O \leftrightarrow MPO + HCI$ (6),

en la que MCI representa un cloruro metálico, PO representa un óxido de fósforo, y MPO, el fosfato metálico resultante.

Con respecto a su estado de equilibro, el fosfato resultante es un compuesto más estable que el sulfato o cloruro de un metal determinado. Es decir, cuando en los gases de escape hay ácido fosfórico reactivo disponible, se favorece la formación de fosfato antes que la formación de cloruro o de sulfato.

30 En comparación con el sulfato, por ejemplo, el fosfato también es más estable a mayor temperatura. El equilibrio en la reacción (3) favorece la formación de sulfato a temperaturas por debajo de 800 °C, mientras que a temperaturas superiores se favorece SO₃ + KCl, lo que en la práctica supone que la sulfatación del cloruro se vuelve menos eficaz con el aumento de las temperaturas. KPO₃ es estable hasta los 1000 °C, lo cual significa que se puede garantizar la reducción de cloruro alcalino a una temperatura más alta cuando se usa una sustancia fosforada tal como un fosfato, en comparación con un caso en el que se recurre a aditivos a base de azufre conocidos con anterioridad.

De este modo, la ventaja técnica de la invención consiste en que el cloruro alcalino corrosivo se convierte en un compuesto más estable mediante la fosfatación que en el caso de la conversión en sulfato.

40 En una forma de realización alternativa, la invención describe la adición de un fosfato que en las temperaturas señaladas se descompone para formar óxido de fósforo en los gases de escape. Entre los ejemplos de fosfatos adecuados, se encuentran, por ejemplo: fosfato de amonio (NH₄)₃PO₄, dihidrógenofosfato de amonio (NH₄)₂ HPO₄. Otros compuestos de fósforo adecuados son, por ejemplo: fosfato de aluminio AlPO₄, fosfato de hierro (III) FePO₄ o fosfato de hierro (III) Fe₃(PO₄)₂.

De lo anterior, se desprenderá que la invención no se limita a estos ejemplos, sino que incluye cualquier compuesto de fósforo que forme componentes reactivos en los gases de escape, especialmente ácido fosfórico, con el fin de fosfatar el cloruro alcalino que aparezca mientras se encuentra en fase gaseosa, es decir, antes de depositarse sobre las superficies de la instalación de combustión que estén expuestas a la corrosión.

No obstante, el campo de los aditivos útiles se limita a las sustancias o compuestos de fósforo que resulten adecuados para su incorporación y distribución en los gases de escape. Resultan particularmente adecuados los compuestos de fósforo que sean solubles en agua y que se puedan introducir en forma de una solución acuosa. No obstante, la solubilidad no constituye un requisito para que un aditivo resulte adecuado, ya que también es posible añadir la sustancia en forma de suspensión o como una dispersión que contenga partículas sólidas de una sustancia que se mezcle con agua u otro líquido. Si se considera oportuno, la adición de una sustancia fosforada se puede lograr de otra manera por medios neumáticos, lo que supondría el uso de aire u otro gas como vehículo para la sustancia.

La introducción del aditivo se logra de manera ventajosa por medio de toberas individuales o grupos de toberas. Además, el aditivo se puede introducir a uno o varios niveles en la zona previa al primer dispositivo de transferencia de calor que se encuentra más próximo a la zona de combustión, visto en la dirección de flujo de los gases de escape. La distancia al dispositivo de transferencia de calor se escoge en función de al menos: la temperatura de los gases de escape, la velocidad de flujo de los gases de escape, el tiempo de reacción de la sustancia y el tiempo de

contacto disponible o necesario antes de que los gases de escape alcancen el citado dispositivo de transferencia de calor. No obstante, solo se pueden ofrecer recomendaciones específicas en este contexto tras considerar la estructura y los datos de funcionamiento de una instalación de combustión escogida. No obstante, un experto en la materia no encontrará dificultades, en un caso u otro, para encontrar una ubicación adecuada para la introducción. La composición de los gases de escape y la temperatura se pueden controlar usando procedimientos de medición probados que se describen en otros documentos, a fin de comprobar que se produce la reacción esperada. La supervisión de las condiciones de funcionamiento se incluye como parte natural del control de producción continuo de una instalación de combustión, por motivos económicos además de ambientales.

- No obstante, aquí se prefiere que la introducción del aditivo se realice aparte del combustible y, más concretamente, en un punto posterior a la zona de combustión propiamente dicha. La introducción del aditivo se dispone preferentemente en un punto posterior a la ubicación de la posición de la última inyección de aire, que es la que está situada en el lugar más alto en una estructura de caldera vertical, visto en la dirección del flujo de los gases de escape. No obstante, la invención no excluye un punto de introducción que esté situado dentro de la zona de esta posición más alta de inyección de aire, es decir, sustancialmente en su centro o en un punto incluso un poco anterior, teniendo en cuenta las propiedades químicas del citado aditivo y la temperatura del gas de combustión.
- Gracias a la capacidad del aditivo fosforado para formar compuestos de fosfato estables también en zonas de mayor temperatura, la elección de un punto adecuado de introducción del aditivo se amplía por medio de la presente invención. Por ejemplo, cuando se compara con la adición de un compuesto sulfurado para sulfatar cloruro alcalino en fase gaseosa, la invención proporciona un intervalo de temperaturas que se amplía aproximadamente 200 °C en el límite superior de temperatura para tomarlo como punto de introducción en un procedimiento de reducción de cloruro mediante fosfatación.
- Se entenderá que las dosificaciones se determinarán en función del citado combustible y de la capacidad del citado aditivo para formar ácido fosfórico reactivo en los gases de escape. A este respecto, también es necesario adaptarse a la citada instalación de combustión y, por tanto, no se pueden ofrecer recomendaciones generales. No obstante, a través de uno de los siguientes procedimientos, se puede determinar la dosificación necesaria para lograr una reducción deseada de cloruro alcalino en fase gaseosa:
 - Medición directa in situ del contenido de cloruro alcalino en los gases de escape en la zona del primer sobrecalentador, preferentemente por medio del procedimiento de medición descrito en el documento SE 9903656-8.
- Campaña de mediciones de la composición y el crecimiento del depósito de ceniza que se forma sobre una sonda a temperatura controlada que se expone a los gases de escape conectada con el sobrecalentador.

40

- Medición de corrosión con un una sonda a temperatura controlada que se expone a los gases de escape conectada con el sobrecalentador.
- Medición en línea de la corrosión del sobrecalentador usando procedimientos de sondeo basados en la electroquímica.
- Medición de HCI (el producto de reacción en la reacción de fosfatación 4, 5, 6), en la zona que rodea al primer sobrecalentador o bien más adelante en el flujo de los gases de escape. Cuando el contenido de HCI deja de aumentar con el aumento en la dosificación de aditivo, se puede suponer que en principio, se ha fosfatado todo el cloruro alcalino disponible en los gases de escape.
- Si bien, no es necesario eliminar por completo el cloruro alcalino para beneficiarse de la solución presentada. Suele ser suficiente con disminuir la concentración aproximadamente entre un 50 y un 80% para lograr una reducción sustancial de la corrosión causada por el cloro. El grado de reducción necesario depende de la composición del combustible, las condiciones de funcionamiento, el tipo de material de los sobrecalentadores, temperatura de los gases de escape, etc., y se debería determinar en cada aplicación individual.
- En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una instalación de combustión preparada para la combustión de combustible sólido, la instalación de combustión comprende una cámara de combustión desde la cual se conduce el gas para hacerlo pasar por un dispositivo de transferencia de calor. La instalación de combustión se encuentra en comunicación fluida con una fuente de sustancia fosforada, y comprende unos medios para introducir la sustancia fosforada en el flujo de gases de escape, aparte del combustible, a una temperatura de los gases de escape de 500 °C o más, en un punto anterior al dispositivo de transferencia de calor, visto en la dirección de flujo de los gases de escape.

En formas de realización que comprenden la inyección de un suministro de aire para la combustión, la comunicación fluida desde la fuente de aditivo desemboca de manera ventajosa en la cámara de combustión en la zona, o en un

punto posterior, de la posición de inyección de aire que ocupa el último lugar, visto en la dirección de flujo de los gases de escape.

El tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso de una sustancia fosforada para fosfatar cloruro alcalino en fase gaseosa en una instalación de combustión preparada para la combustión de combustible sólido de acuerdo con el procedimiento explicado anteriormente. De forma más concreta, la invención se refiere al uso de ácido fosfórico (H₃PO₄) o fosfatos, especialmente uno o varios de entre: fosfato de amonio ((NH₄)₃PO₄), dihidrógenofosfato de amonio ((NH₄)₄PO₄), hidrógenofosfato de diamonio ((NH₄)₂ HPO₄), fosfato de aluminio AlPO₄, fosfato de hierro (III) FePO₄ o fosfato de hierro (III) Fe₃(PO₄)₂, y otros compuestos de fósforo no mencionados que se descomponen para proporcionar fósforo reactivo a las temperaturas registradas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

10

15

25

30

35

40

45

50

55

60

En los dibujos esquemáticos adjuntos se muestra una instalación de combustión adecuada para llevar a cabo la invención. En los dibujos,

la fig. 1 es una vista esquemática en alzado que ilustra el conjunto general de una instalación de producción de calor provista de un equipo para la dosificación de un aditivo fosforado, y

20 la fig. 2 es un esquema en planta que muestra el mismo conjunto y equipo de dosificación.

En las figs. 1 y 2 se ilustra un ejemplo de una instalación de combustión que resulta adecuada para el procedimiento. Este ejemplo comprende una caldera industrial, cuyo principal objeto es el de producir vapor, por ejemplo, para la producción de electricidad o, como otra posibilidad, para su funcionamiento en una instalación de producción de calor. La instalación de combustión comprende de modo convencional un incinerador 1 provisto de una cámara de combustión 2, desde la que parte un conducto para gases de escape, indicado generalmente mediante el número de referencia 3, hacia un extremo de salida en forma de chimenea de escape 4. El incinerador 1, que puede tener una longitud de entre 10 y 40 m, puede funcionar con tecnología convencional de lecho fluidificado o de burbujeo (BFB). En el conducto para gases de escape 3, hay una pluralidad de dispositivos de transferencia de calor dispuestos sucesivamente. Se hace pasar un fluido, por ejemplo vapor, aire, agua u otro líquido, a través de de los dispositivos de transferencia de calor para extraer calor de los gases de escape calientes que pasan por los dispositivos de transferencia de calor. En la fig. 1 se ilustran estos dispositivos como tres sobrecalentadores 5, 5', 5". Cada uno de los sobrecalentadores comprende un conjunto de tuberías o serpentines a través de los cuales puede pasar un fluido para calentarlo mediante transferencia de calor desde los gases de escape. Entre la cámara de combustión 2 y el conducto de gases de escape 3, se extiende la pared inclinada 6. La pared 6 está incluida en un separador que resulta eficaz para captar partículas sólidas en los gases de escape y devolverlas a la cámara de combustión, o distribuir las partículas para ser depositadas. Cuando los gases de escape han pasado por los sobrecalentadores 5, 5', 5", los gases de escape se enfrían en uno o varios economizadores (que no se muestran), pasan sucesivamente por un precalentador de aire (que no se muestra) para ser expulsados finalmente a través de la chimenea 4 (habitualmente tras pasar por uno o varios filtros electrostáticos que tampoco se ilustran).

En una sección del conducto posterior a la cámara de combustión 2, se encuentra un dispositivo indicado generalmente mediante el número de referencia 7, que se puede emplear para la inyección de un aditivo fosforado en los gases de escape. En la forma de realización ilustrada, este dispositivo de inyección 7 comprende un cierto número de toberas, y más específicamente cuatro toberas 7', 7', 7" y 7", todas ellas situadas cerca de una pared 8 que define el conducto. Tal como se destaca en las figs. 1 y 2, el dispositivo de inyección 7 está situado en un punto anterior al sobrecalentador 5 con el que primero se encuentran los gases de escape, y a cierta distancia del mismo. La distancia desde el primer sobrecalentador 5 al dispositivo de inyección 7 se determina en función del tiempo de reacción necesario para fosfatar el cloruro alcalino mientras este se encuentra en fase gaseosa, es decir, antes de depositarse en el sobrecalentador.

Junto al dispositivo de inyección 7, en el equipo para la dosificación del aditivo se incluye un depósito 9 que sirve para almacenar la sustancia fosforada. El aditivo, por ejemplo, una solución de fosfato de amonio, se suministra por medio de una bomba 10 desde el depósito 9 hasta una unidad reguladora 11 que controla la cantidad de aditivo que se debe introducir en la caldera. En la práctica, la unidad reguladora 11 puede materializarse como una válvula de control neumático o eléctrico combinada con un caudalímetro para líquido. Una unidad de control independiente 12 está preparada para calcular la velocidad de flujo adecuada del aditivo basándose en una señal análoga S que representa el contenido de cloruro en los gases de escape y la carga de la caldera calculada por el sistema de control de la caldera. El contenido de cloruro alcalino se puede medir por medio de un dispositivo de medición 13. El dispositivo de medición puede estar configurado ventajosamente de la forma que se describe en el documento SE 9903656-8 mencionado anteriormente. La unidad de control 12 puede ser un ordenador. El flujo de aditivo se divide en flujos parciales en un punto posterior a la unidad reguladora 11 por medio de tuberías de derivación provistas de válvulas 14 que ajustan individualmente la magnitud de cada flujo parcial a cada una de las cuatro toberas 7', 7". El flujo que atraviesa cada tubería derivada individual se puede leer en los indicadores de flujo 15.

Dos toberas 7', de las cuatro toberas que se incluyen en el dispositivo inyector 7, se encuentran en una zona central del conducto y están orientadas axialmente con el fin de expulsar dos penachos de aditivo principalmente en la dirección axial del conducto, y más concretamente contra la dirección de flujo de los gases de escape. Dicho de otro modo, las toberas están orientadas hacia atrás, en dirección a la entrada de gases de escape al conducto. Las otras dos toberas 7" están situadas lateralmente, y más concretamente en las proximidades de dos paredes laterales 8' que definen el conducto 3. Las dos toberas 7" están preparadas para la expulsión de penachos de aditivo 16' de forma oblicua hacia la dirección de flujo de los gases de escape. Los penachos de aditivo 16 y 16', que están orientados oblicuamente hacia abajo desde la pared superior 8, deberían ser lo suficientemente grandes como para tocarse o superponerse ligeramente. De este modo, el flujo saliente de aditivo se encuentra con el avance de los gases de escape para obtener una mezcla básicamente uniforme con los gases de escape. para controlar el tamaño de gota, la distancia del disparo y el ángulo de difusión desde las toberas independientemente de la cantidad de aditivo, se puede suministrar un exceso de agua 17 a las toberas junto con aire comprimido procedente de una fuente de aire comprimido. El flujo del exceso de agua y aire comprimido se puede ajustar por medio de las válvulas 19 y 20, respectivamente.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

De lo anterior, se desprende que es posible ajustar individualmente los suministros parciales de aditivo a través de cada tobera. De este modo, también se pueden introducir cantidades optimizadas de aditivo en el caso de que en los gases de escape aparezcan zonas de diferente temperatura y composición de los gases de escape.

Cabe mencionar que la temperatura de los gases de escape en el dispositivo de inyección, es decir, en un punto anterior al primer sobrecalentador 5, normalmente puede estar en el intervalo de 1200 a 500 °C.

El efecto de la dosificación de aditivo para reducir el contenido de cloruro de los gases de escape se mide in situ por medio del dispositivo de medición 13, situado ventajosamente en un punto directamente posterior al primer sobrecalentador 5.

En lugar de toberas individuales, se pueden usar una o varias lanzas convencionales en forma de tubos que parten desde las paredes laterales de la cámara de combustión hacia dicha sección del conducto de gases de escape. Los medios de inyección se pueden materializar, por ejemplo, como toberas u orificios que estén espaciados axialmente a lo largo de la lanza para efectuar la inyección de penachos de aditivo que se toquen mutuamente.

Por último, cabe mencionar que ciertos tipos de instalaciones de producción de calor pueden comprender dispositivos de transferencia de calor que estén situados en la zona en la que sigue teniendo lugar la combustión. La zona de combustión se puede identificar como la parte de la caldera en la que el combustible se incinera de forma sustancialmente completa. El primer dispositivo de transferencia de calor con el que se encuentran los gases de escape es un dispositivo de transferencia de calor que está alejado de la zona de combustión propiamente dicha. A este respecto, también cabe mencionar que la distancia desde la zona de combustión hasta dicho primer dispositivo de transferencia de calor puede ser sustancialmente más larga que unos pocos metros, por ejemplo de 10 a 50 m. Normalmente, se prefiere que la dosificación de aditivo se realice a la mayor distancia posible del primer dispositivo de transferencia de calor, mientras se evita la dosificación del aditivo en la zona de combustión propiamente dicha. En formas de realización en las que se inyecta una cantidad extra de aire en la zona de combustión, la dosificación de aditivo se logra preferentemente en una zona posterior a la posición de inyección de aire que ocupa el último lugar, visto en la dirección del flujo de gases de escape.

Principalmente, la presente invención logra un tratamiento del cloruro alcalino en fase gaseosa que inhibe la corrosión mediante la fosfatación, lo que da lugar a compuestos más estables ante la temperatura que aquellos que pueden obtenerse mediante la conversión en sulfatos. Las características técnicas que definen la solución que se proporciona en la presente memoria descriptiva figuran en las reivindicaciones adjuntas, en las que las formas de realización alternativas de la invención se especifican en las reivindicaciones subordinadas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de cloruros alcalinos en fase gaseosa en una instalación de combustión que está preparada para la combustión de combustible sólido y que comprende una cámara de combustión de la que parte un flujo de gases de escape que se hace pasar a través de un dispositivo de transferencia de calor, y el procedimiento se caracteriza por las etapas de

5

15

35

40

60

- adición de una sustancia fosforada, aparte del combustible, al flujo de gases de escape, escogiéndose la sustancia entre un grupo de sustancias que forman óxido de fósforo a temperaturas de combustión de 500 °C o superiores; en el que la sustancia fosforada se distribuye en los gases de escape en un punto anterior al dispositivo de transferencia de calor, visto en la dirección del flujo de los gases de escape, y en el que la sustancia fosforada se añade hasta una cantidad que dé lugar a la fosfatación del cloruro alcalino en fase gaseosa incluido en los gases de escape antes de que los cloruros lleguen al dispositivo de transferencia de calor.
 - 2. El procedimiento de la reivindicación 1, **caracterizado porque** la sustancia fosforada se escoge entre un grupo de sustancias fosforadas solubles en agua y añadidas como solución acuosa.
- 3. El procedimiento de la reivindicación 1, **caracterizado porque** la sustancia fosforada se añade en forma de suspensión que comprende partículas sólidas de la sustancia mezcladas en líquido, por ejemplo agua.
 - 4. El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia fosforada se añade de forma neumática.
- 5. El procedimiento de la reivindicación 2, caracterizado porque la sustancia fosforada es ácido fosfórico (H₃PO₄).
 - 6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado porque** la sustancia fosforada es un fosfato.
- 30 7. El procedimiento de la reivindicación 6, **caracterizado porque** la sustancia fosforada es una o varias de entre: fosfato de aluminio AIPO₄, fosfato de hierro (III) FePO₄ o fosfato de hierro (II) Fe₃(PO₄)₂.
 - 8. El procedimiento de la reivindicación 6, **caracterizado porque** la sustancia fosforada es una forma de fosfato de amonio, como: fosfato de amonio ((NH₄))₃PO₄, dihidrógenofosfato de amonio ((NH₄)H₂PO₄) o hidrógenofosfato de diamonio ((NH₄)₂ HPO₄).
 - 9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la sustancia fosforada se escoge entre un grupo de sustancias fosforadas que proporcionan una reacción con cloruros metálicos alcalinos en fase gaseosa de acuerdo con la fórmula general:

 $MCI + PO + H_2O \leftrightarrow MPO + HCI$

en la que MCI representa un cloruro metálico y PO representa un óxido de fósforo.

- 45 10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la sustancia fosforada se introduce en la zona de la posición de la última inyección de aire en la cámara de combustión, visto en la dirección del flujo de los gases de escape, preferentemente en un punto posterior a dicha posición de inyección de aire.
- 50 11. Instalación de combustión preparada para la combustión de combustible sólido y que comprende una cámara de combustión (2) desde la cual se conduce el gas para hacerlo pasar por un dispositivo de transferencia de calor (5), caracterizada porque la instalación de combustión se encuentra en comunicación fluida con una fuente (9) de sustancia fosforada, y comprende unos medios (7) para introducir la sustancia fosforada en el flujo de gases de escape, aparte del combustible, a una temperatura de los gases de escape de 500 °C o más, en un punto anterior al dispositivo de transferencia de calor, visto en la dirección de flujo de los gases de escape.
 - 12. La instalación de combustión de la reivindicación 11, que además comprende la inyección de un suministro de aire para la combustión, **caracterizada porque** dicha comunicación fluida desde la fuente de aditivo (9) desemboca de manera ventajosa en la cámara de combustión en la zona, o en un punto posterior, de la posición de inyección de aire que ocupa el último lugar, visto en la dirección de flujo de los gases de escape.
 - 13. El uso de una sustancia fosforada para fosfatar cloruro alcalino en fase gaseosa en una instalación de combustión preparada para la combustión de combustible sólido.

ES 2 405 579 T3

- 14. El uso de una sustancia fosforada para fosfatar cloruro alcalino en fase gaseosa de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la sustancia es ácido fosfórico (H₃PO₄).
- 15. El uso de una sustancia fosforada para fosfatar cloruro alcalino en fase gaseosa de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la sustancia es un fosfato.
- 16. El uso de una sustancia fosforada para fosfatar cloruro alcalino en fase gaseosa de acuerdo con la reivindicación 15, en el que la sustancia es una o varias de entre: fosfato de amonio ((NH₄)₃PO₄), dihidrógenofosfato de amonio ((NH₄)₂PO₄), hidrógenofosfato de diamonio ((NH₄)₂ HPO₄),

10

5

