

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 958**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

C01F 11/02 (2006.01)

C01F 11/06 (2006.01)

B01D 53/83 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2011 PCT/IB2011/050948**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2012 WO12014089**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2011 E 11719375 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 2598229**

54 Título: **Uso directo de óxido de calcio (CaO) en la desulfuración de gases de combustión en calderas con tecnología de lecho fluidizado**

30 Prioridad:

27.07.2010 IT CA20100008

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

17.01.2020

73 Titular/es:

CALCIDRATA S.P.A. (100.0%)

**Via Valsugana 6
09123 Cagliari, IT**

72 Inventor/es:

**MULAS, GUIDO y
MULAS, ALDO**

74 Agente/Representante:

RUO , Alessandro

ES 2 737 958 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

5 Uso directo de óxido de calcio (CaO) en la desulfuración de gases de combustión en calderas con tecnología de lecho fluidizado

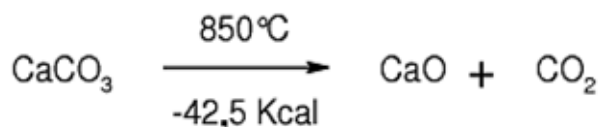
5 **Campo de la invención**

10 **[0001]** La presente invención se refiere al campo de métodos de purificación de gases de combustión de calderas; en particular se refiere a un método para la desulfuración de gases de combustión a partir de calderas que generan vapor con tecnología de lecho fluidizado.

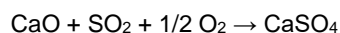
15 **Técnica anterior**

15 **[0002]** En la actualidad, durante la operación, se introduce carbonato de calcio (CaCO₃) en la cámara de combustión de calderas con tecnología de lecho fluidizado, con el fin de neutralizar los agentes contaminantes que resultan de dicha combustión, con referencia en particular al dióxido de azufre (SO₂).

20 **[0003]** El CaCO₃ usado para este fin se obtiene en excavaciones y etapas posteriores de molienda en molinos adecuados (molinos de martillos o molinos de bolas, etc.) y selección (cribado) de piedra caliza, constituida esencialmente por carbonato de calcio (CaCO₃), de acuerdo con curvas granulométricas específicas definidas por el fabricante de la caldera. A continuación se introduce CaCO₃ de granulometría adecuada en la cámara de combustión de la caldera de lecho fluidizado en la que se somete a una temperatura de aprox. 850 °C, y se disocia en óxido de calcio (CaO) y dióxido de carbono (CO₂) de acuerdo con la siguiente reacción:



25 **[0004]** El óxido de calcio (CaO), obtenido como se ha descrito anteriormente, se une al dióxido de azufre (SO₂) que está presente en los gases de combustión de la caldera, para producir el compuesto sólido denominado sulfato de calcio (CaSO₄), de acuerdo con la reacción:



30 **[0005]** El sulfato de calcio (CaSO₄) formado de ese modo a continuación se retira de la cámara de combustión de la caldera junto con la ceniza.

35 **[0006]** Sin embargo, el método existente conocido en la técnica anterior, que se ha usado durante años para eliminar SO₂ de los gases de combustión de calderas de lecho fluidizado, tiene una serie de desventajas.

40 **[0007]** El carbonato de calcio (CaCO₃) que se va a alimentar a la cámara de combustión de la caldera de lecho fluidizado debe cumplir con las estrictas curvas granulométricas especificadas por el fabricante de dicha caldera, por lo tanto en las etapas de preparación del mismo (molienda y selección granulométrica), es inevitable la creación de desechos de procesamiento (materiales pulverulentos que no cumplen con la curva granulométrica especificada), que resultan difíciles de usar para diversos fines.

45 **[0008]** Las curvas granulométricas especificadas por el fabricante de una caldera pueden incluir la presencia, más o menos pronunciada, de partículas de CaCO₃ caracterizadas por un diámetro promedio inferior a 45 μm, que, una vez introducidas en la caldera, se eliminan fácilmente con el aire que fluye a través de la cámara de combustión, y va directamente a la ceniza de desecho, sin contribuir a la desulfuración de los gases de combustión (por ejemplo: la ceniza resultante de la combustión en calderas de lecho fluidizado en las que se usó CaCO₃ como agente desulfurante generalmente contiene hasta un 7 % en peso de CaCO₃).

50 **[0009]** Cuando se introduce en una caldera, el CaCO₃ se somete a estrés térmico por exposición repentina a altas temperaturas (850 °C). El estrés térmico provoca la sinterización de las partículas, lo que lleva a una reducción de la superficie específica del material, limitando su reactividad y, por lo tanto, la capacidad de intercambio con el entorno (incluyendo el SO₂) - (por ejemplo: 20 gramos de CaCO₃ de granulometría entre 200 y 300 μm, introducidos en la cámara de combustión de una caldera de lecho fluidizado con un diámetro de 40 mm, en la que hay: una velocidad de fluidización igual a 0,75 m/s, una temperatura de 850 °C, un lecho constituido por 150 gramos de arena de sílice de tamaño de grano 0,9-1 mm, y una concentración de SO₂ en la entrada igual a 1800 ppm, puede tener, después de un tiempo transcurrido desde el momento de la introducción igual a 6500 segundos, una capacidad específica de absorción de SO₂ igual a 0,08 g de (SO₂)/g de (CaCO₃), es decir, igual a 0,125 moles de SO₂/moles de CaCO₃.

[0010] Las partículas de CaO que se forman directamente en la caldera muestran características mecánicas que no son ideales, en particular con respecto a la resistencia al impacto y la resistencia a la abrasión, y su consiguiente transformación en polvo, de modo que, a su vez, se eliminan (se someten a elutriación) de inmediato de las corrientes presentes en la caldera, sin reaccionar con el dióxido de azufre (SO₂), y terminan en la ceniza de desecho sin hacer ninguna contribución a la absorción de los contaminantes - (por ejemplo: 20 gramos de CaCO₃ de granulometría entre 200 y 300 µm, introducidos en la cámara de combustión de una caldera de lecho fluidizado con un diámetro de 40 mm, en la que hay: una velocidad de fluidización igual a 0,75 m/s, una temperatura de 850 °C, un lecho constituido por 150 gramos de arena de sílice de tamaño de grano 0,9-1 mm, y una concentración de SO₂ en la entrada igual a 1800 ppm, puede tener, después de un tiempo transcurrido desde el momento de la introducción igual a 20 minutos, una tasa de elutriación (eliminación por las corrientes presentes dentro de la caldera) de aprox. 0,03 g/min).

[0011] Gasto de energía térmica de la caldera que no se usa para generar vapor, sino para la producción de CaO, por el CaCO₃ que no participa en la eliminación de SO₂; por ejemplo: en una central térmica generadora, con una potencia eléctrica igual a 350 MWh, con una caldera de lecho fluidizado de combustión alimentada con carbón, para la cual la producción anual de ceniza es de aprox. 160 000 toneladas/año, en la que dicha ceniza se caracteriza por un contenido de CaO de aprox. 20 % en peso (contenido promedio encontrado en los análisis de las cenizas pesadas producidas en calderas de lecho fluidizado alimentadas con carbón), la cantidad de CaO se calcula en 32 000 toneladas/año (160 000 toneladas/año de cenizas * 20 % de CaO) que se eliminan en vertederos. Para obtener esa cantidad de óxido de calcio (CaO), que no participa en la eliminación del dióxido de azufre (SO₂), suponiendo un uso de carbón con un valor calorífico de 6000 kcal/kg, y suponiendo que el calor requerido para obtener 1 tonelada de óxido de calcio (CaO) es igual a 980 000 kcal, se calcula que la obtención de 1 tonelada de óxido de calcio (CaO) requiere aprox. 163 kg de carbón; por lo tanto, las cantidades anuales de óxido de calcio (CaO) que se eliminan en vertederos representan un consumo de combustible igual a 5216 toneladas/año (32 000 toneladas de CaO * 0,163 toneladas de carbón).

[0012] Emisión de la cuota de CO₂, a partir de combustión y proceso, resultante de la disociación de CaCO₃ para dar CaO que a continuación se elimina en vertederos sin contribuir a la desulfuración; (por ejemplo: en una central térmica generadora, con una potencia eléctrica igual a 350 MWh, con una caldera de lecho fluidizado alimentada con carbón, para la cual la producción anual de ceniza es de aproximadamente 160 000 toneladas/año, en la que dicha ceniza se caracteriza por un contenido de óxido de calcio (CaO) de aproximadamente un 20 % en peso (contenido promedio encontrado en los análisis de las cenizas pesadas producidas en calderas de lecho fluidizado alimentadas con carbón), el cálculo da una cantidad de óxido de calcio (CaO) igual a 32 000 toneladas/año (160 000 toneladas/año de cenizas * 20 % de CaO) que se eliminan en vertederos. La producción de esta cantidad anual de óxido de calcio requiere, como ya se ha mencionado, aprox. 5216 toneladas/año de combustible.

[0013] El CO₂ emitido a la atmósfera, para obtener el CaO "ineficaz", que no participa en la desulfuración, iba directamente a la ceniza residual, se puede calcular a partir de la siguiente fórmula:

$$32\ 000\ \text{toneladas/año de CaO "ineficaz"} * 0,78\ (\text{coeficiente estequiométrico}) = 24\ 960\ \text{toneladas/año de CO}_2$$

$$5216\ \text{toneladas/año de carbón} * 30,961\ (\text{PCI}) * 97,66\ (\text{FC}) * 0,98\ (\text{FO}) = 15456\ \text{toneladas/año de CO}_2$$

[0014] Producción de residuos y ceniza que resultan de la combustión, que también están formados por CaCO₃ y CaO "ineficaz", es decir, CaO que no ha participado en la eliminación de SO₂. Por ejemplo: en una central térmica generadora, con una potencia eléctrica igual a 350 MWh, con una caldera de lecho fluidizado alimentada con carbón, la producción anual de ceniza es de aprox. 160 000 toneladas/año, estando dicha ceniza caracterizada por un contenido de CaCO₃ de aprox. 7 % en peso, y un contenido de CaO de aprox. 20 % en peso (contenidos promedio encontrados en los análisis de las cenizas pesadas producidas en calderas de lecho fluidizado alimentadas con carbón), a continuación el cálculo da una cantidad anual de CaCO₃ desechado con la ceniza igual a 11 200 toneladas (160 000 toneladas/año de ceniza * 7 % de CaCO₃), y una cantidad anual de CaO igual a 32 000 toneladas (160 000 * 20 % de CaO).

[0015] El documento US4091076 desvela un método para eliminar SO₂ de gases de combustión de calderas con tecnología de lecho fluidizado, comprendiendo dicho método la introducción directa en la caldera de CaO impregnado con un material de soporte poroso y refractario.

[0016] El documento US4555392 desvela un método para eliminar SO₂ de un gas de combustión de calderas

mediante la introducción de CaO (en forma de cemento Portland) que tiene generalmente un tamaño de partícula de 20-150 micrómetros.

[0017] La técnica anterior adicional se desvela en el documento WO 2009/017811.

[0018] Por lo tanto es evidente, a pesar de la práctica regular durante muchos años del uso de CaCO₃ directamente en la cámara de combustión de calderas de lecho fluidizado, que se necesita un método para eliminar el SO₂ de los gases de combustión que sea más adecuado en términos energéticos y proporcione una mejor eficiencia de la absorción de SO₂.

Sumario de la invención

[0019] La presente invención resuelve los problemas mencionados anteriormente por medio de un método para eliminar el SO₂ de los gases de combustión de calderas con tecnología de lecho fluidizado, dicho método de acuerdo con la reivindicación 1.

[0020] Por lo tanto el método de acuerdo con la invención prevé la producción de CaO de antemano, que podría tener preferentemente una granulometría adecuada, que se debe evaluar para cada caso individual basándose en los requisitos específicos del sitio de la caldera con el fin de minimizar la emisión de SO₂ y al mismo tiempo minimizar la presencia de CaO en la ceniza.

[0021] Con el método de la invención, de forma sorprendente, se encontró un aumento de la absorción específica con respecto a los valores obtenidos con el uso directo de CaCO₃ en una caldera. Por ejemplo, 20 gramos de CaO de granulometría entre 200 y 300 µm, introducidos en una caldera de lecho fluidizado con un diámetro de 40 mm, en el que hay: una velocidad de fluidización igual a 0,75 m/s, una temperatura de 850 °C, un lecho constituido por 150 gramos de arena de sílice con un tamaño de grano de 0,9-1 mm, y una concentración en la entrada de SO₂ igual a 1800 ppm, puede tener, después de un tiempo transcurrido desde el momento de la introducción igual a 18000 segundos, una capacidad específica para la absorción de SO₂ igual a 0,37 g de (SO₂)/g de (CaO) [igual a 0,34 moles de (SO₂)/moles de (CaO)], frente a 0,08 g de (SO₂)/g de (CaCO₃) [0,125 moles de SO₂/moles de CaCO₃] obtenida, en las condiciones experimentales, con introducción de 20 gramos de CaCO₃.

[0022] El CaO que se ha preparado anteriormente con una granulometría adecuada tiene, entonces, una absorción molar específica de aprox. 2,7 veces con respecto a la observada con formación inducida, en la caldera, de CaO comenzando a partir de CaCO₃.

[0023] La presente invención también ofrece otras ventajas, que se explican a continuación.

Descripción detallada de la invención

[0024] De acuerdo con la invención, la granulometría del CaO varía en el intervalo de 0,001 a 500 µm; preferentemente de 0,01 a 400 µm; incluso más preferentemente de 0,1 a 300 µm.

[0025] Preferentemente, de acuerdo con la invención, el CaO tiene, durante la operación, una absorción específica entre 0,60 y 0,20 moles de (SO₂)/moles de (CaO); más preferentemente entre 0,60 y 0,30 moles de (SO₂)/moles de (CaO).

[0026] El CaO que se va a usar en calderas de lecho fluidizado para eliminar SO₂, de acuerdo con el método de la invención, se prepara como sigue a continuación:

- a) Extracción, trituración, y selección de piedra caliza, constituida esencialmente por carbonato de calcio (CaCO₃), de acuerdo con tamaños de grumo adecuados para una calcinación posterior (por ejemplo: 40-100 mm de diámetro);
- b) Alimentar el CaCO₃, preparado como en el punto precedente, en hornos de cal adecuados (verticales u horizontales), en los que el proceso de disociación de CaCO₃ se controla de manera óptima a una temperatura que puede ser de 850 °C a 1100 °C, para un tiempo de permanencia del material en el horno en el intervalo de 12 a 24 horas.
- c) El CaO, obtenido como se ha descrito en el punto precedente, se descarga del horno y se tritura en molinos adecuados (molinos de martillo o molinos de bolas, etc.) y se selecciona (cribado) de acuerdo con clases granulométricas definidas en relación con requisitos de planta específicos de la central generadora que recibe el material; en el presente caso, la granulometría ideal, para cada planta, se definirá de acuerdo con un procedimiento que prevé ajustes, mediante aproximaciones sucesivas, de la distribución granulométrica del material que se va a introducir en la cámara de combustión de la caldera. Estos ajustes se podrán llevar a cabo mediante la introducción de CaO directamente, en la cámara de combustión de la caldera de lecho fluidizado en funcionamiento, de acuerdo con distribuciones granulométricas para una primera aproximación, y, al mismo tiempo, midiendo: la concentración de SO₂ en la salida de la chimenea de la caldera (que debe mostrar valores por debajo de los límites legalmente estipulados), y la cantidad de CaO residual en la ceniza. En esencia, la

curva granulométrica ideal, para una caldera específica, es la que haga posible eliminar la cantidad más elevada de SO₂, que resulta de la combustión, minimizando o anulando al mismo tiempo la cantidad de óxido de calcio residual presente en la ceniza que resulta de dicha combustión.

- 5 **[0027]** Una vez establecida la curva granulométrica "ideal" de óxido de calcio (CaO), que se ha descrito en el punto precedente, el régimen del procedimiento para la eliminación de SO₂ se inicia mediante la introducción directa de CaO de granulometría adecuada (de acuerdo con la curva granulométrica "ideal" como se ha establecido anteriormente) en la cámara de combustión de la caldera de lecho fluidizado.
- 10 **[0028]** La invención, que se ha descrito en los puntos precedentes, comprende, con respecto al procedimiento que se usa en la actualidad, las siguientes ventajas:
- Los residuos (partículas que no cumplen con la curva granulométrica "ideal") resultantes de la preparación de CaO, con referencia particular al proceso de molienda (descrito anteriormente como el punto "c"), se pueden usar inmediatamente para la producción de derivados con alto valor añadido (por ejemplo Ca(OH)₂, un compuesto que se usa ampliamente en la industria de la construcción, para purificación del agua, para estabilización del suelo, en agricultura para controlar el pH del suelo);
 - Introducción, en la caldera de lecho fluidizado, de un material que es termodinámicamente inerte y que no requiere, para la reacción con SO₂, transformaciones inducidas por la temperatura, por lo tanto, sin influir en la eficiencia térmica del sistema (por el contrario, cuando se usa CaCO₃, la disociación inducida dentro de la cámara de combustión de la caldera, por la producción de CaO, comprende una sustracción de calor igual a 980 000 kcal por tonelada de CaO producido, incluyendo lo que termina en las cenizas de desecho);
 - Todo el CaO introducido en la cámara de combustión de la caldera está inmediatamente disponible para la reacción con SO₂ (por el contrario, cuando se usa CaCO₃, hay una dispersión de dicho material, que se volatiliza, sin convertirse en CaO, en un porcentaje que equivale a un 7 % en peso de las cenizas residuales de la combustión);
 - No se induce estrés térmico por la temperatura presente en la cámara de combustión de la caldera, sobre las partículas de CaO introducidas en la misma directamente, que por lo tanto no experimentan ningún cambio en las características mecánicas, con una reducción drástica (en relación con el uso de carbonato de calcio) de los procesos de reducción a polvo inducidos por abrasión e impactos entre partículas, y la consiguiente mayor persistencia de las mismas en el sistema (por ejemplo, 20 gramos de CaO de granulometría entre 200 y 300 µm, introducidos en una caldera de lecho fluidizado con un diámetro de 40 mm, en la que hay: una velocidad de fluidización igual a 0,75 m/s, una temperatura de 850 °C, un lecho constituido por 150 gramos de arena de sílice con un tamaño de grano de 0,9-1 mm, y una concentración en la entrada de SO₂ igual a 1800 ppm, puede tener, después de un tiempo transcurrido desde el momento de la introducción igual a 20 minutos, una tasa de elutriación (eliminación inducida por las corrientes dentro de la caldera) de aprox. 0,003 g/min, en comparación con 0,03 g/min obtenidos en las mismas condiciones experimentales con introducción de 20 gramos de CaCO₃);
 - Aumento, en relación con el uso de CaCO₃, de la absorción específica (cantidad de SO₂ absorbido por gramo de material sorbente introducido en la cámara de combustión de la caldera), con la consiguiente reducción del material sorbente;
 - Reducción de la ceniza descargada de la caldera, en relación con la producida cuando se usa carbonato de calcio (CaCO₃), ya que una mejor absorción específica y menor susceptibilidad a la trituración de las partículas de CaO representa una reducción drástica del material que termina en la ceniza sin unirse al SO₂;
 - Optimización en los procedimientos de gestión termodinámica y eficiencia de calderas de lecho fluidizado. La menor cantidad de sorbente que se usa en la actualidad (carbonato de calcio) produce una reducción de los volúmenes que ocupa dentro de la cámara de combustión, con una mejora del intercambio de calor del combustible con el entorno;
 - Reducción de las emisiones de CO₂ definidas como "ineficaces". El control en la preparación del CaO sorbente hace posible optimizar y racionalizar la emisión de CO₂ emitido para producirlo. En la actualidad, la producción de óxido de calcio, que tiene lugar de manera inducida y descontrolada dentro de la cámara de combustión de la caldera de lecho fluidizado, produce un CaO sorbente, un 20 % del cual se pierde en la ceniza sin contribuir a la absorción de SO₂, aunque produciendo proceso y combustión de CO₂.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para eliminar SO₂ de gases de combustión de calderas con tecnología de lecho fluidizado, comprendiendo dicho método la introducción directa de CaO en la caldera en la que dicho CaO tiene una granulometría entre 0,001 y 500 µm; en el que dicho método comprende la producción de CaO y dicho CaO se prepara como sigue a continuación:
- 10 a. Extracción, trituración, y selección de piedra caliza, constituida esencialmente por carbonato de calcio (CaCO₃), de acuerdo con tamaños de grumo adecuados para una calcinación posterior;
- 10 b. Introducción de CaCO₃, preparado como en el punto precedente, en un horno de cal, en el que el proceso de disociación de CaCO₃ se controla a una temperatura que puede ser de 850 °C a 1100 °C, para un tiempo de permanencia del material en el horno en el intervalo de 12 a 24 horas.
- 15 c. El CaO, obtenido como se ha descrito en el punto precedente, se descarga del horno y se tritura en molinos adecuados y se selecciona de acuerdo con clases granulométricas definidas en relación con requisitos específicos del sitio de la central generadora que recibe el material; en el presente caso, la granulometría ideal, para cualquier planta, se definirá de acuerdo con un procedimiento que prevé ajustes, mediante aproximaciones sucesivas, de la distribución granulométrica del material que se va a introducir en la cámara de combustión de la caldera que hace posible eliminar la mayor parte del SO₂ que resulta de la combustión, minimizando o anulando al mismo tiempo la cantidad de óxido de calcio residual presente en la ceniza que resulta de dicha combustión.
- 20 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el CaO tiene una granulometría entre 0,01 y 400 µm.
- 25 3. Método de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** el CaO tiene una granulometría entre 0,1 y 300 µm.
4. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado por que** el CaO tiene, durante la operación, una absorción específica entre 0,60 y 0,20 moles de (SO₂)/moles de (CaO).
- 30 5. Método de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** la absorción específica está entre 0,60 y 0,30 moles de (SO₂)/moles de (CaO).
- 35 6. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el CaCO₃ tiene grumos con un diámetro de 40-100 mm.
7. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el horno de calcinación es vertical u horizontal.
8. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el CaO se tritura en molinos de martillos o molinos de bolas y a continuación se selecciona mediante cribado para la granulometría deseada.