

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 950**

51 Int. Cl.:

**F23J 7/00** (2006.01)

**F23J 15/00** (2006.01)

**C10L 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2017 PCT/EP2017/066266**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.01.2018 WO18002299**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2017 E 17733479 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020 EP 3479023**

54 Título: **Procedimiento de limpieza de caldera, dispositivo correspondiente y caldera**

30 Prioridad:

**01.07.2016 FR 1656303**

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

**19.02.2021**

73 Titular/es:

**CNIM ENVIRONNEMENT & ENERGIE SERVICES  
(100.0%)  
35 rue de Bassano  
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**TABARIES, FRANK;  
LABOREL, YANN y  
FEILENREITER, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**SALVÀ FERRER, Joan**

ES 2 806 950 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 limpieza de caldera, dispositivo correspondiente y caldera

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento de limpieza de caldera, y a calderas equipadas con un dispositivo para llevar a cabo este procedimiento.

**[0002]** Las calderas, y en particular las instaladas aguas abajo de dispositivos de combustión que queman combustibles, en particular que contienen una fracción mineral, se ensucian con el tiempo, lo que resulta en una menor eficiencia y rendimiento. La suciedad de las calderas en particular corresponde a la deposición, en la superficie de sus intercambiadores, de capas de mezclas de óxidos y mezclas de sales de diversas naturalezas. En general, los humos en las calderas comprenden dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), oxígeno (O<sub>2</sub>), nitrógeno (N<sub>2</sub>), vapor y sólidos suspendidos en los gases, estando compuestos los sólidos de mezclas de óxidos fundidos (aluminosilicatos de calcio, sodio y potasio) y mezclas de sales fundidas (alcalinos, alcalinotérreos y cloruros y sulfatos de metales pesados, por ejemplo NaCl, KCl, ZnCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>, etc.). Estas mezclas de óxidos y mezclas de sales tienen temperaturas de fusión inferiores a la temperatura adiabática de los gases en la cámara de combustión: por lo tanto, están en forma de gotas líquidas en la cámara de combustión. Cuando impactan en los intercambiadores, que están más fríos que los gases, las mezclas de óxidos se vitrifican en la superficie de estos intercambiadores y las mezclas de sales fundidas pastosas se adherirán a la superficie de los intercambiadores y, dependiendo de la temperatura de la superficie de estos intercambiadores, permanecerán en la fase líquida o se cristalizarán. Además de estos depósitos, que alteran el coeficiente de intercambio global y por lo tanto reducen la eficiencia y el rendimiento general de la caldera, las sales fundidas no cristalizadas crean un electrolito responsable de fenómenos de corrosión que pueden llegar hasta perforar los tubos del intercambiador y detener la caldera, disminuyendo así la disponibilidad de la instalación y la vida útil de los intercambiadores afectados.

25 **[0003]** Por consiguiente, es necesario mantener los niveles de rendimiento esperados, limpiar las calderas y, en particular, las superficies de sus intercambiadores. Con el fin de disminuir la pérdida de disponibilidad tras una parada de la instalación para la limpieza, es interesante poder proponer procedimientos de limpieza que puedan llevarse a cabo durante el funcionamiento de la caldera (cuando se dice que la caldera está funcionando) sin que sea necesario detener la instalación o reducir su carga.

**[0004]** Ya existen procedimientos para limpiar las calderas en funcionamiento. Por ejemplo, se pueden llevar a cabo operaciones de barrido con vapor o aire comprimido, procedimientos de golpeo que generan una onda de choque que "separa" los depósitos de la superficie de los intercambiadores, técnicas de granallado que corresponden a un flujo gravitacional de perlas de acero que erosionan la capa de óxido formada en la superficie de los intercambiadores, procedimientos que utilizan la inyección de sólidos en polvo en la cámara de combustión, técnicas que utilizan la explosión de bolsas de gas. Sin embargo, independientemente del procedimiento utilizado, sigue siendo necesario detener la instalación de 1 a 3 veces a lo largo del año para realizar una operación de limpieza, en particular semimanual, cuya duración (generalmente de 3 a 5 días) depende de la importancia del ensuciamiento de la caldera. Estas operaciones de limpieza son costosas y generan tiempos de inactividad de las instalaciones, cuyo coste es extremadamente elevado, en particular cuando se producen durante la temporada de máximas ventas de energía. Además, existe el riesgo de tensiones mecánicas y fugas de los intercambiadores en cada reinicio, lo que requiere una nueva inmovilización de las instalaciones para reparaciones. Además, las técnicas actuales mencionadas anteriormente adolecen de ciertos inconvenientes: los dispositivos de limpieza mecánica (granallado, golpeo), debido a los esfuerzos mecánicos inducidos, reducen, a veces considerablemente, la vida útil de las superficies de los intercambiadores (erosión por las perlas de acero, fenómenos de tensión relacionados con las ondas de choque del golpeo, etc.); el uso de técnicas de explosión es eficaz, pero muy costoso, y conlleva un riesgo no despreciable para los operadores durante la manipulación de los gases explosivos; el uso de vapor causa problemas de desgaste mecánico y disminuye el rendimiento neto de producción de vapor; además, el aumento del vapor en los humos afecta el punto de rocío ácido, que puede conducir a fenómenos de corrosión en las partes frías de la caldera; el uso de productos en forma de polvo también tiene inconvenientes, ya que el producto, cuyos granos tienen un diámetro generalmente superior a 10 µm (cerca del tamaño medio de las partículas que componen la ceniza), tienen una acción física, y no química, en la medida en que, siendo la superficie de contacto pequeña, las reacciones químicas entre los sólidos no son significativas, o incluso son prácticamente inexistentes.

55 **[0005]** El documento US2012/247405 ilustra una de las técnicas de limpieza existentes enumeradas anteriormente, es decir, la introducción de compuestos sólidos en polvo en una caldera que ha de ser limpiada.

**[0006]** A su vez, el documento DE4446913 describe un procedimiento para reducir la emisión de contaminantes por calderas de combustible sólido. Según este procedimiento, un agente reductor, que reduce los NO<sub>x</sub> (óxidos de nitrógeno) y que está compuesto en particular de urea o una solución de amoníaco, se introduce en la cámara de combustión de una caldera, junto con la introducción de una solución acuosa de sales elegidas de entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, hierro y metales de tierras raras. Como se explica en este documento, las sales de esta solución acuosa se proporcionan para catalizar la reacción de reducción de NO<sub>x</sub> por el agente reductor mencionado anteriormente. En otras palabras, estas sales son catalizadores para la reducción de NO<sub>x</sub>. En esencia,

tales catalizadores no se consumen, sino que modifican la cinética de reacción: las sales mencionadas anteriormente favorecen la oxidación de compuestos parcialmente oxidados, como monóxido de carbono, y compuestos no oxidados, como compuestos orgánicos (dioxina, HAP, etc.) y residuos de combustión en las cenizas. Estas reacciones de oxidación aceleradas por las sales catalizadoras siendo exotérmicas, tienden a aumentar la temperatura de combustión, lo que soporta la disminución de temperatura debido a la introducción del agente reductor. Por lo tanto, el documento DE4446913 no describe cómo actuar directamente sobre las sales fundidas y los óxidos fundidos, que están presentes en los humos emitidos por la combustión en la caldera y que, como se explicó anteriormente, son responsables del ensuciamiento de los intercambiadores de la caldera. De manera más general, el documento DE4446913 no enseña cómo limpiar una caldera, ya que la implementación de su procedimiento permite, además de limitar las emisiones de NOx, limitar simplemente la proporción de residuos de combustión en el material que resulta de la combustión debido al hecho de que la oxidación de los compuestos parcialmente quemados o no quemados se cataliza.

**[0007]** El documento DE4424090 también describe un procedimiento de catálisis de combustión, que se analiza exactamente de la misma manera que anteriormente para el procedimiento del documento DE4446913. El documento DE4424090 describe un procedimiento de catálisis para la combustión de combustibles sólidos que contienen carbón. Según este procedimiento, en una cámara de combustión se introducen tanto una solución acuosa de compuestos orgánicos de metales alcalinotérreos como una solución acuosa que contiene hierro, calcio, potasio y tierras raras. En la cámara de combustión, la solución de compuestos orgánicos de metales alcalinotérreos se descompone, bajo el efecto del calor, en óxidos alcalinotérreos altamente porosos que reaccionan con SO<sub>3</sub> presente en los humos de combustión para capturar SO<sub>3</sub>. La solución que contiene hierro, calcio, potasio y tierras raras se utiliza como catalizador para la combustión del carbón. En esencia, tal catalizador no se consume, sino que modifica la cinética de reacción: por lo tanto, la ceniza resultante de la combustión en D2 es de buena calidad y contiene sólo una pequeña cantidad de ceniza no quemada. Una posibilidad de introducir esta solución catalítica en la cámara de combustión es esparcir la solución en el carbón antes de que el carbón entre en la cámara de combustión. Otra posibilidad es distribuir la solución catalítica directamente en la cámara de combustión: para ello, la solución se pulveriza, a través de boquillas de dosificación refrigeradas por agua, en una corriente de aire existente que alimenta la cámara de combustión.

**[0008]** El documento DE3318374 describe un procedimiento para desulfurar los humos de combustión, que se basa en la presencia de partículas de metal alcalinotérreo y/u de óxido de metal alcalino en el momento de la combustión: estas partículas de óxido reaccionarán con los óxidos de azufre presentes en los humos, para formar sulfatos y sulfitos. Estas partículas de óxido tienen un diámetro de varias decenas de µm y se introducen en la cámara de combustión en forma de una suspensión estable de estas partículas de óxido o una solución coloidal de estas partículas de óxido. A la luz del gran tamaño de estas partículas de óxido, y en la medida en que se consumen al reaccionar con los óxidos de azufre, estas partículas de óxido no pueden actuar sobre las sales fundidas y los óxidos fundidos, que están presentes en los humos y que, como se explicó anteriormente, son responsables del ensuciamiento de los intercambiadores de las calderas. Más generalmente, el procedimiento del documento DE3318374 no asegura la limpieza de las calderas, excepto quizás en el escenario donde parte de las partículas de óxido "grandes" mencionadas anteriormente no se consume al reaccionar con los óxidos de azufre y a continuación actúa físicamente, es decir, mecánicamente, sobre la superficie de los intercambiadores, exactamente de la misma manera que las técnicas de limpieza que utilizan polvos u otros sólidos en polvo, como se mencionó anteriormente.

**[0009]** El documento DE19849022 describe un procedimiento e instalación para reducir la corrosión de calderas, en particular calderas aguas abajo de dispositivos de combustión de residuos. La idea principal del documento DE19849022 es medir la concentración de SO<sub>2</sub> en el gas de combustión y, cuando sea necesario, aumentar el valor de esta concentración de modo que la concentración de SO<sub>2</sub> en el gas de combustión sea lo suficientemente alta como para que las reacciones de sulfatación se completen en la fase gaseosa (evitando así que estas reacciones de sulfatación continúen en depósitos en las paredes de la caldera, lo que daría lugar a la corrosión de estas paredes). El aumento de la concentración de SO<sub>2</sub> se obtiene utilizando medios *ad hoc*. En una realización, estos medios consisten en la admisión de un compuesto químico que contiene azufre, en particular la admisión de MgSO<sub>4</sub>, por un sistema de inyección, en una tubería inmediatamente aguas abajo de la cámara de combustión de la caldera. La introducción de MgSO<sub>4</sub> en la caldera conduce, por reacción con oxígeno en los gases de combustión y a continuación por descomposición térmica, tanto a la formación de SO<sub>2</sub> como a la formación de óxidos de magnesio. Estos óxidos de magnesio se transportan a continuación con los gases de combustión a los intercambiadores, donde hacen que los depósitos sean porosos y, por lo tanto, más fáciles de eliminar durante la limpieza.

**[0010]** El documento US2012/090517 describe un procedimiento y una caldera equipada con un dispositivo para inyectar una solución de cloruro de calcio dentro de la cámara de combustión para aumentar la temperatura de fusión de las partículas de ceniza en la corriente de gas de combustión.

**[0011]** Por consiguiente, existe un interés en suministrar un nuevo procedimiento para limpiar calderas en funcionamiento, que permita resolver todos o algunos de los inconvenientes de los procedimientos utilizados tradicionalmente.

**[0012]** Un objetivo de la presente invención es proponer un nuevo procedimiento para limpiar calderas en

funcionamiento que se pueda implementar en cualquier tipo de caldera.

**[0013]** Otro objetivo de la presente invención es proponer tal procedimiento en particular que permita reducir considerablemente el número de paradas anuales para la limpieza de la caldera, así como su duración.

5

**[0014]** Otro objetivo más de la presente invención es proponer tal procedimiento que permita la limpieza fisicoquímica de las superficies de los intercambiadores.

**[0015]** Otro objetivo de la presente invención es proponer tal procedimiento que permita limitar los fenómenos de corrosión por las sales fundidas depositadas en la superficie de los intercambiadores de calor.

10

**[0016]** Un objetivo de la presente invención es también proponer un dispositivo para llevar a cabo tal procedimiento.

15 **[0017]** Otros objetivos más aparecerán al leer la siguiente descripción de la invención.

**[0018]** Para responder a los objetivos mencionados anteriormente y resolver los problemas de la técnica anterior, la presente invención propone un procedimiento para limpiar una caldera, tal como se define en la reivindicación 1.

20

**[0019]** El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo para cualquier tipo de calderas, y más particularmente para calderas de recuperación de calor instaladas aguas abajo de dispositivos de combustión. Más particularmente, los combustibles pueden ser cualquier tipo de combustibles que comprenden una fracción mineral, por ejemplo: residuos domésticos o industriales, residuos peligrosos, carbón vegetal, madera, biomasa, etc.

25

**[0020]** El procedimiento según la invención permite ventajosamente la limpieza de toda la caldera desde su cámara de combustión hasta un filtro aguas abajo de sus intercambiadores.

**[0021]** El cloruro de magnesio y/o sulfato y/o el cloruro de calcio que se utilizan en el procedimiento según la invención tienen la ventaja de ser solubles en agua en grandes proporciones con el fin de permitir su inyección sin que sean necesarias grandes cantidades de agua. La solución que los contiene es, por lo tanto, una solución acuosa de sales disueltas, y no una dispersión de sólidos en agua. Tal como se especifica más adelante, esto permite entonces que la inyección en la caldera cree gotitas de cloruro de magnesio disuelto y/o sulfato y/o gotitas de cloruro de calcio disuelto, para producir a continuación, por descomposición/hidrólisis térmica, mezclas de óxidos de magnesio y/o de calcio en forma de partículas con un diámetro muy pequeño (mucho menor a 10 µm, alrededor de un µm) y por lo tanto con un área superficial específica muy grande en comparación con los polvos de limpieza existentes utilizados con frecuencia, que generalmente tienen un tamaño de partícula mucho mayor a 10 µm, típicamente de 10 a 50 µm.

30

35

**[0022]** Las partículas de óxido de magnesio y/o de calcio reaccionan mezclándose con las sales fundidas y/o los óxidos fundidos, presentes en los humos de la cámara de combustión de la caldera, lo que permite, como se explica en detalle más adelante, aumentar significativamente la temperatura de fusión de las mezclas resultantes. Independientemente de los mecanismos fisicoquímicos que realmente se implementan mediante la invención y que se mencionan con más detalle más adelante, los inventores han observado un efecto notable en el ensuciamiento de la caldera. De hecho, los inventores han comparado una misma caldera en idénticas condiciones de funcionamiento, con la única diferencia de que, en un primer caso, se implementa el procedimiento según la invención, mientras que en el segundo caso, este procedimiento no se utiliza: en ambos casos, los inventores monitorearon la evolución en el tiempo de la temperatura de los humos que salen de la caldera, así como la evolución del ventilador de escape de la caldera. Se reveló que, a diferencia del segundo caso, el primer caso muestra una disminución de la temperatura a lo largo del tiempo, lo que demuestra que el coeficiente de intercambio global mejora a lo largo del tiempo en el primer caso mientras que el coeficiente se deteriora en el segundo caso, por un lado, y una disminución a lo largo del tiempo en la velocidad del ventilador de escape, mientras que la velocidad aumenta en el segundo caso, por otro lado: el deterioro del coeficiente de intercambio global y el aumento de la pérdida de presión, responsables del aumento de la velocidad del ventilador de escape, reflejan un mayor ensuciamiento de la caldera en el segundo caso en comparación con el primer caso que implementa la invención. Por lo tanto, la invención permite de hecho controlar y limitar el ensuciamiento de las calderas.

40

45

50

55

**[0023]** La invención también se refiere a una caldera equipada con un dispositivo para limpiar dicha caldera, tal como se define en la reivindicación 11. Este dispositivo permite llevar a cabo el procedimiento según la invención.

60 **[0024]** Las características ventajosas opcionales del procedimiento, el dispositivo y la caldera según la invención se especifican en las otras reivindicaciones.

**[0025]** La invención se entenderá mejor tras la lectura de la siguiente descripción, proporcionada únicamente a modo de ejemplo y realizada parcialmente en referencia a una figura 1 correspondiente a un diagrama de una caldera equipada con un dispositivo de limpieza que lleva a cabo el procedimiento inventivo.

65

**[0026]** La Figura 1 muestra una caldera equipada con un dispositivo de limpieza que se describirá más adelante. La caldera tiene una cámara de combustión C donde se emiten los humos F resultantes de la combustión de combustibles. En el ejemplo de la figura 1, la combustión, en particular de residuos o biomasa, se realiza en una rejilla G instalada en la cámara de combustión C, inyectándose debajo de la rejilla aire primario A para la combustión primaria de los combustibles, si procede de forma escalonada a través de cajas de distribución que incluyen una segunda caja de inyección de aire primario, a la que se hace referencia por D en la figura 1, y una tercera caja de inyección de aire primario, a la que se hace referencia por T en la figura 1. El aire secundario B puede inyectarse en la cámara de combustión C, en una zona de esta última que, en el ejemplo de la figura 1, está situada por encima de la rejilla G, suministrándose el aire secundario B a través de las paredes de la cámara de combustión: los humos F, que se producen en una llamada parte inferior del horno de la cámara de combustión C, donde se desarrolla la combustión primaria y que, en el ejemplo de la figura 1, está situada entre la rejilla G y las inyecciones de aire secundario B, se mezclan a continuación inmediatamente aguas abajo de esta parte inferior del horno con el aire secundario B para permitir una poscombustión completa. De una manera no ilustrada en la figura 1, también se puede inyectar aire terciario en los humos, aguas abajo de las inyecciones de aire secundario B. En todos los casos, los humos F circulan así desde la cámara de combustión C a los intercambiadores de la caldera, no ilustrados en la figura 1, en los que el calor de los humos se recupera parcialmente.

**[0027]** Según la invención, una solución acuosa S que contiene cloruros de magnesio disueltos y/o sulfatos y/o cloruros de calcio disueltos se inyecta en la cámara de combustión C con el fin de limpiar la caldera. Preferentemente, estos cloruros y/o sulfatos se eligen de entre  $MgSO_4$ ,  $MgCl_2$  o  $CaCl_2$ , solos o en una mezcla. En particular, la solución acuosa S se elige de entre las siguientes soluciones acuosas:

- $MgSO_4$ ; o
- $MgCl_2$ ; o
- $MgSO_4$  y  $MgCl_2$ ; o
- $CaCl_2$ ; o
- $MgCl_2$  y  $CaCl_2$ .

**[0028]** Preferentemente, la solución acuosa S es una solución de  $MgSO_4$  disuelto.

**[0029]** Ventajosamente, la solución acuosa S tiene una concentración de cloruro y sulfato de magnesio y de calcio, anhidros, comprendida entre 6 y 600 g/l, preferentemente entre 6 y 60 g/l.

**[0030]** El procedimiento según la invención puede calificarse como fisicoquímico en la medida en que, después de la vaporización del agua de la solución acuosa S inyectada en la cámara de combustión, a continuación la descomposición térmica de las sales disueltas que contiene, es decir, los cloruros de magnesio y/o de calcio y/o sulfatos de magnesio, estas sales se transforman, en su totalidad o en parte, en partículas pequeñas de óxido de magnesio y/o de calcio, que tienen concretamente un diámetro medio menor a  $10\ \mu m$ , preferentemente comprendido entre  $0,1$  y  $5\ \mu m$ , y se comportan como compuestos refractarios con respecto a mezclas de óxidos fundidos y mezclas de sales fundidas, presentes en los humos, aumentando así significativamente su temperatura de fusión. En segundo lugar, estas partículas cristalizadas de óxido de magnesio y/o de calcio se agregan en la superficie de las partes que aún se funden de las gotas de mezclas de sales fundidas y gotas de mezclas de óxidos fundidos, presentes en los humos de combustión F, y se solubilizan en estas mezclas de sales y óxidos fundidos, lo que provoca la cristalización de las mezclas de sales fundidas y la vitrificación de las mezclas de óxidos aumentando significativamente las temperaturas de fusión de las nuevas mezclas resultantes de esta solubilización. Paralelamente a este fenómeno, la vaporización del agua en la solución acuosa inyectada crea una atemperación de los humos de combustión F en la zona de inyecciones, lo que amplificará el fenómeno de solidificación superficial de las gotas de las mezclas de sales y óxidos fundidos presentes en estos humos de combustión, correspondiendo esta solidificación a una cristalización de las mezclas de sales y una vitrificación de las mezclas de óxidos. Estas reacciones entre las partículas de óxido de magnesio y/o de calcio y las sales de óxidos fundidos presentes en los humos se producen en la cámara de combustión, más particularmente en la parte inferior del horno de la cámara de combustión, de modo que las gotas, que inicialmente están compuestas por una mezcla de sales fundidas y óxidos fundidos y que reaccionan mezclándose con las partículas de óxido de magnesio y/o de calcio mencionadas anteriormente, se cristalizan y vitrifican completamente en la superficie cuando entran en contacto con las superficies de los intercambiadores de la caldera, lo que permite limitar, o incluso eliminar su adherencia y su naturaleza aglutinante y corrosiva.

**[0031]** Debe entenderse claramente que las partículas de óxido de magnesio (principalmente  $MgO$ ) y/u óxido de calcio (principalmente  $CaO$ ), producidas en la cámara de combustión C mediante la inyección de la solución acuosa S, se adsorben a la superficie de las gotas de óxido fundido y de sal fundida, presentes en los humos F, para disolverse en ellas y modificar la composición superficial de estas gotas, provocando así un aumento en el punto de fusión de las mezclas obtenidas con respecto a la composición de las gotas antes de mezclarlas con los óxidos de magnesio y/o de calcio. Por lo tanto, existe una reacción química y física, que puede ilustrarse mediante un movimiento en el diagrama de fases de la mezcla que compone las gotas presentes en los humos: antes de mezclar las gotas con las partículas sólidas de óxido de magnesio y/o de calcio, la composición de estas gotas hace a estas últimas líquidas;

mientras que por disolución de los óxidos de magnesio y calcio sólidos en la superficie de las gotas, la composición superficial de estas últimas se enriquece con óxido de magnesio y/o de calcio y se mueve en la zona del sólido del diagrama de fases. Se entenderá de paso que las partículas de óxido de magnesio y/o de calcio producidas por la inyección de la solución acuosa S no sirven como catalizadores, por ejemplo, para la oxidación de compuestos 5 parcialmente o no quemados en los humos.

**[0032]** Además, el aumento de la temperatura de fusión causado por la disolución de los óxidos de magnesio y/o de calcio en la superficie de las gotas de óxido fundido y sal fundida está asociada con una reducción de la temperatura de los humos en la inyección de la solución acuosa S debido a la atemperación de los humos mencionada 10 anteriormente: esta asociación favorece la cristalización de la superficie de las gotas de sal fundida y la vitrificación de las gotas de óxido fundido. En el diagrama de fases de la mezcla que compone las gotas presentes en los humos, se acentúa así el movimiento de la composición de las gotas en la zona sólida de este diagrama.

**[0033]** De manera ventajosa y preferible, en el contexto de la presente invención, la inyección de la solución acuosa S se realiza en el punto más bajo de la cámara de combustión con el fin de garantizar un largo tiempo de 15 residencia antes de las gotas, en el que las partículas de óxido de magnesio y/o de calcio reaccionan con las mezclas de óxidos y sales fundidos, no afecta a las primeras superficies de los intercambiadores: la inyección de la solución acuosa S se realiza, por lo tanto, preferentemente en la parte inferior mencionada anteriormente del horno de la cámara de combustión C, donde se desarrolla la combustión primaria, antes de las zonas de inyección de aire secundario B y 20 terciario. Idealmente, la inyección de la solución acuosa S se realiza en medio de la zona de combustión primaria, donde las temperaturas adiabáticas son más altas: preferentemente, la temperatura de esta zona donde se inyecta la solución S es superior a 1100 °C. Esto permite que las gotas de óxido presentes en los humos sean líquidas en gran parte, o incluso en su totalidad, y que la viscosidad del líquido de estas gotas sea lo suficientemente baja como para permitir que las partículas de óxido de magnesio y/o de calcio penetren en el líquido por difusión. Esto también permite 25 de manera ventajosa afectar a la temperatura de los humos de combustión F local y significativamente. La zona de inyección mencionada anteriormente también es la zona de formación de óxido de nitrógeno, esto permitirá una disminución significativa de la temperatura local (de aproximadamente de 40 a 120 °C) que actuará sobre la cinética de producción de los óxidos de nitrógeno y ralentizará su velocidad de formación. Por ejemplo, para una combustión, en particular de residuos o biomasa, realizada en una rejilla como la rejilla G de la figura 1, la solución S se inyecta 30 preferentemente en la segunda caja de inyección de aire primario D y la tercera caja de inyección de aire primario T. Además, al realizar la inyección de la solución S entre la rejilla G y las inyecciones de aire secundario B, esto permite ventajosamente beneficiarse de un tiempo máximo de residencia de la solución y condiciones de mezcla y atemperación relacionadas con la inyección del aire secundario B.

**[0034]** El tamaño (diámetro medio) de las gotitas de solución que resultan de la inyección de la solución acuosa S y, en consecuencia, el tamaño (diámetro medio) de las partículas de óxido de magnesio y/o de calcio producidas por la vaporización del agua, entonces la descomposición térmica de los cloruros y/o sulfatos de magnesio y/o de calcio cristalizados puede ser importante. De hecho, es ventajoso que este tamaño (diámetro medio) sea 35 preferentemente inferior a 10 µm con el fin de favorecer una gran área superficial específica y obtener reacciones cuantitativas con las gotas compuestas por mezclas de óxidos y sales fundidos en suspensión en los humos de combustión. Este tamaño (diámetro medio) de las partículas de óxido de magnesio y/o de calcio puede incluso estar comprendido preferentemente entre 0,1 y 5 µm, teniendo todas las partículas su diámetro individual menor a 10 µm. Se observará que el "diámetro medio" mencionado aquí corresponde al diámetro (es decir, el diámetro de Sauter, también llamado "la dimensión d32", de las partículas, por ejemplo, medido utilizando un procedimiento óptico *ad hoc*) 40 por debajo del cual se encuentra el 50 % en peso de las partículas y, por lo tanto, por encima del cual se encuentra el 50 % en peso de las partículas. Este "diámetro medio", también llamado "diámetro medio" o "diámetro medio de Sauter", a menudo se denota por d50 en la bibliografía en el campo.

**[0035]** La presión a la que se inyecta la solución S en particular permite monitorear este tamaño de gota. Por 50 lo tanto, la inyección de la solución S se puede realizar:

- utilizando un dispositivo de pulverización asistido por aire comprimido, en cuyo caso la presión del líquido está comprendida preferentemente entre 1 y 6 bares y la presión del aire está comprendida preferentemente entre 1 y 6 bares; o
- utilizando una bomba de alta presión (sin la asistencia de aire comprimido), en cuyo caso la presión del líquido está comprendida preferentemente entre 10 y 50 bares.

**[0036]** Preferentemente, la inyección de la solución S se realiza mediante un dispositivo de pulverización de 60 aire comprimido, que consume menos energía.

**[0037]** La solución S se puede obtener mediante dilución, antes de la implementación del procedimiento, de una solución acuosa concentrada en sales disueltas, es decir, cloruro y sulfato de magnesio y cloruro de calcio. Pudiendo esta solución concentrada alcanzar el límite de solubilidad de las sales a la temperatura de almacenamiento de la solución antes de su uso puede estar compuesta de 60 a 600 g/l de sales disueltas. Ello permite, en particular, 65 facilitar el transporte de la solución disminuyendo los volúmenes transportados. La solución concentrada se puede

diluir con agua antes de su uso, pudiendo esta agua, por ejemplo, ser agua reciclada procedente de la instalación a la que pertenece la caldera. Esto permite limitar ventajosamente los residuos líquidos en la instalación, ya que se reutilizan en el procedimiento. En la práctica, la cantidad de agua de dilución puede estar comprendida entre 5 l y 100 l, por ejemplo  $25 \text{ l} \pm 10 \text{ l}$ , por litro de la solución concentrada mencionada anteriormente. Más allá de 100 l de agua de dilución por litro de solución concentrada, la pérdida de producción de vapor puede ser perjudicial. Como un ejemplo no limitativo, la solución concentrada puede contener hasta 250 g de  $\text{MgSO}_4$  anhidro disuelto por litro de solución concentrada.

**[0038]** La inyección de agua de dilución podrá supeditarse a una medición de la temperatura de los gases en la zona de combustión primaria de la cámara de combustión C. Esto permite mantener una temperatura casi constante, lo que permite reducir ventajosamente la producción de óxido de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y monóxido de carbono (CO). En particular, esta temperatura puede medirse utilizando un pirómetro infrarrojo y/o un termopar. Por lo tanto, la cantidad de agua utilizada en el procedimiento según la invención puede ser constante o puede variar, en particular para tener una temperatura constante o casi constante en la zona de combustión primaria, comprendida entre 1000 y 1400 °C dependiendo del tipo de caldera y dispositivo de combustión.

**[0039]** Preferentemente, en el contexto de la presente invención y para una caldera que trata entre 3 y 15 toneladas de residuos domésticos por hora, que corresponde a entre 20.000 y 75.000  $\text{Nm}^3/\text{h}$  de humos medidos en la salida de la caldera, es decir, aguas abajo de las inyecciones de aire secundaria y terciaria, el caudal de inyección de la solución S se ajusta de modo que la cantidad de cloruros y sulfatos de magnesio y calcio, introducidos en la caldera mediante inyección de la solución S, represente una cantidad comprendida entre 1 y 10 kg/h. El caudal de inyección de la solución acuosa S puede estar comprendido entre 100 y 1.000 l/h dependiendo del tamaño de la instalación de combustión. En el caso en que la solución S se obtenga por dilución de la solución concentrada C, el caudal de inyección de esta solución concentrada puede estar comprendido entre 5 y 10 l/h.

**[0040]** Si razonamos en términos de proporción entre la cantidad de solución acuosa S (en particular, después de la dilución de la solución concentrada) y los combustibles quemados en la caldera, se puede prever que:

- se inyecta entre 10 l y 100 l de la solución acuosa S por tonelada de residuos incinerados en la caldera, o
- se inyecta entre 2 l y 20 l de la solución acuosa S para 1000  $\text{Nm}^3$  de gases producidos por la combustión en la caldera cuando los combustibles no son residuos.

**[0041]** En la práctica, la inyección de la solución acuosa S se realiza a través de las paredes de la caldera, en particular a través de al menos una pared lateral de la cámara de combustión de la caldera. Por lo tanto, para un tamaño "pequeño" de la caldera, por ejemplo cuando la caldera está diseñada para tratar menos de 12 toneladas de residuos por hora o para emitir menos de 60.000  $\text{Nm}^3$  por hora en su salida, la solución se inyecta a través de una sola pared lateral de la caldera; mientras que para un tamaño "mayor", por ejemplo cuando la caldera está prevista para tratar más de 12 toneladas de residuos por hora o para emitir más de 60.000  $\text{Nm}^3$  por hora en su salida, la solución se inyecta a través de dos paredes laterales opuestas entre sí.

**[0042]** La inyección de la solución acuosa S, y en consecuencia la solución concentrada si la solución S se obtiene por dilución de esta solución concentrada, puede ser continua o secuencial durante el funcionamiento de la caldera. Por lo tanto, el procedimiento según la invención se puede llevar a cabo de forma continua o secuencial durante el funcionamiento de la caldera. En el caso de una inyección secuencial, será posible llevar a cabo el procedimiento según la invención durante 1 a 5 horas acumuladas al día con o sin mantenimiento continuo de la inyección de agua, preferentemente durante 2 a 3 horas al día. Esta inyección secuencial dará lugar a la creación de una estratificación en el depósito, lo que facilitará las operaciones de limpieza.

**[0043]** El procedimiento de la presente invención puede implementarse durante el funcionamiento de la caldera, pero también durante la fase de puesta en marcha de la caldera. Esto permite ventajosamente reducir la naturaleza pegajosa de la primera ceniza y permite una acción comparable a una "vacunación" de la superficie de los intercambiadores.

**[0044]** Las técnicas existentes para la limpieza de calderas se pueden implementar además de la inyección de la solución acuosa S. Por lo tanto, es posible implementar técnicas de limpieza adicionales elegidas de entre:

- microexplosión; y/o
- inyección de vapor; y/o
- golpeo.

**[0045]** La inyección secuencial de la solución acuosa S puede programarse durante las fases de limpieza realizadas utilizando las técnicas existentes y de 30 minutos a 1 hora después de detener estas fases de limpieza con el fin de vacunar las superficies que podrían haber estado expuestas durante estas fases de limpieza.

**[0046]** El procedimiento de la presente invención, además de asegurar la limpieza de la caldera, y en particular

la superficie de sus intercambiadores, también permite limitar la velocidad de corrosión por las sales fundidas aumentando su temperatura de fusión y limitando la formación de CO y NOx debido a la inyección de agua y el enfriamiento de los gases que resultan de la vaporización de estos últimos.

5 **[0047]** Con el fin de implementar el procedimiento de limpieza descrito hasta ahora, el dispositivo de limpieza que equipa la caldera comprende:

- una fuente de la solución acuosa S tal como se describió anteriormente,
- un sistema para inyectar esta solución acuosa S dentro de la cámara de combustión C de la caldera,
- 10 - un circuito de alimentación para este sistema de inyección, que permite tanto transportar la solución desde la fuente hasta el sistema de inyección como enfriar el sistema de inyección.

**[0048]** La fuente de solución acuosa S del dispositivo de limpieza puede consistir simplemente en una cuba en la que se almacena la solución acuosa lista para usar S. Alternativamente, según una realización preferida de la invención que se muestra en la figura 1, la fuente comprende simultáneamente:

- una cuba 1 en la que se almacena una solución concentrada en cloruro y/o sulfato de magnesio disuelto y/o cloruro de calcio disuelto, tal como se mencionó anteriormente,
- 20 - una bomba dosificadora 2 que permite medir la solución concentrada contenida en la cuba 1 y que lleva esta solución concentrada de la cuba 1 al circuito de alimentación, al que se hace referencia por 5 en la figura 1, del dispositivo de limpieza,
- una cuba 3 en la que se almacena el agua destinada a permitir la dilución de la solución concentrada contenida en la cuba 1 para formar la solución acuosa S, y
- 25 - una bomba dosificadora 4 que permite medir el agua en la cuba 3 y llevar esta agua de la cuba 3 al circuito de alimentación 5, donde se mezcla con la solución concentrada traída por la bomba dosificadora 2 para formar la solución acuosa S.

**[0049]** En la práctica, el agua contenida en la cuba 3 corresponde ventajosamente a agua reciclada, por ejemplo, procedente de la instalación industrial donde está integrada la caldera: los residuos líquidos en la instalación son, por lo tanto, limitados, ya que al menos parte de ellos son reutilizados dentro de la instalación por el dispositivo de limpieza.

**[0050]** Preferentemente, las bombas dosificadoras 2 y 4 son del tipo de bomba de desplazamiento o centrífuga.

35 **[0051]** Para el sistema de inyección, al que se hace referencia por 6 en el ejemplo mostrado en la figura 1, se pueden considerar varias realizaciones, como se describe a continuación. En todos los casos, el sistema de inyección 6 es alimentado por el circuito de alimentación 5: más específicamente, el sistema de inyección 6 es alimentado, por un lado, por una línea de transporte de líquido 5a del circuito de alimentación 5, que transporta la solución acuosa S desde la fuente del dispositivo de limpieza hasta el sistema de inyección 6, y por otro lado por una línea de enfriamiento 5c del circuito de alimentación 5, que enfría el sistema de inyección 6 enviándole un fluido de enfriamiento, en particular aire. La línea de enfriamiento 5c es alimentada preferentemente por un ventilador de aire de bloqueo 8.

**[0052]** Según las consideraciones que se hacen eco de las explicaciones proporcionadas anteriormente, el sistema de inyección 6 se encuentra preferentemente en la parte inferior del horno de la cámara de combustión C mencionada anteriormente, donde se desarrolla la combustión primaria: esta disposición garantiza un tiempo de residencia sustancial en la cámara de combustión C para la solución acuosa S inyectada por el sistema de inyección 6. En la práctica, el sistema de inyección 6 está dispuesto preferentemente antes de las zonas de inyección de aire secundario B, como se muestra en la figura 1.

50 **[0053]** Según una disposición preferida, el sistema de inyección 6 incluye varios elementos de inyección distribuidos en diferentes ubicaciones de la caldera, en particular en las paredes laterales de la caldera. Por lo tanto, el sistema de inyección 6 incluye entre 1 y 6 elementos de inyección, basados en el tamaño de la caldera.

**[0054]** Además, el o los elementos del sistema de inyección 6, que son todos idénticos o diferentes, se eligen cada uno preferentemente de entre:

- o bien un dispositivo de pulverización de aire comprimido: en este caso, el circuito de alimentación 5 comprende, además de su línea de transporte de líquido 5a y su línea de enfriamiento 5c, una línea de alimentación de aire 5b, que alimenta el dispositivo para pulverizar aire comprimido para ayudar a la pulverización, estando conectada esta línea de alimentación de aire 5b a una alimentación de aire comprimido 7a, opcionalmente conectada a una red 7b de la instalación; la presión de líquido de la línea de transporte de líquido 5a está comprendida preferentemente entre 1 y 6 bares, y la presión de aire de la línea de alimentación de aire 5b está comprendida preferentemente entre 1 y 6 bares;
- 60 - o una bomba de alta presión (sin la ayuda de aire comprimido): en este caso, la presión de la línea de transporte de líquido 5a está comprendida preferentemente entre 10 y 50 bares.

**[0055]** Una realización preferida de la invención consiste en prever que el sistema de inyección 6 incluya al menos dos dispositivos de pulverización de aire comprimido, cada uno de los cuales incluye una boquilla de inyección 6a y que, en particular, se distribuyen alrededor de las paredes laterales de la cámara de combustión C.

5

**[0056]** Ventajosamente, el dispositivo que equipa la caldera según la invención también puede comprender un dispositivo de medición de temperatura P en la zona de combustión primaria. La presencia de este dispositivo permite, como se mencionó anteriormente, permitir que la inyección de agua en la cuba 3 esté sujeta a la temperatura de la zona de combustión primaria de la cámara de combustión C. El dispositivo de medición de temperatura P puede ser

10 un pirómetro infrarrojo y/o un termopar, preferentemente un pirómetro infrarrojo.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para limpiar una caldera, en el que, mientras que los humos (F) se emiten en una cámara de combustión (C) de la caldera y circulan hasta los intercambiadores de la caldera, una solución acuosa (S) de cloruro de magnesio disuelto y/o sulfato de magnesio disuelto y/o cloruro de calcio disuelto se inyecta en la cámara de combustión en forma de gotitas que, mediante vaporización del agua de la solución acuosa, a continuación descomposición térmica, se transforman en la cámara de combustión en partículas de óxido de magnesio y/o de calcio que reaccionan en la cámara de combustión mediante la mezcla con sales fundidas y óxidos fundidos, presentes en los humos, para cristalizar estas sales fundidas y vitrificar estos óxidos fundidos antes de que estas sales fundidas y/o estos óxidos fundidos entren en contacto con los intercambiadores.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución acuosa (S) se inyecta en una parte inferior de un horno de la cámara de combustión, donde se desarrolla una combustión primaria.
3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que la parte inferior del horno de la cámara de combustión (C) tiene una temperatura de al menos 1100 °C.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la solución acuosa (S) se inyecta en la cámara de combustión (C) entre una rejilla (G) de esta cámara de combustión e inyecciones de aire secundario (B).
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 4, en el que la solución acuosa (S) se inyecta en la cámara de combustión (C) de modo que las partículas de óxido de magnesio y/o de calcio que produce la solución acuosa en la misma tienen un diámetro medio menor a 10 µm, preferentemente comprendido entre 0,1 y 5 µm.
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la solución acuosa (S) es una solución de:
- MgSO<sub>4</sub>; o
  - MgCl<sub>2</sub>; o
  - MgSO<sub>4</sub> y MgCl<sub>2</sub>; o
  - CaCl<sub>2</sub>; o
  - MgCl<sub>2</sub> y CaCl<sub>2</sub>.
7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la solución acuosa (S) comprende de 6 a 600 g/l de cloruro y sulfato de magnesio y cloruro de calcio anhidros disueltos.
8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que:
- entre 10 l y 100 l de la solución acuosa (S) se inyecta en la cámara de combustión (C) por tonelada de residuos incinerados en la caldera, o
  - entre 2 l y 20 l de la solución acuosa (S) se inyecta en la cámara de combustión (C) por 1000 Nm<sup>3</sup> de gases producidos por la combustión en la caldera cuando los combustibles de la caldera no son residuos.
9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la solución acuosa (S) se inyecta en la cámara de combustión (C) utilizando un dispositivo de pulverización de aire comprimido o una bomba de alta presión.
10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que se implementa al menos una técnica de limpieza adicional, elegida de entre:
- microexplosión;
  - inyección de vapor; y
  - golpeo.
11. Una caldera equipada con un dispositivo de limpieza para limpiar dicha caldera, estando adaptado el dispositivo para implementar el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, comprendiendo el dispositivo:
- una fuente de una solución acuosa (S) de cloruro y/o sulfato de magnesio disuelto y/o cloruro de calcio disuelto,
  - un sistema de inyección (6) para inyectar la solución acuosa (S) dentro de la cámara de combustión (C) de la caldera que ha de ser limpiada, incluyendo el sistema de inyección al menos un elemento de inyección que se encuentra en la cámara de combustión, en una pared lateral de la caldera, y
  - un circuito de alimentación (5) para alimentar el sistema de inyección (6), adecuado tanto para transportar la

solución acuosa (S) desde la fuente hasta el sistema de inyección como para enfriar el sistema de inyección.

12. La caldera según la reivindicación 11, en la que el circuito de alimentación (5) comprende una línea de enfriamiento (5c) para enfriar el sistema de inyección (6), adecuada para enviar al sistema de inyección un fluido de enfriamiento, siendo alimentada la línea de enfriamiento preferentemente por un ventilador de aire de bloqueo (8).

13. La caldera según cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, en la que la fuente comprende:

- 10 - una primera cuba (1) en la que se almacena una solución concentrada en cloruro y/o sulfato de magnesio y/o cloruro de calcio,
- una primera bomba dosificadora (2) adecuada para dosificar la solución concentrada de la primera cuba y llevar esta solución concentrada de la primera cuba al circuito de alimentación (5),
- una segunda cuba (3) en la que se almacena agua, y
- 15 - una segunda bomba dosificadora (4) adecuada para dosificar el agua de la segunda cuba y llevar esta agua de la segunda cuba al circuito de alimentación, donde esta agua se mezcla con la solución concentrada llevada por la primera bomba dosificadora para formar la solución acuosa (S).

14. La caldera según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en la que el sistema de inyección (6) comprende al menos un dispositivo de pulverización de aire comprimido y en la que el circuito de alimentación (5) comprende:

- 25 - una línea de transporte de líquido (5a), que transporta la solución acuosa (S) desde la fuente hasta el al menos un dispositivo de pulverización de aire comprimido y cuya presión de líquido está comprendida preferentemente entre 1 y 6 bares, y
- una línea de alimentación de aire (5b), que alimenta aire comprimido al menos un dispositivo de pulverización comprimido para ayudar con la pulverización y cuya presión de aire está comprendida preferentemente entre 1 y 6 bares.

15. La caldera según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en la que el sistema de inyección (6) del dispositivo de limpieza está situado en la parte inferior de un horno de la cámara de combustión (C), donde se desarrolla una combustión primaria.

