



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102007901580488
Data Deposito	06/12/2007
Data Pubblicazione	06/06/2009

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
F	23	J		

Titolo

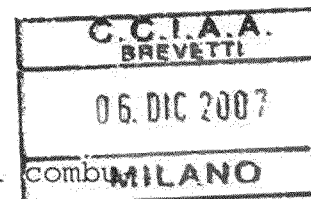
PROCESSO DI COMBUSTIONE.

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

ITEA S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Bologna, via Pollastri 6.

MI2007 A 0 0 2 2 9 2

* * * * *



La presente invenzione riguarda un procedimento di combustione che riduce sostanzialmente le polveri sottili nei fumi all'uscita del combustore, quindi con impatto sostanzialmente ridotto sull'ambiente e sugli esseri viventi, sia quando si utilizzano combustibili tradizionali, sia combustibili di basso rango, biomasse o rifiuti, e contemporaneamente permette di trasformare le ceneri basiche contenute nei combustibili, soprattutto in quelli di basso rango come biomasse e rifiuti, in composti che non sono aggressivi alle temperature di combustione nei confronti dei materiali di costruzione degli impianti di combustione e degli impianti di recupero di calore a valle del combustore.

Più in particolare, il processo dell'invenzione mostra un basso impatto sia sull'ambiente che sulla salute degli esseri umani e permette di utilizzare anche i combustibili a basso rango, come biomasse e rifiuti, anche in impianti ad alta resa di recupero termico e di trasformazione da energia termica ad energia elettrica, costruiti con materiali convenzionali (non leghe ad alto nickel - non high alloyed).

Le emissioni di polveri da impianti di combustione sono regolamentate da norme. La più stringente per le emissioni di



polveri, sebbene caratterizzate in maniera indifferenziata (peso totale), é la normativa CE 2000/76. Secondo questa norma sono fissati limiti alle polveri totali di dimensioni inferiori a 10 μm , ovvero PM 10, e limiti alla concentrazione dei metalli pesanti. Secondo questa norma le concentrazioni di metalli pesanti rilevate, ottenute per campionamento isocinetico dei fumi, vengono riferite al gas secco (deumidificato). Le concentrazioni della norma si applicano al gas di combustione secco per la combustione con aria e univocamente si ricollegano al criterio del bilancio di massa per le emissioni fissando la concentrazione dell'ossigeno nei fumi a 11% in volume. La norma precisa inoltre che, nel caso di combustione con comburente diverso dall'aria, ad esempio aria arricchita o ossigeno, si applicano coefficienti correttivi di conseguenza, secondo il criterio del bilancio di massa. Ad esempio, nel caso di combustione con ossigeno e conversione totale dell'ossigeno, il coefficiente correttivo (fattore di normalizzazione) varia con la tipologia del combustibile e può ridursi fino a valori di 0,085. Il criterio del bilancio di massa é universalmente accettato. Ad esempio la classificazione di merito BAT (Best Available Technology) per le emissioni é espressa direttamente in bilancio di massa.

Al momento, per i gas a camino non esiste ancora una norma che classifichi la pericolosità delle polveri in base alla dimensione delle particelle, e quindi non vi sono limiti di

referimento in base alle dimensioni. E' possibile che questo venga fatto in un prossimo futuro ponendo dei limiti alla massa integrale delle polveri con diametro inferiore a $2,5 \mu\text{m}$, ovvero un limite al PM 2,5. Sembra evidente l'attenzione su questo problema, considerando come si sta evolvendo la normativa sulle polveri nell'aria, ad esempio degli agglomerati urbani. Infatti é in discussione una nuova proposta di Direttiva europea che va oltre la normativa 96-62-CE, che limita solo la quantità di PM 10 a non più di $40 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$. La nuova Direttiva non toccherebbe il livello delle PM 10 ma dovrebbe introdurre un nuovo limite fissando le PM 2,5 a $20 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ nell'aria. Inoltre va ricordato che il PM 2,5 secondo EPA (National Air Quality Standard) é di $15 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ e che il valore suggerito da OMS (Organizzazione mondiale della Sanità) é ancora più basso, cioè pari a $10 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Per la valutazione in prospettiva delle tecnologie in esame verranno indicati i valori di polveri totali espressi in PM 2,5.

E' noto nell'arte che le polveri sottili sono contenute nei fumi di combustione di tutti i procedimenti noti e utilizzati industrialmente. Le polveri sottili sono formate dal particolato solido di dimensioni inferiori a 2,5 micrometri, fino a dimensioni dell'ordine di alcuni nanometri. Esse sono costituite sia da aggregati di molecole organiche, ovvero crackizzati carboniosi a vario tenore di idrogeno e di ossigeno (noti come soot oppure diesel particle), sia da aggregati di mole-

cole inorganiche, ovvero sali e/o ossidi di metalli alcalini, alcalino-terrosi e metalli pesanti, provenienti dalle ceneri incombustibili contenute nel combustibile alimentato.

Le polveri sottili di origine organica sono suddivise, in base alla forma, in cenosfere e plerosfere.

Come ben noto, le polveri sottili sono sempre presenti in qualsiasi combustione con sviluppo di un fronte di fiamma. Infatti, l'emissione della fiamma nel campo del visibile, rilevabile strumentalmente e ad occhio nudo, è l'evidenza della presenza di solidi nella fiamma, in quanto solo un solido può emettere radiazioni nel campo del visibile, fino alle massime temperature delle fiamme (3.000 K).

E' anche noto che le polveri sottili non sono eliminabili con i procedimenti industriali noti di post-trattamento dei fumi di combustione, quali la filtrazione su filtri a maniche (filtrazione ad impatto), gli elettrofiltri (migrazione in un campo elettrostatico), o gli scrubber che utilizzano soluzioni acquose a vario pH oppure soluzioni organiche. I procedimenti noti, infatti, sono efficienti nel rimuovere il particolato relativamente più grossolano (di diametro medio particellare maggiore di 2,5 micrometri), ma sono del tutto inefficaci nel rimuovere la popolazione di particolato fine, in particolare quella di dimensioni inferiori a 2,5 micrometri, più in particolare di dimensioni inferiori al micrometro, che rappresenta la frazione di particolato più pericolosa per la salute. In-



fatti particelle di queste dimensioni sono in grado di permanere negli alveoli polmonari una volta che vi siano entrate, con ciò causando malattie gravi.

Le ceneri incombustibili, sia quelle pesanti che quelle volatili con i fumi (fly ash), sono da sempre un problema tecnologico negli impianti di combustione. Di fatto hanno provocato la classificazione storica/economica dei combustibili fossili che oggi conosciamo, dal gas naturale al petrolio, al carbone.

Nell'arte sono anche noti combustori che operano con un fronte di fiamma ad alta temperatura (high temperature flame front) per provocare la fusione delle ceneri incombustibili (slag-combustor) per ridurre le fly-ash nei fumi, così da diminuire l'impatto negativo delle polveri trascinate dai fumi di combustione caldi sull'esercizio delle apparecchiature di recupero di energia. Tuttavia questi combustori hanno lo svantaggio che non eliminano le fly ash, in quanto la fusione delle ceneri che ha luogo in questi impianti non è mai quantitativa e risulta al massimo pari al 70-80% delle fly ash.

Per cercare di ridurre questo inconveniente sino ad ora sono stati utilizzati combustibili a basso contenuto di ceneri. Occorre osservare che in natura i combustibili a basso contenuto di ceneri sono molto scarsi e si stanno esaurendo. D'altra parte si fa notare che i processi di purificazione dei combustibili, come ben noto, sono molto costosi.



Si fa notare che in natura sono molti abbondanti combustibili che contengono ceneri anche in notevole quantità. In più occorre considerare che il vertiginoso aumento dei consumi mondiali di combustibili e le aumentate esigenze di contenimento dell'impatto ambientale e sulla salute ripropongono la necessità di trovare processi di combustione in cui si possano utilizzare combustibili più problematici, cioè contenenti ceneri in quantità anche molto elevate e che contemporaneamente permettano di ottenere emissioni ridotte di polveri sottili nei fumi all'uscita dei combustori.

Per quanto riguarda la corrosione dei combustori e delle apparecchiature a valle dei combustori da parte delle ceneri basiche contenute nei combustibili, si osserva quanto segue. Le ceneri basiche sono in genere costituite da ossidi e/o sali di metalli alcalini e/o alcalino terrosi e sono incluse nella classe generale delle ceneri incombustibili (ISO 1171). La porzione basica di dette ceneri, note anche come ceneri basiche, e in particolare i composti di sodio e potassio, contenuti nelle ceneri di combustibili fossili, biomasse e rifiuti, provoca la formazione nella combustione con fronte di fiamma di ossidi e sali, talvolta parzialmente fusi, e particolarmente aggressivi alle alte temperature di combustione verso i materiali che costituiscono le pareti delle camere di combustione e degli impianti di recupero energetico (termico). Dette pareti sono rivestite di refrattari costituiti generalmente

da alluminosi e/o silicoalluminosi eventualmente rinforzati con cromo e zirconio oppure di materiali metallici, come ad esempio acciai, leghe, come nel caso degli impianti di recupero energetico.

Come detto, le ceneri basiche sono in grado di corrodere i materiali refrattari, più precisamente di fondere i refrattari. Per aumentare la resistenza dei refrattari nell'arte nota é stato suggerito l'utilizzo di Al_2O_3 tabulare 99,8% riducendo il contenuto di silice a valori molto bassi, oppure l'aggiunta di ossidi di zirconio nella composizione dei refrattari. Tuttavia anche questi refrattari non consentono di risolvere il problema della corrosione delle pareti dei combustori ad opera delle ceneri basiche.

E' anche noto l'utilizzo per la fabbricazione delle pareti delle apparecchiature di recupero termico di acciai legati con cromo, di acciai legati (alloyed) con cromo e nickel, ad esempio AISI 304H, fino ad altolegati Nickel-cromo come Inconel®. Infatti quest'ultimo tipo é più resistente all'azione corrosiva delle ceneri basiche. Tuttavia questo ha lo svantaggio che i costi di costruzione dell'impianto aumentano notevolmente. Infatti é ben noto che il costo dei materiali metallici sale notevolmente all'aumentare del contenuto di nickel e di metalli speciali come ad esempio il cobalto, il manganese, il molibdeno.

Inoltre occorre osservare che alcuni dei composti che

SV

costituiscono le ceneri basiche sviluppano vapori alla temperatura a cui avviene la combustione e successivamente, quando i fumi si raffreddano, condensano solidificandosi. Questo fatto ha l'ulteriore svantaggio di provocare la corrosione delle pareti delle apparecchiature di recupero termico, e in più la formazione di agglomerati/depositi sulle superfici dei condotti e delle apparecchiature che con il tempo possono venire completamente ostruiti. Ad esempio, quando le ceneri basiche contengono sodio o potassio nella forma di sali cloruri, esse fondono a temperatura relativamente bassa ($<1.100\text{ K}$) aggredendo i materiali costruttivi, evaporano avendo pressione parziale già apprezzabile a temperatura relativamente bassa ($<1.300\text{ K}$) ricristallizzando sulle superfici delle apparecchiature tecnologiche poste a valle dei combustori. Questi depositi danneggiano irrimediabilmente le apparecchiature ed esse non sono più recuperabili.

Sono ben noti i combustibili contenenti elevate quantità di ceneri basiche, ad esempio i carboni low ranking, le frazioni pesanti e le peci di origine petrolifera, i bitumi. In ogni caso tutti i combustibili contengono comunque in quantità variabile ceneri basiche.

Per cercare di ridurre l'azione corrosiva delle ceneri basiche é stato proposto nell'arte nota di utilizzare nei reattori temperature di combustione relativamente basse, in genere comprese tra 650°C e 800°C . Il vantaggio di operare nel

SV

range di temperatura indicato é che la presenza di vapori di ceneri basiche nei fumi é alquanto ridotta, con conseguente riduzione degli svantaggi sopra riportati. Tuttavia permane lo svantaggio che in queste condizioni si producono incombusti tossici in elevate quantità, quali diossine, furani, poliaromatici, ecc.

Nell'industria, per ridurre gli inconvenienti dovuti alle ceneri basiche nei combustori si é cercato di gassificare a bassa temperatura i combustibili solidi, scisti bituminosi e/o carboniosi e le biomasse. Tuttavia questi processi hanno lo svantaggio di richiedere un impianto aggiuntivo per la gassificazione. In ogni caso le polveri basiche sono comunque presenti nei gas di sintesi ottenuti nei gassificatori e pertanto il problema é solo spostato sulle apparecchiature a valle. E' altresì noto che é possibile purificare i gas di sintesi mediante processi di purificazione a caldo (hot gas cleaning), tuttavia questo richiede processi dedicati e complessi, con costi elevati. Nel caso, invece, dei trattamenti di purificazione effettuati a temperature più basse rispetto a quelle richieste negli impianti che utilizzano i gas di sintesi, si ha lo svantaggio di una diminuzione dell'efficienza energetica.

Nell'arte nota é stato inoltre proposto di eliminare dai combustibili, solidi o liquidi, i precursori delle ceneri basiche prima della combustione. Questo non é realizzabile da un

SV

punto di vista pratico a causa del notevole numero di forme e specie che possono essere presenti nei combustibili. In ogni caso, anche ammettendo che questa eliminazione fosse possibile, sarebbero tuttavia richiesti processi di purificazione molto onerosi e con numerose unità (multi-step). In conseguenza di ciò si è affermata la consuetudine di alimentare le centrali termiche utilizzando combustibili fossili aventi un basso contenuto di metalli alcalini e/o alcalino terrosi, quindi carboni molto pregiati e alquanto costosi. La selezione ha provocato la scalatura (scaling) dei prezzi, dato che questo tipo di combustibili è disponibile in natura in quantità limitate.

Era sentita l'esigenza di avere a disposizione un processo industriale per ridurre e/o sostanzialmente eliminare l'effetto corrosivo delle ceneri basiche sulle pareti dei combustori e sulle superfici delle apparecchiature di recupero termico a valle dei combustori e contemporaneamente di ridurre l'impatto sull'ambiente e sulla salute delle polveri sottili (PM 2,5) emesse dai combustori.

E' stato trovato inaspettatamente e sorprendentemente un processo che risolve il problema tecnico sopra citato.

Costituisce un oggetto della presente invenzione un procedimento di combustione in cui a un combustore si alimentano un comburente, un combustibile e i seguenti componenti:

i) zolfo o composti contenenti zolfo (componente B)) in

52

quantità tale da avere un rapporto molare B^I/C^I di almeno 0,5, in cui

- B^I é la somma in moli tra la quantità totale di zolfo presente nel componente B) + la quantità totale di zolfo (componente B^{II}) contenuta nel combustibile,
- C^I é la somma in moli tra la quantità totale dei metalli alcalini e/o alcalino terrosi contenuti nel combustibile di alimentazione (componente C^{II}) + la quantità totale (componente C)) dei metalli alcalini e/o alcalino terrosi nella forma di sali e/o ossidi contenuti nel componente B),

ii) il componente A), sali bassofondenti e/o ossidi bassofondenti o relative miscele, aventi temperatura di fusione inferiore a 1.450 K, in quantità tale da avere un rapporto in moli $A'/(A''-A')$ di almeno 0,01,

in cui

- A' é la somma in moli tra la quantità totale di metalli della miscela di sali e/o ossidi bassofondenti o loro miscele bassofondenti presenti nel componente A) e di quella di metalli in moli di sali e/o ossidi bassofondenti o loro miscele bassofondenti eventualmente contenuti nel combustibile di alimentazione,
- A'' é la quantità totale in moli di tutti i metalli che entrano nel combustore, corrispondente alla som-



ma tra la quantità di tutti i metalli contenuti nel combustibile di alimentazione e di quelli contenuti nel componente A),

essendo

- il combustore di tipo isoterma senza fronte di fiamma (flameless).

Preferibilmente la temperatura del combustore è compresa tra 1.500 K (1.223°C) e fino a 2.100 K (1.827°C).

Nel processo secondo la presente invenzione, preferibilmente la pressione nel combustore è compresa tra valori maggiori o uguali a 101,3 kPa e fino a circa 2.000 kPa.

Il comburente del processo dell'invenzione è ossigeno. Si può utilizzare ossigeno ad alta purezza (98,5% in volume). In generale si utilizza anche ossigeno avente titolo 88-92% VSA (vacuum swing absorption) e 88-92% VPSA (vacuum pressure swing absorption). Il limite inferiore del titolo dell'ossigeno utilizzabile è di 70% in volume, essendo il complemento a 100 costituito da gas inerti e/o azoto che sono in miscela con l'ossigeno. Il comburente nel processo dell'invenzione viene utilizzato in eccesso rispetto alla quantità stechiometrica richiesta per la reazione con il combustibile. Tuttavia può anche essere utilizzato in difetto rispetto allo stechiometrico.

Nel processo dell'invenzione i tempi di residenza del combustibile nel combustore variano da 0,5 secondi fino a 30 minuti o più, preferibilmente da 2 a 10 secondi. E' possibile

utilizzare anche tempi superiori senza comunque avere una variazione sostanziale dei risultati che si ottengono con il processo della presente invenzione.

Preferibilmente i gas di combustione all'uscita del combustore vengono raffreddati ad una temperatura uguale o inferiore a 1.100 K e comunque inferiore alla temperatura di solidificazione dei vapori di ceneri fuse condensati. Questo rappresenta un vantaggio in quanto si possono utilizzare apparecchiature di recupero termico costruite con materiali convenzionali.

Come combustibili utilizzabili nel processo dell'invenzione si possono citare le biomasse, per esempio derivanti da zuccheri, farine animali, carbone, scarti industriali da neutralizzazione, frazioni altobollenti di raffineria, bitumi e scisti bituminosi, scarti di lavorazione delle sabbie bituminose, torbe, solventi esausti, peci, in genere scarti dei processi industriali e rifiuti, compresa la frazione residuale dei rifiuti urbani, opzionalmente comprendente il CDR (combustibile da rifiuti). Si possono anche utilizzare emulsioni liquide acqua-peci di origine petrolifera. Tutti questi combustibili, come già detto, contengono ceneri basiche, in genere sotto forma di ossidi e/o sali.

Come detto, il combustore utilizzato nel procedimento della presente invenzione è di tipo isoterma senza il fronte di fiamma, si opera a temperature preferibilmente superiori a

1.700 K e a una pressione preferibilmente superiore a 200 kPa, ancor più preferibilmente superiore a 600 kPa.

Preferibilmente il comburente ossigeno alimentato viene premiscelato con fumi di riciclo, essendo nella miscela gassosa risultante la quantità di fumi generalmente maggiore del 10% in volume, preferibilmente maggiore del 50% in volume. I fumi di riciclo preferibilmente contengono anche acqua nella forma di vapore. La quantità di acqua calcolata rispetto al volume totale dei fumi di riciclo è maggiore del 10% volume, preferibilmente maggiore del 20% volume, ancor più preferibilmente maggiore del 30% volume.

L'ossigeno alimentato può essere anche in miscela con vapore d'acqua, che sostituisce parzialmente o totalmente i fumi di riciclo.

Anche il combustibile di alimentazione può contenere o essere addizionato di acqua/vapore in quantità variabile, in dipendenza dal tipo di combustibile che si utilizza. La percentuale di acqua nel combustibile, espressa come per cento in peso, può anche arrivare fino a 80% e più.

I gas in uscita dal combustore vengono raffreddati miscelandoli con gas di riciclo in un miscelatore, operando in modo che la temperatura finale della miscela gassosa sia inferiore a 1.100 K. Questo permette la solidificazione delle condense dei vapori di sali e ossidi dei metalli alcalini e/o alcalino terrosi e quindi di utilizzare apparecchiature di recupero



termico costruite con materiali convenzionali. I fumi possono essere inviati ad uno scambiatore di calore nel quale si alimenta acqua per produrre vapore. I fumi che hanno ceduto calore allo scambiatore in parte vengono ricompresi per essere riciclati sia al combustore che al miscelatore in uscita del combustore, in parte equivalente al prodotto netto della combustione possono essere laminati a pressione atmosferica per operare in modo tradizionale il post-trattamento dei fumi. Preferibilmente, la parte di fumi corrispondente al prodotto gassoso netto della combustione viene fatta espandere fino a pressione atmosferica per ricavare lavoro meccanico e poi avviata ad una unità di post-trattamento dei fumi. I fumi da espandere vengono prelevati, in tal caso, in corrispondenza dell'uscita del miscelatore.

L'espansione può essere realizzata attraverso un turbospansores in quanto i fumi sono sostanzialmente privi di fly-ash.

Il combustore possiede un recipiente di raccolta delle ceneri fuse che si accumulano allo stato liquido nella parte inferiore del combustore. Le ceneri vengono poi raffreddate, ad esempio in un bagno di acqua, e trasferite allo stato solido vetrificato in separatori statici (settler).

Il combustore isoterma utilizzato nel processo dell'invenzione è descritto nella domanda di brevetto, qui incorporata integralmente per riferimento, WO 2004/094904 a nome della



Richiedente.

Se il combustibile alimentato viene immesso nel combustore isoterma in miscela con acqua e/o vapore d'acqua, il combustore opera la combustione della parte combustibile senza dare luogo alla formazione di fronte di fiamma (flameless), come descritto nella domanda di brevetto WO 2005/108867.

Per il componente i) si osserva quanto segue

In B^{II}) lo zolfo può essere presente sotto forma di zolfo elementare o di composti organici e inorganici che contengono zolfo.

Generalmente i metalli alcalini e/o alcalino terrosi sono sotto forma di sali, sali misti, ossidi o ossidi misti nel combustibile componente C^{II}.

Preferibilmente il rapporto molare B^I/C^I è di almeno 0,7, più preferibilmente di almeno 1, ancora più preferibilmente di almeno 2.

Nel caso in cui siano presenti nel combustibile di alimentazione solo metalli monovalenti nelle ceneri basiche, il rapporto B^I/C^I è preferibilmente maggiore di 0,5.

Nel caso in cui siano presenti nel combustibile di alimentazione solo metalli bivalenti nelle ceneri basiche, il rapporto B^I/C^I è di almeno 1. Non esiste un limite superiore critico, si possono utilizzare anche rapporti molari di 10 o 100.

Occorre notare tuttavia che è preferibile non utilizzare

quantità elevate di zolfo in quanto esse richiedono a valle del combustore impianti per la rimozione dello zolfo in eccesso.

L'aggiunta del componente B) al combustore può essere effettuata alimentando il componente B) separatamente dal combustibile o in miscela con esso. Tuttavia, preferibilmente, si alimenta al combustore il componente B) in miscela con il combustibile.

Il componente B), ad esempio nel caso di zolfo elementare, può essere alimentato come una dispersione acquosa contenente tensioattivi. Esempi di tensioattivi utilizzabili per formare detta dispersione sono arilalchil- o alchilarilsolfonati, polietossilati, ecc.

La quantità di componente B) alimentata preferibilmente è tale che nei fumi di combustione la pressione parziale di SO_2 che si forma è maggiore di 0,0004 bar (40 Pa) e preferibilmente fino a 0,003 bar (300 Pa).

Il componente B), ad esempio zolfo, viene praticamente dosato come SO_2 nei fumi di combustione. Il controllo di processo viene fatto preferibilmente mediante codici che richiedono un tempo caratteristico di risposta attorno ai 10 secondi. A questo scopo i fumi in uscita sono monitorati con un analizzatore multiplo di gas, tipo NDIR (Non Dispersive InfraRed)/NDUV (Non Dispersive Ultra Visible), modificato per avere un tempo di risposta T95 di soli 1,5 secondi, che moni-



tora anche il componente SO_2 .

Come componente B) al posto dello zolfo si possono utilizzare, come detto, composti sia organici che inorganici contenenti lo zolfo. Si possono utilizzare ad esempio solfiti, bisolfiti, acido solfidrico, solfati, mercaptani ecc.

Inoltre é stato trovato inaspettatamente e sorprendentemente dalla Richiedente che, anche quando si utilizzano rapporti $\text{B}^{\text{I}}/\text{C}^{\text{I}}$ molto elevati, quindi quantità di zolfo molto elevate, non si ha la corrosione delle pareti del combustore e delle pareti delle apparecchiature di recupero termico a valle del combustore.

La Richiedente ha trovato sorprendentemente e inaspettatamente che, operando nelle condizioni sopra indicate, i fumi che escono dal combustore sono sostanzialmente esenti da ceneri basiche aggressive. In particolare gli alcali residui presenti sono sotto forma dei corrispondenti sali solfati, specie non aggressive nei confronti dei materiali. E' stato trovato che le pareti sia del combustore che delle apparecchiature di recupero termico rimangono sostanzialmente integre e non vengono attaccate dalle ceneri basiche come anche dalla combinazione delle ceneri basiche con altri componenti presenti nei combustibili, come ad esempio il vanadio. Infatti é stato trovato sorprendentemente e inaspettatamente che le ceneri basiche nel processo dell'invenzione vengono trasformate in composti inerti, principalmente solfati, che non aggrediscono più



i refrattari che costituiscono le pareti dei combustori o i materiali metallici, in particolare gli acciai e le leghe metalliche che, come detto, costituiscono le pareti degli impianti a valle del combustore. La Richiedente ha trovato sorprendentemente e inaspettatamente che é possibile impiegare nelle apparecchiature a valle del combustore, ad esempio le apparecchiature di recupero termico, materiali come acciaio AISI 304H nelle posizioni di servizio, come ad esempio le parti a più alta temperatura, dove normalmente nell'arte si impiega Inconel. Quindi si ha il vantaggio di non dover usare nelle parti a più alta temperatura acciai altolegati che hanno costi elevati.

Nel processo dell'invenzione é stato trovato inaspettatamente e sorprendentemente che si ottiene la trasformazione delle ceneri basiche, che, come detto, sono aggressive verso i materiali che costituiscono le pareti del combustore e degli impianti ad esso connesso, in specie chimiche che non sono più aggressive. Come detto, nelle condizioni del processo dell'invenzione i sali e gli ossidi dei metalli alcalini e/o alcalino terrosi non sono più in grado di aggredire i materiali refrattari (materiali alluminosi e/o silico alluminosi contenenti cromo e zirconio). Inoltre i fumi non risultano aggressivi neppure verso i materiali metallici, al punto che materiali basso-legati (low alloyed) come gli acciai inossidabili AISI 304H, possono essere impiegati a valle del combustore, fino a



temperature dell'ordine di 1.000 K.

La determinazione dei metalli presenti nel combustibile sotto forma di ossidi e/o sali e/o relative miscele bassofondenti viene effettuata sulle ceneri dei combustibili, determinate ad esempio secondo il test ISO 1171 o come residuo dopo pirolisi alla temperatura di 600°C.

Come componente ii) si osserva quanto segue

Per determinare i bassofondenti si portano le ceneri a fusione fino alla temperatura di 1.450 K e si determinano i metalli della parte fusa delle ceneri, che viene recuperata.

Si possono utilizzare vari metodi per determinare la temperatura di fusione delle ceneri, ad esempio il test ASTM D 1857-87. La frazione bassofondente delle ceneri dei combustibili viene determinata utilizzando, ad esempio, un crogiolo forato nel fondo con foro avente diametro preferibilmente di 5 mm e scaldando un campione a 1.450 K e lasciandolo a questa temperatura per almeno 2 ore.

Come detto, il rapporto in moli $A'/(A''-A')$ è di almeno 0,01, preferibilmente di almeno 0,1, ancor più preferibilmente di almeno 0,2. Non esiste un limite superiore. Infatti si può usare qualsiasi quantità di bassofondenti A' , ad esempio tale da avere un rapporto in moli $A'/(A''-A')$ fino a 1.000.000, in genere fino a 100. Il limite superiore può raggiungere il valore infinito quando $(A''-A')=0$. Questo si verifica quando i metalli presenti nei combustibili di alimentazione danno tutti



composti bassofondenti alla temperatura inferiore a 1.450 K. In altre parole, non sono presenti metalli che danno composti o miscele che fondono a una temperatura superiore a quella indicata.

Nel processo della presente invenzione si può avere il caso in cui $(A''-A') \neq 0$ oppure il caso in cui $(A''-A') = 0$. E' stato trovato sorprendentemente e inaspettatamente dalla Richiedente che, anche in quest'ultimo caso, $(A''-A') = 0$, le polveri sottili (PM 2,5) nei fumi risultano drasticamente ridotte. Nelle apparecchiature a valle dei fumi é stato trovato che non si verificano depositi rilevanti di ceneri solidificate.

Come componente A) si possono utilizzare anche miscele bassofondenti aventi punto di fusione inferiore a 1.450 K, di sali bassofondenti e/o ossidi bassofondenti o loro miscele bassofondenti. Si possono utilizzare anche miscele bassofondenti di composti di detti metalli, ad esempio ottenute per reazione/miscelazione di sali altofondenti e/o ossidi altofondenti.

In questo caso, preferibilmente, si addiziona anche un sale metallico bassofondente o un ossido bassofondente, in quantità in genere maggiore del 5% in peso, in genere fino al 30% in peso. E' stato trovato, infatti, che il componente A) sotto forma di miscela deve essere una miscela bassofondente. Pertanto, anche composizioni eutetticali bassofondenti ottenibili da composti altofondenti sono utilizzabili nella presente



invenzione.

Come sali e/o ossidi bassofondenti si possono utilizzare ossidi e/o sali di sodio e/o potassio, ad esempio solfati, fosfati e cloruri; allumo silicati di metalli alcalini e alcalino terrosi, fosfati alcalini, ecc. Miscele bassofondenti con temperature di fusione inferiori a 1.450 K possono essere ottenute facilmente dall'esperto del ramo in base alle indicazioni date sopra. Si veda ad esempio "CRC Handbook of Chemistry and Physics" oppure "The American Ceramics Society, www.ceramics.org/phase".

Nel combustore si possono aggiungere altri componenti opzionali, tra cui argille, silici allumine, ecc.

L'aggiunta del componente A) al combustore può essere effettuata alimentando il componente A) separatamente dal combustibile o in miscela con esso. Preferibilmente si alimenta al combustore il componente A) in miscela con il combustibile.

Quando il componente A) é alimentato separatamente dal combustibile, può essere ad esempio nella forma di una soluzione o sospensione acquosa.

E' possibile anche alimentare i componenti A) e B) in miscela, separatamente dal combustibile.

La Richiedente ha trovato sorprendentemente e inaspettatamente che nel processo dell'invenzione, operando nelle condizioni sopra indicate, nei fumi in uscita dal combustore le polveri risultano drasticamente ridotte e, in particolare, si



ha una drastica riduzione delle dimensioni particellari relativa alle dimensioni più piccole, inferiori o uguali a $2,5 \mu\text{m}$, più specificatamente inferiori a $1 \mu\text{m}$, ancora più specificatamente inferiori a $0,4 \mu\text{m}$. Come detto, le polveri aventi dimensioni particellari superiori a $2,5 \mu\text{m}$ non rappresentano un problema in quanto sono abbattibili con i mezzi tecnologici noti nell'arte.

E' stato inaspettatamente e sorprendentemente trovato dalla Richiedente che, nelle condizioni del processo della presente invenzione, i metalli presenti nel componente A e i metalli presenti nel combustibile sono pressoché quantitativamente trattenuti allo stato liquido nel combustore e rimossi dal fondo del combustore. Infatti é stato trovato sorprendentemente e inaspettatamente che nei fumi all'uscita del combustore, cioè a valle del miscelatore-raffreddatore, le polveri totali sono presenti in concentrazioni dell'ordine di 1 mg/Nm^3 o inferiori e a camino di emissione le PM $2,5$ sono ridotte a livelli normalizzati minori di $50 \text{ microgrammi/Nm}^3$ di fumi, normalizzate secondo norma EC 2000/76.

Il controllo del processo per la determinazione delle polveri sottili (diametro particellare $< 2,5$ micrometri) è di fatto particolarmente semplice, provvedendo il pilotaggio (piloting) del processo attraverso sensori posti sui fumi in uscita dal combustore, ad esempio con un opacimetro. In particolare si può utilizzare uno strumento ELPI (Electrical Low



Pressure Impactor) che, scannerizzando in continuo il PUF (Particolato Ultra Fine), generalmente avente dimensioni $2,5-0,01 \mu\text{m}$, con cadenza 10 minuti primi, è in grado di provvedere le indicazioni necessarie per dosare i composti bassofondenti A) in entrata al reattore e mantenere il contenuto totale di PUF ampiamente al di sotto di quantità dell'ordine dei valori sopra indicati, ovvero alcuni ordini di grandezza inferiori rispetto a quanto viene riportato nell'arte nota, ad esempio nelle BAT.

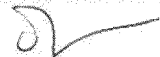
Come detto, è stato sorprendentemente e inaspettatamente trovato dalla Richiedente che il processo dell'invenzione è particolarmente efficiente nel trattenere allo stato fuso nel reattore anche metalli pesanti che ordinariamente escono con relativa abbondanza in forma di polveri sottili nei fumi emessi nell'atmosfera. Ad esempio, è ben noto nell'arte che il cadmio, sotto forma di ossido CdO , volatilizza, nelle condizioni ordinarie di combustione, e si ritrova totalmente come particolato ultrafine nei fumi e passa praticamente inalterato attraverso gli impianti di post-trattamento fumi. Si è sorprendentemente e inaspettatamente trovato che, nelle condizioni utilizzate nel processo della presente invenzione, l'ossido di cadmio è quasi completamente eliminato dai fumi.

Con il processo della presente invenzione è possibile rimuovere pressoché quantitativamente anche altri metalli pesanti, ad esempio manganese, rame, cromo, vanadio, piombo.



Il manganese e il rame si trovano, alle condizioni di combustione, rispettivamente sotto forma di Mn_2O_3 e CuO , che sono ossidi altofondenti. Con il processo della presente invenzione é possibile mantenere la concentrazione totale normalizzata di questi ossidi nelle polveri sottili PM 2,5 sotto $10 \mu g/Nm^3$, quindi in quantità largamente inferiore ai limiti della norma sopra citata e dell'arte nota, ad esempio BAT.

Il cromo si trova nelle ceneri sotto forma di cromito, o cromo III (cromo trivalente), che ha una relativa tossicità. Il cromo si trova anche sotto forma di cromato e bicromato, o cromo VI (cromo esavalente), che é altamente tossico. E' noto infatti dalla letteratura che il cromo III, in presenza di basi e di acidi, ovvero sotto forma di cromito alcalino, per riscaldamento anche a temperature relativamente modeste (700 K) e per tempi variabili da una ad alcune ore, si converte per la maggior parte a cromo VI. Le suddette condizioni di temperature e tempi si realizzano, ad esempio, nel processo di gassificazione dell'arte nota. E' noto altresì dalla letteratura che, in presenza di basi forti, i cromiti iniziano a trasformarsi in cromo VI alle alte temperature, al di sopra di 1.450 K, anche per tempi di permanenza molto brevi. Nelle fly-ash di tutti i procedimenti di combustione si trova infatti il cromo VI in quantità variabili in base al contenuto nel combustibile alimentato e al procedimento di combustione che viene utilizzato. Inoltre il cromo è molto diffuso e si trova nei



combustibili fossili e nei rifiuti.

Si è sorprendentemente trovato che, con il processo dell'invenzione, il cromo viene trattenuto in maniera pressoché quantitativa nelle ceneri fuse del combustore. Il cromo VI rilevabile nelle polveri sottili risulta inferiore al limite dei metodi di analisi normalmente utilizzati ($0,01 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ - NIOSH 7600). Il processo dell'invenzione è efficace a tal punto nell'abbattere questo metallo nei fumi di combustione che anche combustibili ad altissimo tenore di cromo, come ad esempio fanghi di conceria con un contenuto di cromo III dell'ordine di 40.000 ppm, possono essere trattati con il processo della presente invenzione per ricavare energia. I fanghi di conceria contengono cromo III nella forma di cromiti basici potenzialmente dannosi per la salute per effetto dei trattamenti di smaltimento. Si è trovato che, utilizzando il processo di combustione secondo la presente invenzione, la quantità di cromo VI nelle polveri sottili presenti nei fumi di combustione è inferiore a $0,1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$.

Il vanadio è presente nei grezzi petroliferi, in particolare è presente in concentrazioni elevate nei grezzi pesanti, nei bitumi, negli scisti e nelle sabbie bituminose, nonché nelle frazioni pesanti di scarto delle lavorazioni petrolifere. Il vanadio è un metallo pesante tossico. Alle temperature utilizzate nei processi di combustione, il vanadio è sotto forma di ossido V_2O_5 , solido altofondente. Per temperature su-

periori a 1.670 K V_2O_5 si trasforma in VO_2 vapore. V_2O_5 catalizza inoltre la conversione di SO_2 ad SO_3 . Questo composto è particolarmente aggressivo a causa delle condense di acido solforico che si depositano sulle pareti delle apparecchiature a valle dei combustori alle temperature alle quali si opera nelle sezioni di recupero termico. I vanadati che si formano nei combustori attaccano i materiali metallici, altolegati non esclusi.

Si è sorprendentemente trovato che, con il processo dell'invenzione, operando a temperature di combustione tra 1.500 K e fino a <1.670 K, è possibile ridurre significativamente la quantità di vanadio presente nei fumi. Con il processo della presente invenzione risulta quindi possibile utilizzare anche i combustibili sopra indicati, che altrimenti sarebbero utilizzabili con i combustori dell'arte nota soltanto in impianti in materiali speciali, anche se con notevoli inconvenienti. Con il processo dell'invenzione si può combinare un ciclo del tipo Joule-Bryton con il combustore ad esempio pressurizzato a 1.000 kPa, seguito da turboespansore sui gas prodotti netti, ed un ciclo Rankine sul calore recuperato dai gas caldi. In tal modo si possono raggiungere rese di trasformazione da energia termica a energia elettrica superiori al 57%.

I seguenti esempi illustrano a scopo non limitativo la presente invenzione.



ESEMPI

ESEMPIO 1

Caratterizzazione delle polveri

Il particolato contenuto nei fumi di combustione viene raccolto mediante un impattore (impactor) del tipo Andersen Mark III munito di un pre-separatore in grado di eliminare le particelle con diametro aerodinamico maggiore di $10\text{ }\mu\text{m}$ e di separare il PM₁₀, utilizzando un flusso di campionamento di 14 litri/min, e filtri nelle frazioni granulometriche con diametro aerodinamico compreso tra $10\text{-}9\text{ }\mu\text{m}$; $9\text{-}5,8\text{ }\mu\text{m}$; $5,8\text{-}4,7\text{ }\mu\text{m}$; $4,7\text{-}3,3\text{ }\mu\text{m}$; $3,3\text{-}2,1\text{ }\mu\text{m}$; $2,1\text{-}1,1\text{ }\mu\text{m}$; $1,1\text{-}0,7\text{ }\mu\text{m}$; $0,7\text{-}0,4\text{ }\mu\text{m}$.

Al termine del campionamento le frazioni di particolato sono state sottoposte ad analisi chimico-fisica mediante microscopia elettronica (SEM) a scansione ed analisi ai raggi X.

L'analisi chimica delle singole particelle è stata eseguita con un microscopio SEM Philips XL30, munito di un sistema EDX a finestra sottile (thin window) per la microanalisi mediante spettrometria a dispersione di energia, utilizzando un sistema automatico in grado di rivelare automaticamente le particelle sulla base del superamento di una soglia prefissata.

Per ciascuna delle particelle individuate sono stati determinati i parametri morfologici e la composizione misurando le intensità delle righe caratteristiche dello spettro a raggi X e convertite nelle corrispondenti concentrazioni atomiche.

Il particolato con dimensioni inferiori a $0,4\ \mu\text{m}$, quello che sfugge all'ultimo stadio dell'impattore Andersen, è stato raccolto su supporti di mica per l'analisi al microscopio a forza atomica mediante un attuatore pneumatico in grado di raccogliere, per effetto termoforetico, un numero sufficiente e statisticamente significativo di particelle. La corrente gassosa in uscita dall'impattore viene successivamente convogliata in un sistema di condensazione dell'acqua di combustione. Il materiale condensato è stato quindi sottoposto ad analisi spettroscopica per la determinazione della concentrazione del particolato nanometrico.

L'analisi dei metalli viene effettuata mediante spettroscopia plasma-induced utilizzando l'apparecchio ICP-OES della Thermo Electron Corporation.

Lo zolfo viene determinato mediante analisi chimica.

Le ceneri nei combustibili vengono determinate secondo il test ISO 1171.

La temperatura di fusione delle ceneri viene determinata secondo il test ASTM D 1857-87.

La frazione bassofondente delle ceneri dei combustibili viene determinata utilizzando un crogiolo forato nel fondo con foro avente diametro di 5 mm e scaldando un campione di ceneri a 1.450 K, poi mantenendo questa temperatura per almeno 2 ore. Nella frazione che è fuoruscita dal fondo del crogiolo si determinano il peso totale e i metalli presenti.

**ESEMPIO 2**

Un combustore da 5 MW termici viene operato secondo parametri (1.750 K e 400 kPa) che consentono il funzionamento isoterma e senza fronte di fiamma.

Il comburente utilizzato è costituito da ossigeno a titolo 92% vol.

Il combustibile alimentato, in ragione di 7,3 l/min, è costituito da olio pesante commerciale con le seguenti caratteristiche analitiche (% peso):

- contenuto di asfalteni e di materiale carbonioso 16%
- zolfo 0,9%
- ceneri 0,2%

Le ceneri, sottoposte al test di cui all'Esempio 1, non mostrano alcuna fusione a 1.450 K. La quantità di metalli totali nell'olio, determinata con ICP-OES è pari allo 0,08% peso; la parte prevalente è costituita da calcio al 18% peso, inoltre alluminio, silicio.

Al combustore si alimenta a parte una soluzione acquosa di solfato potassico al 6% peso, in ragione di 0,1 l/min.

Il rapporto molare $A'/(A''-A')$ risulta 0,3.

Il rapporto molare B^I/C^I è di circa 10.

Utilizzando l'impattore di Andersen, secondo le modalità descritte nell'Esempio 1, sul campionamento dei fumi a valle del miscelatore (ovvero del combustore), si ottengono i seguenti risultati:

- totale assenza di polveri sottili di origine organica (cenosfere e plerosfere), ovvero soot,
- presenza di polveri inorganiche, in totale inferiori a 1 mg/Nm^3 .

Dopo filtrazione fumi, la concentrazione di polveri a camino di dimensioni particellari inferiori a 2,5 micrometri risulta, a valori normalizzati, pari a $3 \text{ } \mu\text{g/Nm}^3$.

Le polveri risultano principalmente composte di potassio, con contenuti minori di calcio, alluminio, ferro e zinco.

All'ispezione visiva le pareti del combustore e delle apparecchiature di recupero termico non risultano attaccate dalle ceneri basiche.

ESEMPIO 3 Confronto

Un combustore dell'arte da 6 MW termici che funziona con fronte di fiamma e utilizza aria preriscaldata (1.300 K , pressione atmosferica) viene alimentato con l'olio pesante dell'esempio 2, in ragione di $7,3 \text{ l/min}$. Non viene aggiunto alcun bassofondente.

I fumi a camino, dopo filtro a maniche, vengono campionati e caratterizzati come da esempio 1.

La caratterizzazione delle polveri a camino mette in evidenza:

- l'abbondante formazione di particelle organiche, cenosfere e plerosfere, contenenti carbonio idrogeno ed ossigeno (soot),



- la presenza di polveri (PM 10) organiche ed inorganiche in quantità pari a 6 mg/Nm³ totali.

Inoltre, le particelle con dimensioni PM 2,5 sono in quantità di 4 mg/Nm³, ovvero gran parte delle PM 10 sopra caratterizzate.

Dal confronto dei risultati ottenuti nell'esempio 2 e nell'esempio di confronto 3 si ricava che le polveri sottili nel processo dell'invenzione sono nettamente inferiori, di circa 3 ordini di grandezza nei fumi a camino.

ESEMPIO 4

Un combustore di 5 MW termici, inserito in un impianto dimostrativo di trattamento e operato secondo parametri che consentono il funzionamento isoterma e senza fronte di fiamma (1.650 K e 500 kpa), viene alimentato con olio leggero (gasolio) alla portata di 5 l/min.

Per un test in bianco di alimentazioni ad alto contenuto di cromo si prepara un fango ottenuto per precipitazione di sale di conceria commerciale (cromito sotto forma di solfato) con calce ventilata commerciale (Ca(OH)₂).

Il fango da precipitato ha le seguenti caratteristiche analitiche su secco (% peso):

CaSO ₄	70%
Cr(OH) ₃	26%

All'analisi ICP-OES risultano presenti anche altri metalli, principalmente sodio e zinco.

Il fango al 45% di acqua viene alimentato separatamente dal gasolio in ragione di 0,5 l/min, corrispondenti ad una portata di Cr III di circa 2 kg/h.

Al fango viene aggiunto zolfo in ragione di 25 g/l, insieme a 3 g/lit di tensioattivo nonionico (polietossilato).

Al combustore vengono alimentati anche 0,3 l/h di soluzione acquosa al 9% peso di solfato di potassio, contenente in sospensione il 25% di bentonite commerciale ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-4SiO}_2$) e il 4% in peso di pirofosfato di potassio.

Il rapporto molare $\text{B}^{\text{I}}/\text{C}^{\text{I}}$ è di 1,1.

Il rapporto $\text{A}'/(\text{A}''\text{-A}')$ è di 0,13.

I fumi campionati al miscelatore (scarico combustore) contengono una quantità di polveri totali inorganiche attorno a 4 mg/Nm³. All'analisi le polveri risultano composte principalmente da Na, Ca, K, S, Fe. Il cromo III è inferiore a 0,1 mg/Nm³. Il cromo VI è assente, rilevato con il metodo NIOSH 7600.

Al camino di emissione fumi, il PM 2,5 risulta a valori normalizzati 19 µg/Nm³.

Il cromo III è inferiore a 1 µg/Nm³ e il cromo VI è assente (NIOSH 7600).

All'ispezione visiva le pareti del combustore e delle apparecchiature di recupero termico risultano sostanzialmente integre.

Le scorie vetrificate scaricate dai sedimentatori (set-

tler) vengono sottoposte a test di rilascio di organici e di metalli pesanti (leaching test). Le scorie risultano entro i limiti per la classificazione come inerti. Si veda la norma UNI EN 12457, parti da 1 a 4.

All'ispezione visiva le pareti del combustore e delle apparecchiature di recupero termico non risultano attaccate dalle ceneri basiche.

ESEMPIO 5 Confronto

Si opera il combustore nelle condizioni dell'esempio 4, salvo che viene omessa l'alimentazione di zolfo e l'alimentazione della soluzione/sospensione di solfato di potassio, bentonite e pirofosfato.

Lo ELPI rileva alla prima scansione dei fumi al miscelatore (uscita combustore) la presenza di polveri in quantità superiore a 1 g/Nm^3 .

Nella stessa posizione, all'ispezione visiva del ciclone separatore a monte dell'impattore di Andersen (vedi esempio 1), risulta un abbondante deposito polveroso di colore giallo-verde. Al test rapido colorimetrico (EPA 7196) risulta una significativa concentrazione di cromo VI.

Dal confronto tra i risultati ottenuti nell'esempio 4 e 5 Confronto, nel processo dell'invenzione la quantità di cromo III all'uscita dal combustore é molto bassa e il cromo VI risulta assente. Nell'esempio di confronto invece il cromo III é presente in notevoli quantità all'uscita del combustore, inol-



tre é presente anche cromo VI. Nel processo dell'invenzione il cromo viene invece trattenuto in maniera sostanzialmente quantitativa sotto forma di scorie vetrificate recuperate al fondo del combustore.

ESEMPIO 6

In un combustore da 5 MW termici, inserito in un impianto dimostrativo, operato secondo parametri, si veda l'esempio 2, che consentono il funzionamento isoterma e senza fronte di fiamma, viene alimentata sansa di olive, contenente ceneri basiche, sotto forma di slurry in acqua, al 62% in peso di acqua sul secco.

Vengono alimentati 1.200 kg/h di sansa base secco. La sansa ha un contenuto di ceneri totali pari al 7% sul secco. Le ceneri sono bassofondenti e hanno punto di fusione inferiore a 1.450 K.

Il componente A) é lo stesso dell'esempio 1.

Lo zolfo in polvere viene aggiunto allo slurry in acqua, in ragione di 9 kg per ogni carica batch di 3 m³, insieme a 60 g di tensioattivo nonionico (polietossilato), al serbatoio munito di agitatore che si utilizza per preparare lo slurry della sansa.

Vengono effettuate 4 campagne di 5 giorni (per un totale di 120 ore).

I fumi di combustione all'uscita dal combustore contengono SO₂ alla concentrazione di 600 ppv e acido cloridrico

SV

alla concentrazione di 65 ppv.

I fumi a camino vengono campionati e caratterizzati secondo le modalità dell'esempio 1.

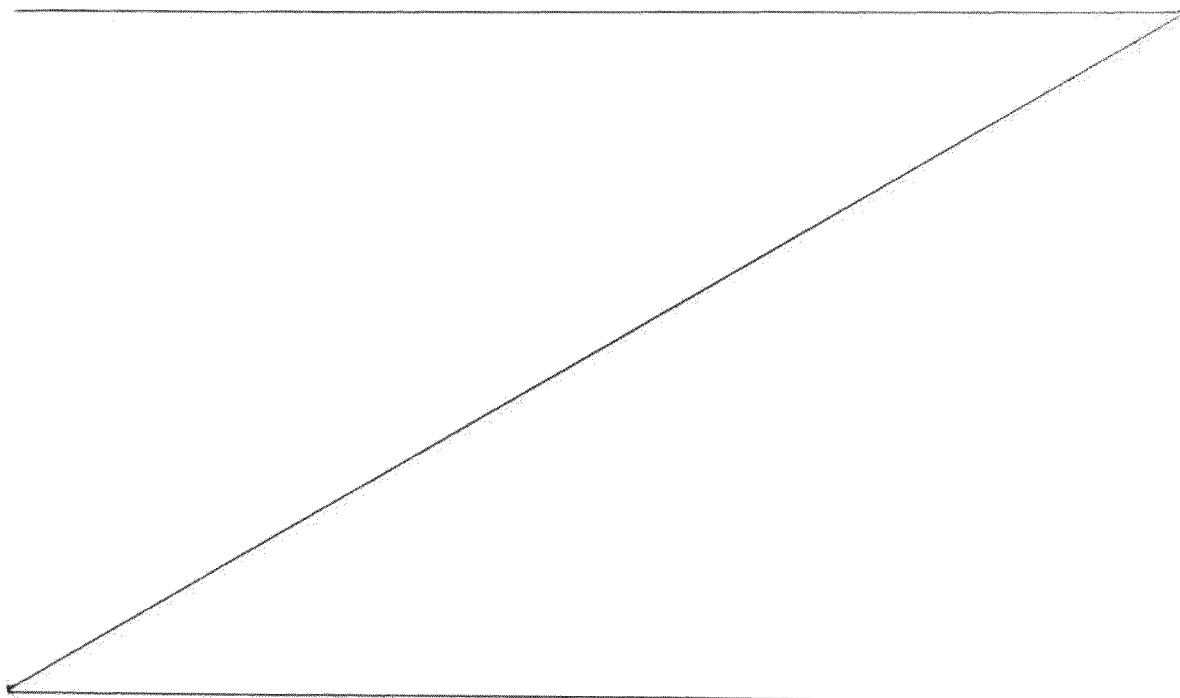
Le polveri organiche risultano assenti.

Le polveri inorganiche PM 2,5 risultano in concentrazione pari a 25 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$.

Ogni 8 ore vengono scaricati dai sedimentatori (settler) circa 700 kg di scorie vetrificate umide.

Le scorie vetrificate vengono sottoposte a test di rilascio di organici e di metalli pesanti (leaching test). Le scorie risultano entro i limiti per la classificazione come inerti. Si veda la norma UNI EN 12457, parti da 1 a 4.

All'ispezione visiva le pareti del combustore e delle apparecchiature di recupero termico non risultano attaccate dalle ceneri basiche.



RIVENDICAZIONI

1. Processo di combustione in cui a un combustore si alimentano un comburente, un combustibile e i seguenti componenti:

i) zolfo o composti contenenti zolfo (componente B)) in quantità tale da avere un rapporto molare B^I/C^I di almeno 0,5, in cui

- B^I é la somma in moli tra la quantità totale di zolfo presente nel componente B) + la quantità totale di zolfo (componente B^{II}) contenuto nel combustibile,

- C^I é la somma in moli tra la quantità totale dei metalli alcalini e/o alcalino terrosi contenuti nel combustibile di alimentazione (componente C^{II}) + la quantità totale (componente C)) dei metalli alcalini e/o alcalino terrosi nella forma di sali e/o ossidi contenuti nel componente B),

ii) il componente A), sali bassofondenti e/o ossidi bassofondenti o relative miscele, aventi temperatura di fusione inferiore a 1.450 K, in quantità tale da avere un rapporto in moli $A'/(A''-A')$ di almeno 0,01, in cui

- A' é la somma in moli dei metalli della miscela di sali e/o ossidi bassofondenti nel componente

A) e di quella dei metalli di sali e/o ossidi bassofondenti eventualmente contenuti nel combustibile di alimentazione,

- A" é la quantità in moli di tutti i metalli che entrano nel combustore, corrispondente alla somma tra la quantità di tutti i metalli contenuti nel combustibile di alimentazione e di quelli contenuti nel componente A),

essendo

- il combustore di tipo isoterma senza fronte di fiamma (flameless).
2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui nel combustore la pressione é compresa tra valori maggiori o uguali a 101,3 kPa e fino a circa 2.000 kPa e la temperatura é compresa tra 1.500 K e fino a 2.100 K.
 3. Processo secondo le rivendicazioni 1-2, in cui il comburente è ossigeno e viene utilizzato in eccesso rispetto al combustibile.
 4. Processo secondo le rivendicazioni 1-3, in cui i gas di combustione all'uscita del combustore vengono raffreddati a una temperatura uguale o inferiore a 1.100 K.
 5. Processo secondo le rivendicazioni 1-4, in cui i tempi di residenza del combustibile nel combustore variano da 0,5 secondi fino a 30 minuti.
 6. Processo secondo le rivendicazioni 1-5, in cui il combu-

rente viene premiscelato con fumi di riciclo, essendo nella miscela gassosa risultante la quantità di fumi maggiore del 10% in volume.

7. Processo secondo le rivendicazioni 1-6, in cui i fumi di riciclo contengono acqua nella forma di vapore, la quantità di acqua, calcolata rispetto al volume totale dei fumi di riciclo, essendo maggiore del 10% volume.
8. Processo secondo la rivendicazione 7, in cui il combustibile di alimentazione contiene o viene addizionato di acqua in quantità, espressa come per cento in peso, fino a 80%.
9. Processo secondo le rivendicazioni 1-8, in cui il rapporto molare B^I/C^I è di almeno 0,7, preferibilmente di 1, ancora più preferibilmente di 2.
10. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-9, in cui l'aggiunta del componente B) al combustore viene effettuata alimentando il componente B) separatamente dal combustibile o in miscela con esso.
11. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-10, in cui, quando il componente B) è zolfo, viene alimentato come una dispersione acquosa contenente tensioattivi.
12. Processo secondo le rivendicazioni 1-11, in cui la quantità di componente B) alimentata è tale che nei fumi di combustione la pressione parziale di SO_2 è maggiore di 40 bar.

13. Processo secondo le rivendicazioni 1-12, in cui il rapporto in peso $A'/(A''-A')$ é di almeno 0,01, preferibilmente di almeno 0,1, più preferibilmente di 0,2, ancora più preferibilmente di 100, fino a 1.000.000.
14. Processo secondo le rivendicazioni 1-13, in cui l'aggiunta del componente A) al combustore viene effettuata alimentando il componente A) separatamente dal combustibile o in miscela con esso.
15. Processo secondo la rivendicazione 14, in cui il componente A) é alimentato separatamente dal combustibile nella forma di una soluzione o sospensione acquosa.
16. Processo secondo le rivendicazioni 1-13, in cui al combustore vengono alimentati i componenti A) e B) in miscela, separatamente dal combustibile.
17. Fumi ottenibili secondo il procedimento delle rivendicazioni 1-16.

Milano, - 6 DIC. 2007

p. Itea S.p.A.

SAMA PATENTS

Daniele Sama

