



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101990900153375
Data Deposito	30/11/1990
Data Pubblicazione	30/05/1992

Priorità	498952
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	D		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE IN SITU DI UN AEROSOL A BASE DI OSSIDO ASSORBENTE UTILIZZATO PER LA RIMOZIONE DI EFFLUENTI DA UN FLUSSO GASSOSO DI COMBUSTIONE

Descrizione a corredo di una domanda di brevetto per
invenzione dal titolo: PROCEDIMENTO PER LA
PRODUZIONE IN SITU DI UN AEROSOL A BASE DI OSSIDO
ASSORBENTE UTILIZZATO PER LA RIMOZIONE DI EFFLUENTI
DA UN FLUSSO GASSOSO DI COMBUSTIONE

A nome: INTEVEP, S.A.

di nazionalità: venezuelana

con sede in Apartado 76343, CARACAS 1070A (VENEZUELA)

Inventore designato Domingo Rodriguez and Jose Carrazza

Depositata il 30 Novembre 1990

N.

67948 A-90

RIASSUNTO

Un procedimento per la produzione in situ
di un aerosol a base di ossido assorbente un
effluente durante la combustione di un combustibile
idrocarburico, in cui gli effluenti
vengono rimossi dal risultante flusso gassoso
idrocarburico, comprendente la miscelazione di una
soluzione acquosa dell'assorbente con il
combustibile, la polverizzazione e la combustione
della miscela in condizioni controllate in modo da
originare l'aerosol a base di ossido assorbente
l'effluente.

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un
procedimento per la produzione in situ di un

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

aerosol a base di ossido assorbente utilizzato per la rimozione di effluenti da un flusso gassoso di combustione e, piu' in particolare, un procedimento per la produzione di un assorbente a base di ossido di metallo che assorba zolfo ed altri effluenti da un flusso di combustione di combustibile idrocarburico.

I flussi gassosi di combustione danno origine a diversi tipi di effluenti dannosi che vengono scaricati nell'ambiente producendo inquinamento atmosferico. Gli effluenti dannosi comprendono, ad esempio, lo zolfo, l'azoto, il fluoro ed una moltitudine di altri effluenti indesiderabili. Particolarmente dannosi per l'ambiente risultano essere gli effluenti indesiderabili derivanti dalla combustione di combustibili fossili idrocarburici. Molti accorgimenti sono stati proposti fino ad ora per la rimozione degli effluenti dai flussi di combustione. Nel caso dello zolfo, dell'azoto e di effluenti similari, e' pratica comune lavare i flussi gassosi. Inoltre si e' comunemente utilizzata l'iniezione di calcare nella camera di combustione. Nessuno di questi procedimenti ha dimostrato, dal punto di vista dei costi, di avere l'effetto desiderato.

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

Naturalmente, sarebbe molto auspicabile poter disporre di un meccanismo per rimuovere, in modo economico, gli effluenti derivanti da flussi industriali di combustione.

Scopo principale della presente invenzione e' quindi quello di fornire un procedimento per la rimozione di effluenti dannosi per l'ambiente dai flussi gassosi.

Scopo particolare della presente invenzione e' quello di fornire un procedimento per la produzione di un materiale assorbente adatto alla rimozione di effluenti da un flusso gassoso di combustione.

Altro scopo della presente invenzione e' quello di fornire un procedimento efficace ed economico per la produzione in situ di un aerosol a base di ossido assorbente per la rimozione di effluenti da un flusso gassoso di combustione.

Inoltre, altro scopo della presente invenzione e' quello di fornire un procedimento per la produzione di un flusso di ossido assorbente utile per la rimozione dello zolfo e di altri effluenti da un flusso gassoso di combustione di combustibile idrocarburico.

Qui di seguito verranno elencati ulteriori

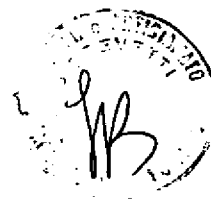
ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

scopi e vantaggi della presente invenzione.

Gli scopi ed i vantaggi come detto precedentemente vengono prontamente raggiunti grazie alla presente invenzione.

Detta invenzione riguarda un procedimento per la produzione di un aerosol a base di ossido assorbente usato per la rimozione di effluenti da un flusso gassoso di combustione. Particolare caratteristica della presente invenzione e' la produzione di un aerosol a base di ossido di metallo assorbente lo zolfo per la rimozione dello zolfo da un flusso gassoso di combustione di combustibile idrocarburico. Il procedimento della presente invenzione comprende la formazione in situ di un aerosol assorbente un effluente sotto forma di particelle ultrafini di ossido assorbente, aventi preferibilmente un diametro medio di dimensione submicron, durante la combustione di un combustibile fossile idrocarburico e la messa in contatto del flusso gassoso di combustione contenente gli effluenti con l'aerosol in modo tale che le particelle di ossido assorbente assorbano tali effluenti dal flusso gassoso. In un procedimento preferenziale relativo alla presente invenzione, un combustibile idrocarburico viene mescolato con una

C.B. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.



soluzione acquosa che consiste essenzialmente in un composto disciolto dell'assorbente l'effluente in modo da formare una miscela di combustibile. Detta miscela viene polverizzata in condizioni controllate ed alimentata in una zona di combustione in presenza di un ossidante. In alternativa, il combustibile idrocarburico e la soluzione acquosa del composto dell'assorbente l'effluente possono essere alimentati separatamente nella zona di combustione ed essere quindi qui miscelati; e', tuttavia, preferibile miscelare prima di alimentare. La miscela di combustibile e l'ossidante vengono combusti nella zona di combustione in condizioni di temperatura controllata T_1 in modo da ottenere un aerosol dell'assorbente sotto forma di particelle ultrafini di ossido assorbente nel flusso gassoso di combustione, aventi preferibilmente un diametro medio di dimensione submicron. Il flusso gassoso di combustione viene quindi raffreddato a temperatura T_2 , ove T_2 e' minore di T_1 , onde permettere alle particelle di ossido assorbente di assorbire gli effluenti dal flusso di combustione. Secondo varie ipotesi realizzative della presente invenzione, l'ossidante puo' essere immesso al piano di fiamma oppure una parte dell'ossidante puo' essere

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

introdotta gradualmente nel flusso gassoso di combustione a valle della zona di combustione migliorando in tal modo l'assorbimento dell'effluente. Secondo il procedimento della presente invenzione, vengono controllate sia la temperatura della fiamma di combustione, l'immissione di ossidante che le condizioni di polverizzazione in modo da assicurare la produzione di particelle submicron di ossido assorbente.

La Fig. 1 illustra schematicamente il procedimento della presente invenzione che utilizza un sale di Ca quale composto idrosolubile dell'assorbente l'effluente per la produzione in situ dell'aerosol a base di ossido assorbente l'effluente.

La Fig. 2 e' un grafico che illustra l'effetto della dimensione delle particelle di ossido assorbente sulla captazione dello zolfo.

La Fig. 3 e' un grafico che illustra l'effetto della polverizzazione sulla dimensione delle particelle di ossido assorbente e l'utilizzazione dell'assorbente.

La Fig. 4 presenta un altro grafico che mostra l'effetto della polverizzazione sull'utilizzazione dell'assorbente e proporzionalmente l'assorbimento

di effluente.

La Fig. 5 presenta un grafico che mostra l'effetto dell'immissione graduale di ossidante sull'utilizzazione dell'assorbente.

La presente invenzione riguarda un procedimento per la rimozione di effluenti da un flusso gassoso di combustione e, piu' in particolare, un procedimento per la produzione in situ di un aerosol a base di ossido assorbente durante la combustione di un idrocarburo, in cui gli effluenti vengono rimossi dal flusso gassoso idrocarburico di combustione che ne risulta.

Il meccanismo del procedimento relativo alla presente invenzione viene esaminato in dettaglio facendo riferimento alla Fig. 1. Una soluzione acquosa di un composto disciolto atto ad assorbire l'effluente viene mescolata con un combustibile fossile idrocarburico per formare una miscela di combustibile che puo' essere combusta. La quantita' di assorbente nella soluzione acquosa ed il volume della stessa che vengono mescolati al combustibile fossile dipendono dal tipo e dalla quantita' di materiale contenente effluente presente nel combustibile. Ad esempio, nel caso dello zolfo, il rapporto molare assorbente : zolfo

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

nella miscela di combustibile puo' raggiungere 2,5 , meglio se tra 0,6 e 1,2 circa secondo il particolare tipo di assorbente usato. Nel caso dell'azoto, il rapporto sara' sostanzialmente uguale a quello dello zolfo di cui sopra. Secondo la presente invenzione, il composto atto ad assorbire l'effluente e' sotto forma di un sale metallico scelto nel gruppo degli alcalini, alcalino-terrosi o altri sali metallici, ove i metalli abbiano la stessa o maggiore valenza dei metalli alcalino-terrosi. I metalli da preferire sono Ca e Mg, Ca e' l'ideale. I composti di sale metallico di calcio particolarmente adatti sono CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$, $\text{Ca}(\text{CHOO})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO e miscele degli stessi. Possono essere impiegati analoghi composti di magnesio. Per migliorare le prestazioni del procedimento, si possono aggiungere all'acqua dei composti per aumentare la solubilita' dei sali metallici, quali saccarosio, glicerina, alcoli e simili. Nel caso di composti di sali metallici insolubili in acqua quali: $\text{CO}(\text{OH})_2$ e CaO , e' necessario l'impiego di composti che aumentino la solubilita' onde dissolvere i sali per formare la soluzione acquosa. Il composto che

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.P.A.



aumenta la solubilita' viene impiegato in quantita' tale da ridurre tutti i sali metallici in soluzione acquosa.

La miscela di combustibile sopra descritta viene alimentata ad un ugello ove il combustibile viene polverizzato in condizioni controllate con o senza un gas polverizzante, meglio se con un gas polverizzante. I gas polverizzanti piu' adatti comprendono aria, vapore, N_2 , O_2 , Ar, He; sono da preferirsi aria, vapore e N_2 . Come verra' dimostrato negli esempi che seguiranno, la polverizzazione tende ad avere un forte effetto sulla dimensione delle particelle del risultante ossido assorbente prodotto e, infine, sul grado di assorbenza dell'effluente. Durante la polverizzazione del combustibile, la miscela di combustibile viene trasformata in goccioline. Regolando le condizioni di polverizzazione, si regola la dimensione delle goccioline la quale, come e' stato appurato, regola la dimensione delle particelle di ossido assorbente prodotto nella fase finale con il procedimento relativo alla presente invenzione. E' preferibile, come detto sopra, polverizzare la miscela di combustibile con un gas polverizzante. Il rapporto di massa gas : miscela di

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

combustibile dovrebbe essere maggiore o pari a 0,05, preferibilmente maggiore di o pari a 0,10, l'ideale sarebbe tra 0,15 e 3,00 circa per ottenere la dimensione desiderata delle particelle di ossido assorbente, secondo quanto dimostrato qui di seguito per mezzo di esempi e lavoro sperimentale.

La miscela di combustibile polverizzata viene quindi combusta in una zona di combustione in presenza di un ossidante in condizioni controllate. Durante la combustione, si crede che dopo l'evaporazione dell'acqua si formino piccoli cristalli solidi di assorbente. Essi si decompongono poi alla temperatura T_1 della fiamma di combustione dando origine nel flusso gassoso di combustione a particelle ultrafini di ossido assorbente. La temperatura di combustione T_1 , ossia la temperatura adiabatica della fiamma, può essere regolata in modo da raggiungere la combustione desiderata del combustibile e la formazione dell'assorbente. Una tendenza all'effetto di coalescenza si verifica a temperature di fiamma elevate, il che ha un effetto sfavorevole sulla dimensione delle particelle di ossido assorbente. Allo stesso tempo, la temperatura deve

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

però essere sufficientemente alta per ottenere una sufficiente utilizzazione di combustibile e la generazione dell'assorbente. La temperatura di combustione T_1 dovrà essere tra 1400°K e 2450°K , preferibilmente tra 1900°K e 2200°K , per mettere in atto, in modo efficace, il procedimento relativo alla presente invenzione.

Per ottenere una combustione efficace, l'ossidante deve essere presente in quantità almeno uguale alla quantità stechiometrica dell'olio pesante e preferibilmente in quantità maggiore di quella stechiometrica fino a 1,1 volta la quantità stechiometrica. È stato appurato che il procedimento relativo alla presente invenzione può essere migliorato alimentando l'ossidante in modo graduale, cioè una parte nella zona di combustione, ossia la fiamma, ed una parte a valle della zona di combustione con temperatura desiderata. L'ossidante viene alimentato nella zona di combustione ed a valle di questa con una percentuale rispetto all'ossido totale impiegato che va da circa il 60% al 95% e dal 5% al 40%, preferibilmente dall'80% al 90% e dal 10% al 20%. L'ossidante introdotto a valle della zona di combustione dovrebbe essere introdotto ad una

ING. BARZANO & ZAVARDO
MILANO S.p.A.

temperatura tra circa 1400°K e 2000°K, preferibilmente da 1400°K a 1600°K al fine di ottenere i migliori risultati per quanto concerne la combustione completa del combustibile e la formazione dell'assorbente per ottenere le particelle di ossido assorbente desiderate.

L'aerosol risultante dalla combustione della miscela di combustibile polverizzata, cioè le particelle di ossido assorbente trasportate nel flusso gassoso idrocarburico di combustione, è caratterizzato da una particella ultrafine di ossido assorbente avente preferibilmente un diametro medio submicron, l'ideale è minore di o uguale a 0,5 μm . Il flusso di combustione viene raffreddato in modo regolato attraverso l'escursione della temperatura T_2 desiderata per permettere alle particelle di ossido assorbente di reagire all'assorbente e di assorbire l'effluente dal flusso di combustione. L'escursione della temperatura T_2 è tra 1350°K e 700°K, preferibilmente tra 1350°K e 1000°K. Il flusso gassoso di combustione dovrebbe rimanere entro l'escursione della temperatura T_2 per un lasso di tempo superiore a 0,10 secondi, preferibilmente superiore a 0,50 secondi, per assicurare un'efficace utilizzazione

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

dell'assorbente e captazione dell'effluente.
 E' preferibile che l'utilizzazione
 dell'assorbente sia maggiore o uguale a circa il
 35%, l'ideale sarebbe il 50%. L'utilizzazione
 dell'assorbente viene definita come segue:

$$\% \text{ assorb.} \quad ([\text{effl.}] \text{ base} - [\text{effluente}] \text{ ass.})$$

$$\text{utilizz.} = 100 \times \left(\frac{([\text{effluente}] \text{ base})}{([\text{effluente}] \text{ base})} \right)$$

$$\frac{1}{\alpha} \quad \left(\frac{(\text{mole assorbente})}{(\text{mole effluente})} \right)$$

ove α e' il coefficiente stechiometrico nella
 reazione chimica dell'assorbente e dell'effluente e
 $[\text{effluente}] \text{ base}$ e' la concentrazione di effluente
 nei gas secchi di emissione in assenza
 di un assorbente.

Gli esempi qui di seguito riportati illustrano
 le caratteristiche specifiche del procedimento
 relativo alla presente invenzione ma non devono in
 alcun modo intendersi come limitativi.

ESEMPIO I

Per dimostrare e quantificare l'esistenza di
 effluenti indesiderati, cioe' zolfo, in un flusso
 di combustione di combustibile idrocarburico, e'
 stato combusto in una camera di combustione
 dell'olio pesante N. 6 avente un contenuto di
 zolfo pari al 2% del peso ed un potere calorifico di

17.000 BTU/lb. L'olio pesante e' stato alimentato nella camera di combustione per mezzo di un ugello reperibile in commercio ed e' stato polverizzato con N_2 (azoto) in un rapporto di massa N_2 : olio pesante N. 6 di 1,0. Il combustibile e' stato combusto con aria ad un ritmo di alimentazione di 56.000 BTU/ora fino a completa combustione. E' stata quindi misurata la concentrazione di SO_2 nei gas secchi di emissione. Con gas secchi di emissione si intendono tutti i gas prodotti durante il processo di combustione, ad eccezione dell' H_2O , con percentuale di ossigeno uguale a zero. E' stata trovata una concentrazione di 2000 ppm.

Il procedimento sopra descritto e' stato ripetuto con l'olio pesante N. 6 mescolato ad acqua per dimostrare quale effetto una miscela acquosa di idrocarburo abbia sulle emissioni di SO_2 . L'86% del peso era costituito da olio pesante, la rimanenza da acqua. Con l'ausilio di un agitatore in linea, l'acqua e l'olio pesante sono stati mescolati ed alimentati nella camera di combustione, polverizzati con N_2 nello stesso modo descritto in precedenza e combusti con aria ad un ritmo di alimentazione di 56.000 BTU/ora. La

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

concentrazione di SO_2 nei gas secchi di emissione e' stata nuovamente di 2000 ppm dimostrando quindi che l'aggiunta di acqua all'olio pesante prima della combustione, di per se stessa, non ha avuto alcun effetto sulla concentrazione di emissioni di SO_2 nei gas di combustione.

ESEMPIO II

E' stato effettuato un altro esempio per dimostrare l'efficacia del procedimento relativo all'iniezione per quanto concerne la rimozione di effluenti da un flusso gassoso di combustione di combustibile idrocarburico. L'esperimento e' simile a quelli effettuati e descritti qui sopra nell'Esempio I ad eccezione del fatto che l'olio pesante N. 6 e' stato mescolato con il 34% di peso di soluzione acquosa di $CaCl_2$ in modo da produrre una miscela comprendente il 77% di peso di olio pesante N. 6. Il rapporto molare $Ca : S$ era pari a 1,0. Tale miscela di combustibile e' stata polverizzata e combusta nello stesso modo descritto sopra con riferimento all'Esempio I.

E' stata misurata la concentrazione di SO_2 nei gas secchi di emissione, la quale e' risultata di 960 ppm, il che rappresenta una riduzione del 52% delle emissioni di SO_2 rispetto all'Esempio I.

Sulla base dell'analisi elementare, i solidi prodotti nel corso di questo esperimento presentavano un rapporto molare zolfo : calcio di 0,52. Questo esperimento dimostra che l'aggiunta della soluzione acquosa di CaCl_2 prima della combustione ha portato ad una riduzione superiore al 35% della concentrazione di SO_2 nei gas secchi di emissione, cioè una riduzione del 52% di SO_2 , che può essere associata alla reazione con S di una percentuale superiore al 35% del Ca iniettato, il che significa un'utilizzazione di calcio superiore al 35%. Questo è desumibile dall'equazione riportata più avanti nell'Esempio IV.

ESEMPIO III

L'esperimento dell'esempio II è stato ripetuto con una miscela di combustibile polverizzata con N_2 con un rapporto di massa N_2 : miscela di combustibile di 2,5, quindi 2,5 volte maggiore del rapporto di massa dell'Esempio II per dimostrare l'effetto che la polverizzazione della miscela di combustibile ha sulle emissioni di effluente. La miscela è stata combusta in aria ad un ritmo di alimentazione di 56.000 BTU/ora come per l'Esempio II.

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

La concentrazione di SO_2 nei gas secchi di emissione è stata misurata ed è risultata essere 300 ppm. Questo valore rappresenta una riduzione dell'85% delle emissioni di SO_2 rispetto all'esperimento 2 dell'Esempio I in cui non è stato disciolto alcun sale di Ca nell'acqua. Questo valore rappresenta anche un'ulteriore riduzione delle emissioni di SO_2 rispetto all'Esempio II in cui è stata impiegata la stessa quantità di calcio ma in cui la miscela di combustibile è stata polverizzata con un rapporto di massa N_2 : olio pesante minore.

Le micrografie a elettroscansione dei solidi raccolti negli esempi II e III mostrano che, nel secondo caso, quando il rapporto fluido vaporizzante : combustibile è più alto e le emissioni di SO_2 sono più basse, la concentrazione di particelle submicron di assorbente prodotta è molto maggiore di quella del primo caso. Nel primo caso, una frazione considerevole di particelle di assorbente (fra il 30% ed il 50%) presenta un diametro medio superiore a $5 \mu m$ mentre nel secondo caso la maggiore parte di esse (più dell'80%) ha una dimensione submicron. Questo dimostra che una buona

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

polverizzazione aumenta la densita' delle piccole particelle che, si pensa, incida sulla rimozione delle emissioni di effluente, come detto sopra. L'aumento della densita' delle piccole particelle aumenta l'area della superficie dell'assorbente, e di conseguenza, la capacita' di assorbire gli effluenti.

ESEMPIO IV

Un ulteriore esperimento e' stato eseguito impiegando una soluzione acquosa pari al 27,2% di peso di acetato di calcio aggiunto all'olio pesante N. 6 dell'esperimento precedente, in modo che l'olio pesante costituisse l'83% di peso della miscela di combustibile ed il rapporto molare calcio : zolfo fosse pari a 0,56. La miscela e' stata combusta con aria nel medesimo impianto dell'Esempio I. La miscela e' stata polverizzata con N_2 , con un rapporto di massa N_2 : combustibile di 2,3. La concentrazione di SO_2 nei gas secchi di emissione e' stata misurata ed e' risultata essere 1502 ppm, il che corrisponde alla percentuale di utilizzazione di calcio pari al 44,5%, come risulta dalla seguente equazione:

ING. BARZANO & ZANARDO
LILIANO S.p.A.

$$a\% \text{ Ca util} = 100 \times \frac{([\text{SO}_2] \text{ base} - [\text{SO}_2] \text{ assorb})}{([\text{SO}_2] \text{ base})} \times \frac{1 \text{ (mole Ca)}}{\alpha \text{ (mole S)}}$$

ove $\alpha = 1$, $\frac{\text{mole Ca}}{\text{mole S}}$ e' il rapporto molare calcio:

zolfo, che in questo caso e' pari a 0,56, $[\text{SO}_2]$ base rappresenta la concentrazione di SO_2 nei gas secchi di emissione in assenza di sale di Ca disciolto in acqua, pari a 2000 ppm, come indicato nell'esperimento 2 dell'Esempio I, e $[\text{SO}_2]$ assorbente rappresenta la concentrazione di SO_2 nei gas secchi di emissione quando un sale di Ca disciolto in acqua viene iniettato con il combustibile che, nel caso specifico di questo esempio, e' pari a 1502 ppm.

Una micrografia a elettroscansione dei solidi prodotti indica che la maggior parte delle particelle di assorbente prodotte erano cristalli cubici di dimensione submicron. Dalla ripartizione delle dimensioni delle particelle di solidi risulta che il diametro medio del volume delle particelle si trova tra 0,3 e 0,4 μm .

Questo esempio ribadisce ancora una volta l'efficacia del procedimento relativo alla presente

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

invenzione.

ESEMPIO V

Un altro esperimento è stato eseguito con l'impiego di un impasto liquido di carbone ed acqua quale combustibile idrocarburico. Tale impasto è stato combusto in una camera di combustione in condizioni simili a quelle descritte nell'esperimento 1 dell'Esempio I e la concentrazione di SO_2 nei gas secchi di emissione è risultata di 2000 ppm.

In un esperimento similare, una soluzione acquosa, contenente una concentrazione di acetato di calcio per il 27,2% del peso, è stata mescolata con l'impasto liquido di carbone ed acqua con l'ausilio di un agitatore in linea come descritto nei precedenti esempi. La quantità di soluzione di acetato di calcio aggiunta è stata tale per cui il rapporto molare di calcio nella soluzione e di zolfo nell'impasto liquido di carbone ed acqua era pari a 1,0. La miscela è stata incendiata nelle stesse condizioni come descritto sopra nell'Esempio I e la concentrazione di SO_2 nei gas secchi è stata di 800 ppm che, secondo l'equazione dell'esempio precedente, rappresenta un'utilizzazione di calcio del 60%.

ING. BARZANO & ZANARDI
MILANO S.p.A.

Come nell'esempio precedente, una micrografia a elettroscansione dei solidi prodotti ha indicato che la maggior parte delle particelle dell'assorbente prodotte erano cristalli di dimensione submicron.

Questo esempio dimostra che il procedimento relativo all'invenzione e' egualmente efficace per quanto concerne la rimozione di effluenti di zolfo dai gas di combustione derivanti dalla combustione di idrocarburi sia solidi che liquidi.

ESEMPIO VI

Un paio di altri esperimenti sono stati eseguiti per dimostrare l'effetto dell'impiego di ossidante sulla rimozione di effluenti. In entrambi gli esperimenti e' stata preparata una miscela di combustibile di olio pesante N. 6 ed acetato di calcio per il 27,2% del peso in modo che il rapporto molare Ca : S fosse di 1,0. Le condizioni di combustione sono state identiche a quelle sopra descritte ad eccezione del fatto che nell'esperimento 1 tutto l'ossidante, in questo caso l'aria, e' stato iniettato con la miscela di combustibile e la soluzione di Ca in cima alla camera di combustione mentre nell'esperimento 2, il 75% dell'aria e' stato iniettato con la miscela

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

precedentemente citata ed il rimanente 25% e' stato iniettato a valle della camera di combustione ad una temperatura di 1530°K.

Nell'esperimento 1, e' stata ottenuta un'utilizzazione di Ca del 30% che, secondo l'equazione dell'esempio precedente, corrisponde ad una riduzione del 30% delle emissioni di SO₂.
Nell'esperimento 2, e' stata ottenuta un'utilizzazione di Ca del 60% corrispondente ad una riduzione del 60% delle emissioni di SO₂.

Questo esempio mostra chiaramente come, con un'adeguata iniezione di ossidante nella camera di combustione, sia possibile accrescere notevolmente, in un procedimento a due stadi, le capacita' del sale di Ca di ridurre le emissioni di SO₂ durante il processo di combustione.

ESEMPIO VII

In un ulteriore esperimento lo stesso tipo di olio pesante N. 6 utilizzato nell'Esempio I, e' stato mescolato con un impasto liquido di Ca(OH)₂; l'olio pesante costituiva l'81% del peso della miscela, il Ca(OH)₂ il 6% e la rimanenza era acqua. Il rapporto molare Ca(OH)₂ : zolfo nell'olio pesante della miscela era pari a 1,0 ed il rapporto in peso olio pesante : acqua era uguale a quello

della miscela utilizzata nell'esperimento 2 dell'Esempio I. Detta miscela e' stata preparata e combusta nelle stesse condizioni descritte nell'Esempio I e la concentrazione di SO_2 nei gas secchi di emissione e' stata pari a 1680 ppm. Poiche' la combustione di tale miscela senza l'aggiunta di $Ca(OH)_2$ genera una concentrazione di SO_2 di 2000 ppm, la percentuale di calcio in questo esperimento e' pari al 16%, secondo la formula dell'Esempio IV precedentemente esposto.

Nel corso di un esperimento similare, del saccarosio e' stato aggiunto all'impasto liquido di $Ca(OH)_2$ prima di mescolarlo all'olio pesante. Il saccarosio permette al $Ca(OH)_2$ di dissolversi in acqua ed in questo caso il saccarosio e' stato utilizzato in quantita' tale da assicurare che tutto il $Ca(OH)_2$ fosse dissolto formando una soluzione omogenea di $Ca(OH)_2$ e saccarosio in acqua. Detta soluzione e' stata mescolata con l'olio pesante N. 6 in proporzioni tali che il rapporto molare calcio : zolfo fosse pari a 1,0 ed il rapporto in peso olio pesante : acqua fosse uguale a quello dell'esperimento precedente. Tale miscela e' stata combusta nelle stesse condizioni dell'esperimento precedente e la concentrazione di

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.P.A.

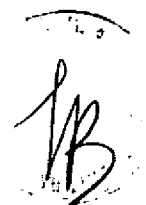
SO₂ nei gas secchi di emissione e' stata di 1300 ppm, il che rappresenta un'utilizzazione di calcio del 35%.

In un terzo esperimento una soluzione di saccarosio in acqua, avente la medesima concentrazione rispetto al precedente esperimento, e' stata mescolata con olio pesante di modo che il rapporto in peso olio pesante : acqua fosse come sopra. La combustione di tale miscela e' risultata in una concentrazione di 2000 ppm di SO₂ nei gas secchi di emissione, indicando quindi che l'aggiunta di saccarosio alla miscela di per se stessa non provoca alcuna riduzione della concentrazione di SO₂ nei gas effluenti.

Questo esempio dimostra come l'aggiungere all'acqua un composto che accresca la solubilita' del sale di calcio, possa migliorare l'efficacia dell'assorbente generato per la rimozione di effluenti da un flusso gassoso di combustione.

Sulla base dei risultati degli esempi sopra esposti e di un ulteriore lavoro sperimentale, e' stato stabilito l'effetto previsto dei seguenti fattori: (1) la dimensione delle particelle di ossido assorbente, (2) la polverizzazione, (3) la temperatura della fiamma

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.



e (4) l'alimentazione a due stadi dell'ossidante. I risultati sono illustrati graficamente nelle Figure dalla 2 alla 5.

La Fig. 2 mostra l'effetto della dimensione delle particelle di ossido assorbente sulla captazione dello zolfo quando l'assorbente impiegato e' il calcio. Dalla Fig. 2 si vede chiaramente come ad una diminuzione della dimensione delle particelle di ossido assorbente corrisponda un aumento del grado di captazione dello zolfo. Si pensa che questo possa essere attribuito all'aumento dell'area della superficie dell'assorbente ottenuto grazie alla piccola dimensione delle particelle.

La Fig. 3 illustra l'effetto della polverizzazione sulla dimensione delle particelle di ossido assorbente e sull'utilizzazione dell'assorbente. Come si vede chiaramente dal grafico e dalle fotomicrografie, ad un aumento del rapporto di massa gas vaporizzante : miscela di combustibile corrisponde una diminuzione della dimensione delle particelle di ossido assorbente ed aumenta l'utilizzazione dell'assorbente, quindi l'assorbimento dell'effluente.

La Fig. 4 mostra ulteriormente l'effetto della

polverizzazione sull'utilizzazione dell'assorbente per vari tipi di materiali assorbenti. Ancora, come nel caso precedente, l'utilizzazione dell'assorbente aumenta aumentando il rapporto di massa di polverizzazione; tuttavia, e' dimostrato che il risultato e' strettamente connesso al tipo di assorbente.

L'effetto dell'alimentazione graduale dell'ossidante viene illustrato nella Figura 5.

Diminuendo la quantita' di ossidante alimentato nella zona di combustione e, conseguentemente, aumentando l'immissione a valle, vi e' un aumento dell'utilizzazione dell'assorbente.

Questa invenzione puo' essere realizzata in altre forme ed in altri modi senza scostarsi dalla sua essenza o dalle sue caratteristiche. Pertanto, la presente realizzazione deve essere considerata sotto tutti gli aspetti illustrativa e non restrittiva; lo scopo dell'invenzione e' indicato nelle rivendicazioni allegate e qualsiasi variazione entro tale ambito deve essere considerata facente parte dell'invenzione.

RIVENDICAZIONI

1. Un procedimento per la produzione in situ di un

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

polverizzazione sull'utilizzazione dell'assorbente per vari tipi di materiali assorbenti. Ancora, come nel caso precedente, l'utilizzazione dell'assorbente aumenta aumentando il rapporto di massa di polverizzazione; tuttavia, e' dimostrato che il risultato e' strettamente connesso al tipo di assorbente.

L'effetto dell'alimentazione graduale dell'ossidante viene illustrato nella Figura 5.

Diminuendo la quantita' di ossidante alimentato nella zona di combustione e, conseguentemente, aumentando l'immissione a valle, vi e' un aumento dell'utilizzazione dell'assorbente.

Questa invenzione puo' essere realizzata in altre forme ed in altri modi senza scostarsi dalla sua essenza o dalle sue caratteristiche. Pertanto, la presente realizzazione deve essere considerata sotto tutti gli aspetti illustrativa e non restrittiva; lo scopo dell'invenzione e' indicato nelle rivendicazioni allegate e qualsiasi variazione entro tale ambito deve essere considerata facente parte dell'invenzione.

RIVENDICAZIONI

1. Un procedimento per la produzione in situ di un

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

aerosol a base di ossido assorbente un effluente durante la combustione di un combustibile idrocarburico, in cui gli effluenti vengono rimossi dal risultante flusso gassoso idrocarburico di combustione, comprendente la formazione di una soluzione acquosa che consiste in un composto dell'assorbente l'effluente disciolto in acqua, la miscelazione della soluzione acquosa del composto dell'assorbente l'effluente con un combustibile idrocarburico in modo da formare una miscela di combustibile che puo' essere combusta, la polverizzazione di detta miscela di combustibile e l'alimentazione di tale combustibile polverizzato in una zona di combustione, la combustione di tale miscela di combustibile polverizzata in detta zona di combustione in condizioni di temperatura controllata T_1 , ove T_1 e' maggiore di o pari a 1400°K in presenza di un ossidante in modo da ottenere un aerosol a base di ossido assorbente contenente particelle ultrafini di ossido assorbente aventi un diametro medio di dimensione submicron in detto flusso gassoso di combustione, ed il raffreddamento di detto flusso gassoso di combustione a temperatura T_2 , ove T_2 e' minore di T_1 in modo

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

che dette particelle di ossido assorbente
assorbano detti effluenti da detto flusso
gassoso di combustione.

2. Un procedimento secondo la rivendicazione 1
in cui detto composto assorbente l'effluente
viene scelto in un gruppo comprendente sali di Ca,
sali di Mg e miscele dei medesimi.

3. Un procedimento secondo la rivendicazione 2
in cui detto composto assorbente l'effluente e' un
sale di Ca.

4. Un procedimento secondo la rivendicazione 1 in
cui detto composto assorbente l'effluente
e' scelto in un gruppo comprendente CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$,
 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ca}(\text{CHOO})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO e miscele
dei medesimi.

5. Un procedimento secondo la rivendicazione 1
in cui detta temperatura T_1 e' compresa fra 1400°K
e 2450°K circa.

6. Un procedimento secondo la rivendicazione 1
in cui detta temperatura T_1 e' compresa fra 1900°K
e 2200°K circa.

7. Un procedimento secondo la rivendicazione 1
in cui detta temperatura T_2 e' compresa fra 700°K e
 1350°K circa.

8. Un procedimento secondo la rivendicazione 1

ING. BARZANO & ZANARUJ
MILANO S.p.A.

in cui detta temperatura T_2 e' compresa fra 1000°K e 1350°K circa.

9. Un procedimento secondo la rivendicazione 5 in cui detta temperatura T_2 e' compresa fra 700°K e 1350°K circa.

10. Un procedimento secondo la rivendicazione 5 in cui detta temperatura T_2 e' compresa fra 1000°K e 1350°K circa.

11. Un procedimento secondo la rivendicazione 6 in cui detta temperatura T_2 e' compresa fra 700°K e 1350°K circa.

12. Un procedimento secondo la rivendicazione 6 in cui detta temperatura T_2 e' compresa fra 1000°K e 1350°K circa.

13. Un procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui dette particelle di ossido assorbente hanno un diametro medio $\leq 1,0 \mu\text{m}$ circa.

14. Un procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui dette particelle di ossido assorbente hanno un diametro medio $\leq 0,5 \mu\text{m}$ circa.

15. Un procedimento secondo la rivendicazione 11 in cui dette particelle di ossido assorbente hanno un diametro medio $\leq 1,0 \mu\text{m}$ circa.

16. Un procedimento secondo la rivendicazione 12 in cui dette particelle di ossido assorbente hanno

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

un diametro medio $\leq 0,5 \mu\text{m}$ circa.

- (17.) Un procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui detta miscela di combustibile viene polverizzata per mezzo di un fluido polverizzante.
- (18.) Un procedimento secondo la rivendicazione 3 in cui detto combustibile idrocarburico contiene zolfo che, al momento della combustione, produce un effluente sottoprodotto solforoso sotto forma di SO_x .
- (19.) Un procedimento secondo la rivendicazione 18 in cui detta miscela di combustibile ha un rapporto Ca : S fino a 2,5.
- (20.) Un procedimento secondo la rivendicazione 18 in cui detta miscela di combustibile ha un rapporto Ca : S tra 0,6 e 1,2 circa.
- (21.) Un procedimento secondo la rivendicazione 1 comprendente l'alimentazione dell'ossidante aggiuntivo in detto flusso gassoso a valle di detta zona di combustione.
- (22.) Un procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui detto ossidante viene alimentato in detta zona di combustione per lo meno con rapporto stechiometrico rispetto a detto combustibile idrocarburico.
- (23.) Un procedimento secondo la rivendicazione 21

ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.p.A.

in cui detto ossidante viene alimentato in detta zona di combustione ed in detto flusso gassoso in quantita' totale maggiore rispetto al rapporto stechiometrico con detto combustibile idrocarburico.

24. Un procedimento secondo la rivendicazione 21 in cui detta zona di combustione viene alimentata con una percentuale di ossidante totale che va dal 60 al 95% circa e detto flusso gassoso a valle di detta zona di combustione viene alimentato con una percentuale di ossidante totale che va dal 5 al 40% circa.

25. Un procedimento secondo la rivendicazione 23 in cui detta zona di combustione viene alimentata con una percentuale di ossidante totale che va dal 60 al 95% circa e detto flusso gassoso a valle di detta zona di combustione viene alimentato con una percentuale di ossidante totale che va dal 5 al 40% circa.

26. Un procedimento secondo la rivendicazione 21 in cui detta zona di combustione viene alimentata con una percentuale di ossidante totale che va dall'80 al 90% circa e detto flusso gassoso a valle di detta zona di combustione viene alimentato con una percentuale di ossidante totale che va dal 10

ING. BARZANO & ZANARDI
MILANO S.p.A.

al 20% circa.

27. Un procedimento secondo la rivendicazione 19 in cui almeno il 35% del peso di ossido assorbente viene utilizzato per assorbire lo zolfo in modo da ottenere una riduzione dello zolfo di almeno il 21% rispetto ai procedimenti di combustione privi di assorbente.
28. Un procedimento secondo la rivendicazione 27 in cui detta utilizzazione di assorbente e' maggiore del 50%.
29. Un procedimento secondo la rivendicazione 1, comprendente la miscelazione di un composto atto ad aumentare la solubilita' dell'assorbente in detto stadio di formazione della soluzione acquosa.
30. Un procedimento secondo la rivendicazione 29 in cui tale composto assorbente l'effluente viene scelto nel gruppo comprendente $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO e miscele dei medesimi.
31. Un procedimento secondo la rivendicazione 29 in cui detto composto atto ad aumentare la solubilita' dell'assorbente viene scelto nel gruppo comprendente saccarosio, glicerina, alcoli e miscele dei medesimi.
32. Un procedimento per la produzione in situ di un aerosol a base di ossido assorbente l'effluente

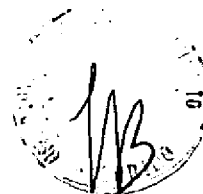
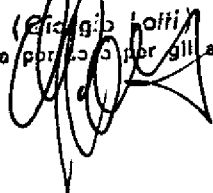
ING. BARZANO & ZANARDO
MILANO S.P.A.

durante la combustione di un combustibile idrocarburico, mediante il quale gli effluenti vengono rimossi dal risultante flusso gassoso idrocarburico di combustione, comprendente l'impiego di un combustibile idrocarburico, la formazione di una soluzione acquosa comprendente un composto disciolto in acqua atto ad assorbire l'effluente, l'alimentazione separata di detto combustibile idrocarburico e soluzione acquosa in una zona di combustione in cui detto combustibile e soluzione vengono mescolati, la combustione di detta miscela di combustibile polverizzata in detta zona di combustione in condizioni di temperatura controllata T_1 , ove T_1 e' maggiore di o pari a $1400^{\circ}K$ in presenza di un ossidante in modo da ottenere un aerosol a base di ossido assorbente comprendente particelle ultrafini di ossido assorbente aventi un diametro medio di dimensione submicron in detto flusso gassoso di combustione ed il raffreddamento di detto flusso gassoso di combustione ad una temperatura T_2 , ove T_2 e' minore di T_1 , di modo che dette particelle di ossido assorbente assorbano detti effluenti da detto flusso gassoso di combustione.

p.i. INTEVEP, S.A.

I MANDATARI

(Stipendi e tassa)
(firma propria o per gli altri)



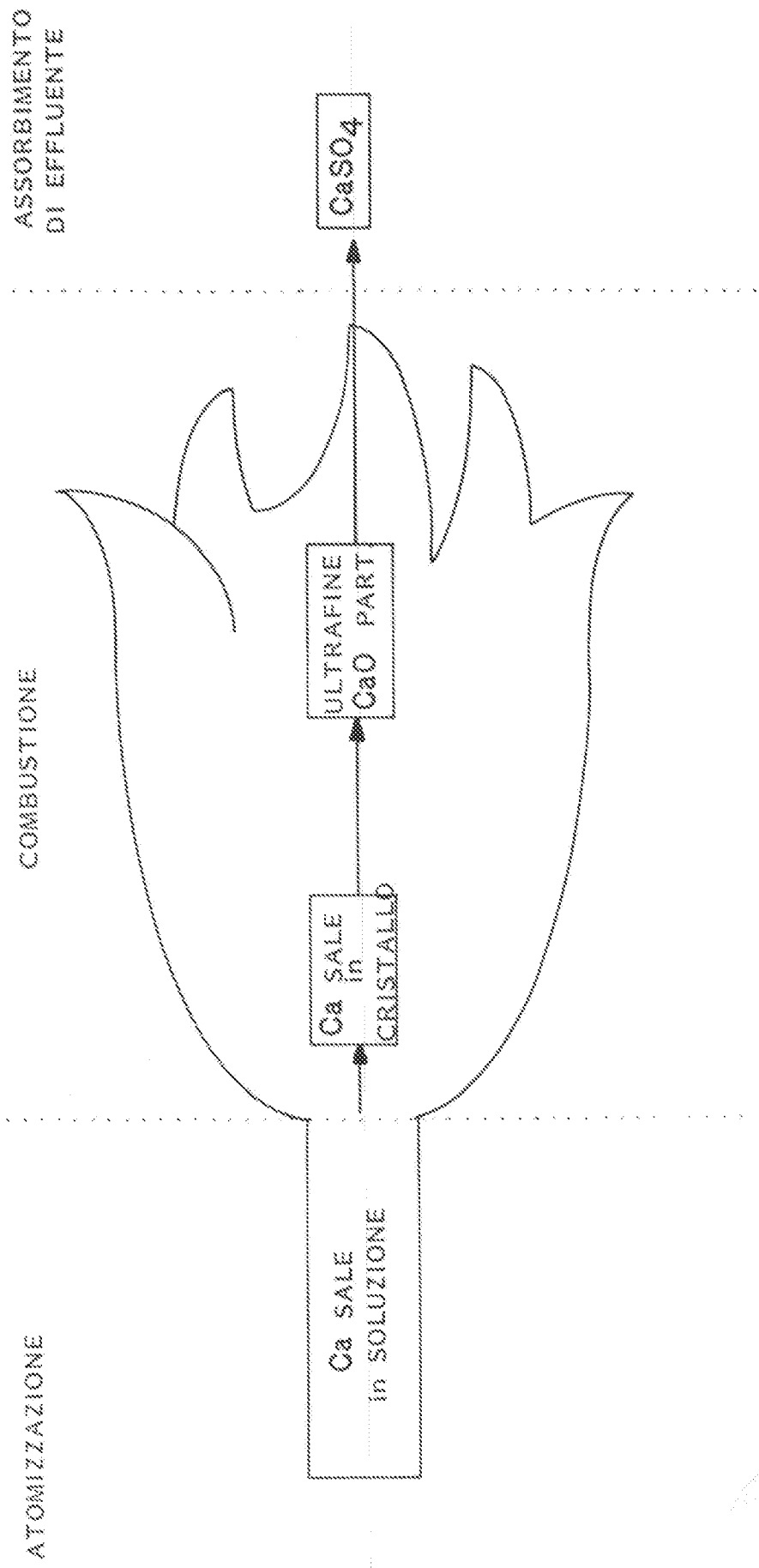
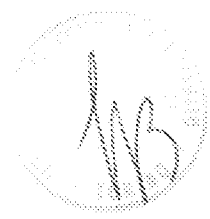


FIG. I

P.L. INTERVEP, S.A.



67948 A-90

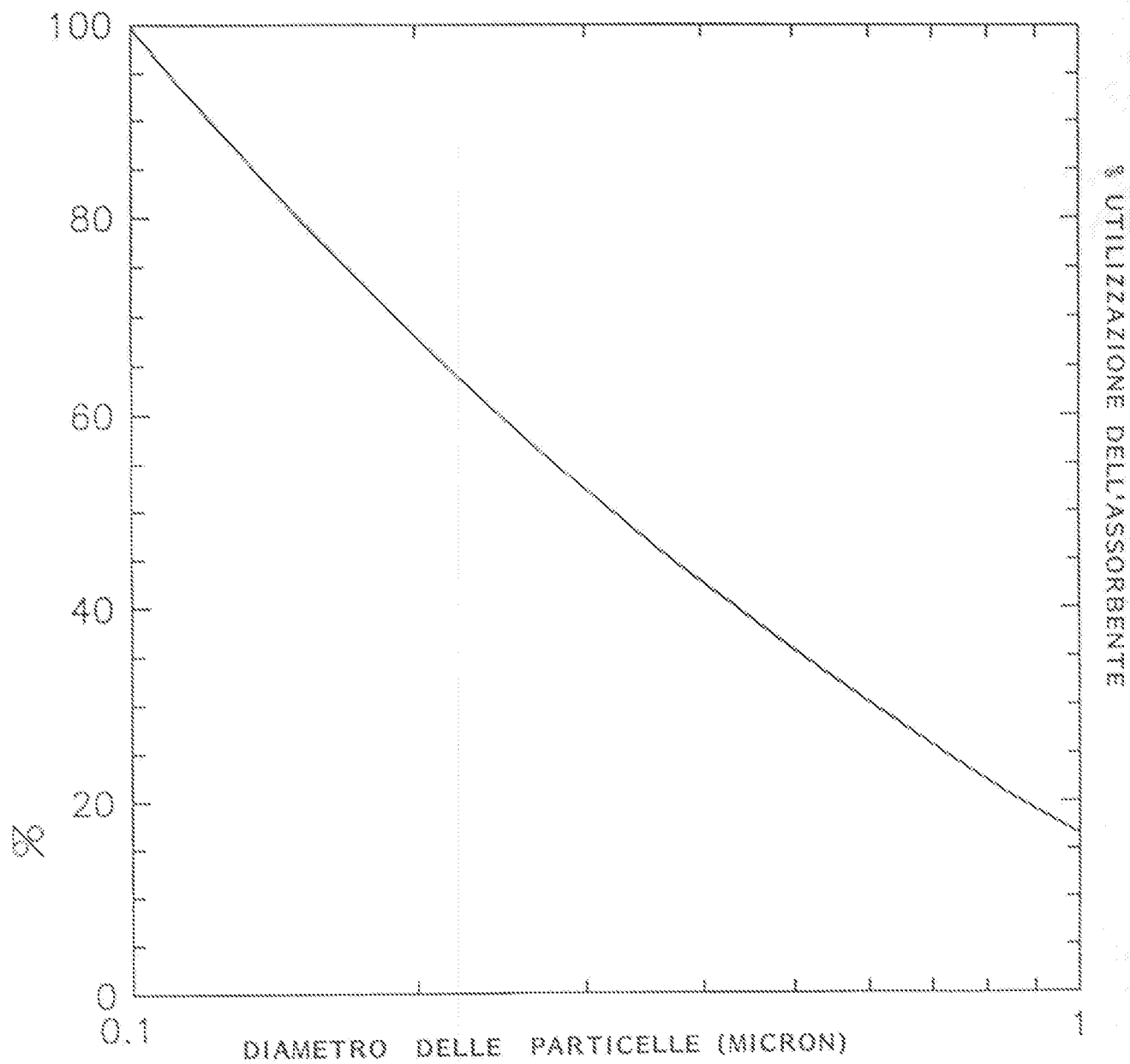


FIG. 2

p.i. INNEVEP, S.A.

INNEVEP
S.p.A.
Via ...
Milano

MS

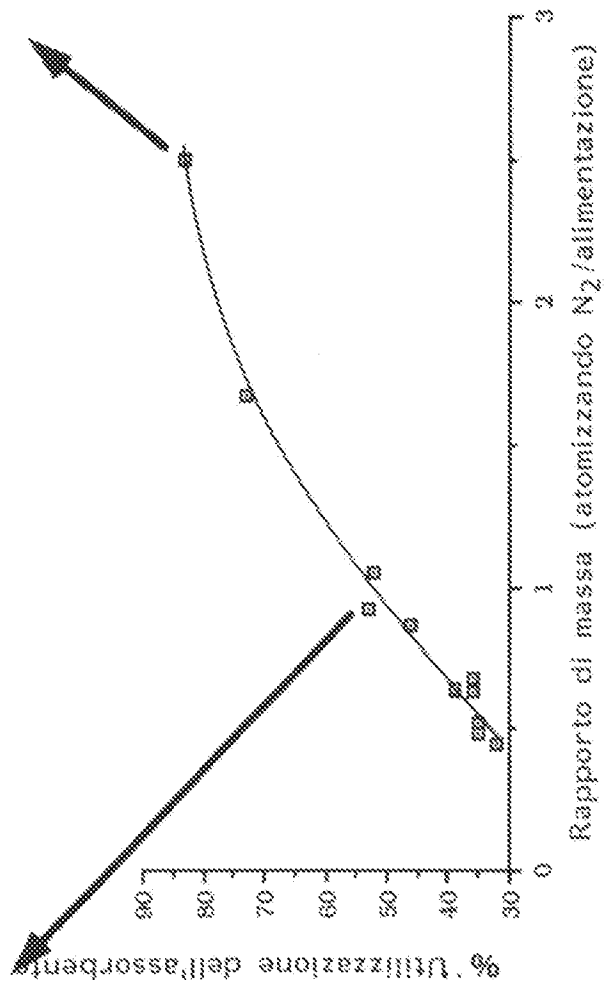
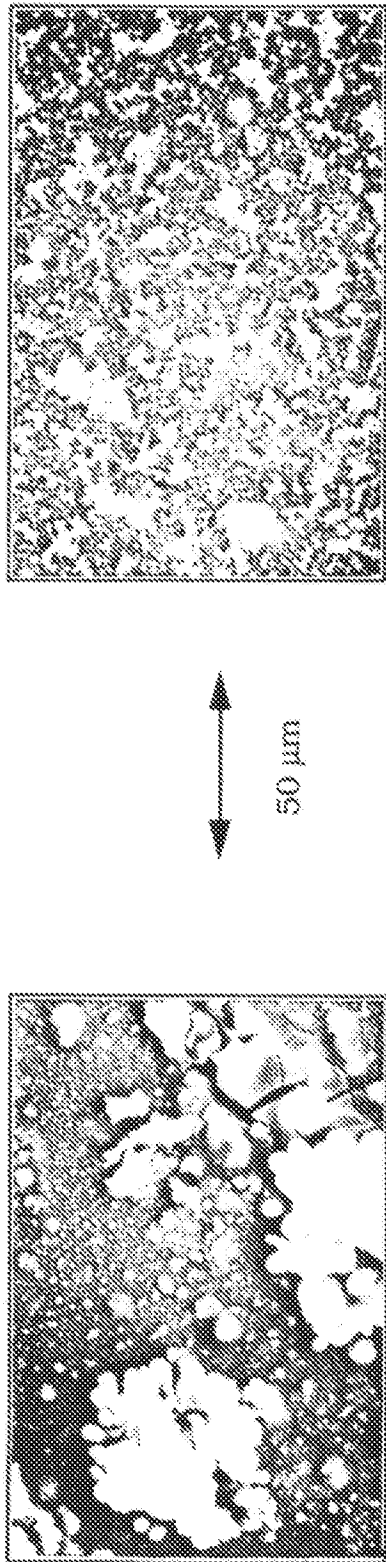


FIG. 3

p.l. *[Signature]*, S.A.

1 *[Signature]*
(firma p.p.s. e per gli atti)

[Handwritten mark]

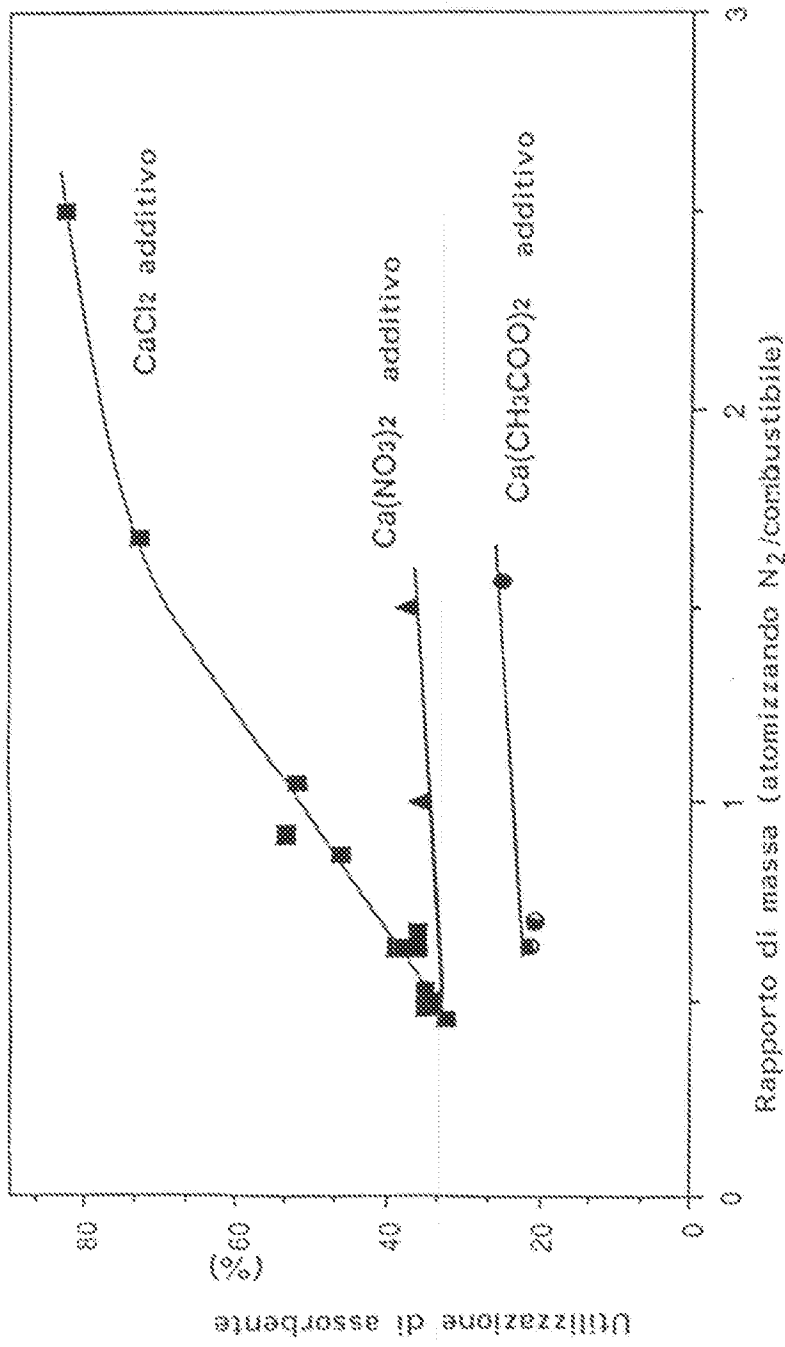
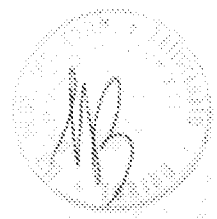


FIG. 4

p.l. INTEVEP, S.A.

[Handwritten signature]
ING. ...
Via ...



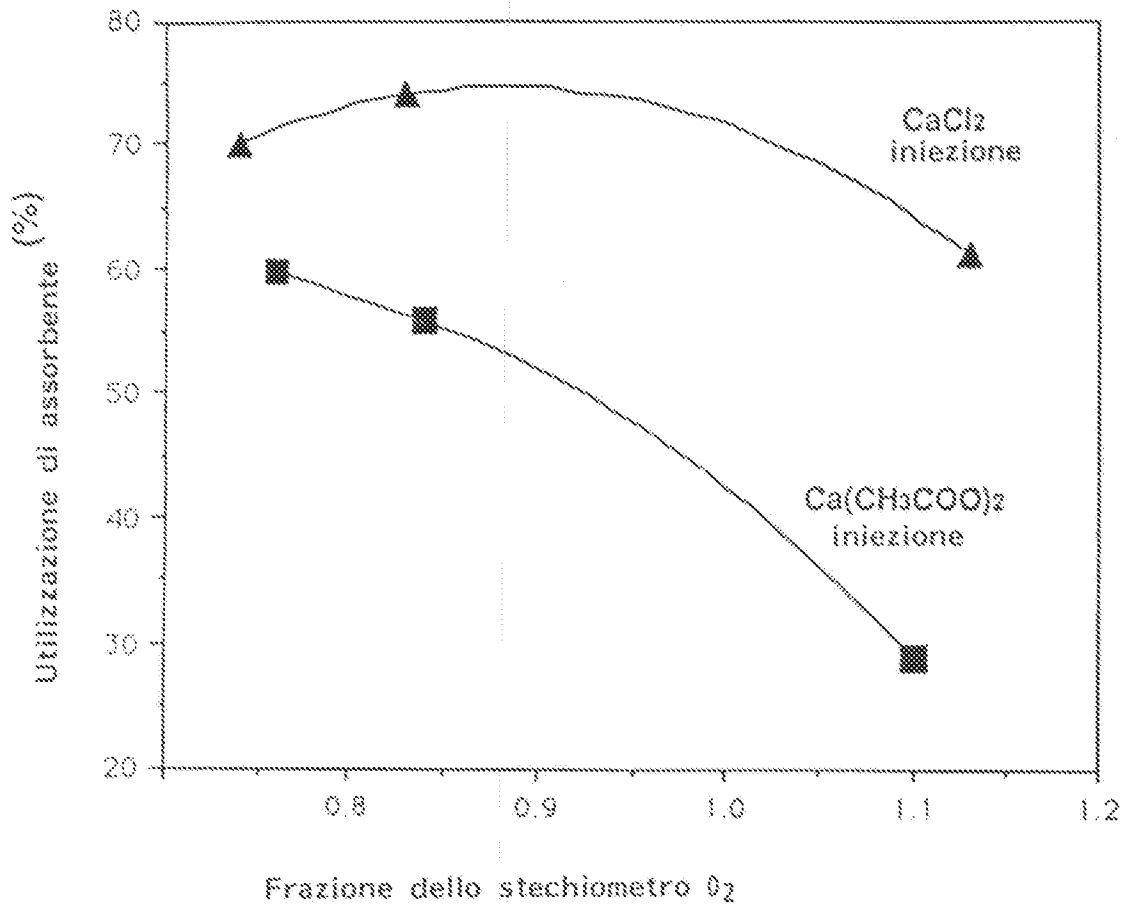


FIG. 5

p.i. INTERVEP; S.A.

MANDATARI
(nome cognome e indirizzo)
(firma e data per gli atti)

