



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00353**

(22) Data de depozit: **18/05/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/06/2018** BOPI nr. **6/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2013 BOPI nr. **12/2013**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIĂȚIEI, STR.ATOMIȘTILOR NR.409,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **IGHIGEANU DANIEL PAUL, BD.DACIA
NR.88, ET.5, AP.21, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **CĂLINESCU IOAN, STR.GHIRLANDEI
NR.38, BL.D 1, SC.C, PARTER, AP.21,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MARTIN DIANA, STR.LIVIU REBREANU
NR.5, BL.52, SC.3, ET.4, AP.106,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MATEI CONSTANTIN, STR.NUȚȘOARA
NR.5, BL.38, SC.1, ET.3, AP.12, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**EP 0716873 B1; RO 126841 A2;
US 2009188782 A1**

(54) **PROCEDEU PENTRU ELIMINAREA SO₂ ȘI NO_x DIN GAZELE
DE ARDERE INDUSTRIALE PRIN TRATAMENT
CU ELECTRONI ACCELERAȚI**



Invenția se referă la un procedeu pentru îndepărtarea poluanților gazoși SO_2 și NO_x din gazele de ardere industrială.

Preocupările pentru sănătatea publică și controlul asupra ploilor acide cu efect devastator asupra covorului verde al pământului și asupra sănătății oamenilor, au condus la o acțiune răspândită la nivel mondial pentru reducerea emisiilor de SO_2 și NO_x provenite din instalații mari de ardere (termocentrale și fabrici de ciment), prin utilizarea unor procedee de depoluare diferite. Există reglementări foarte stricte cu privire la emisiile de SO_2 și NO_x .

Printre tehnologiile convenționale pentru tratarea gazelor de ardere destinate controlului emisiilor de SO_2 și NO_x se numără desulfurarea umedă, uscată și semi-uscată (DGA), precum și reducerea catalitică selectivă (RCS). Procesele mai sus menționate îndepărtează SO_2 și NO_x în două instalații distincte. Astfel de procedee implică tehnologii chimice destul de complicate și sunt producătoare de deșeuri, precum apă uzată, gips și catalizatori uzați.

Tehnologia de tratare a gazelor de ardere prin iradierea cu electroni accelerați a fost propusă ca metodă eficientă de îndepărtare a SO_2 și NO_x , deoarece are următoarele avantaje:

- este un proces de epurare uscată pentru îndepărtarea simultană a SO_2 și NO_x ;
- nu este necesar un tratament al apelor uzate;
- nu este necesară utilizarea niciunui catalizator;
- oferă o procesare simplă și eficientă;
- pulberea colectată poate fi utilizată drept îngrășământ în agricultură, fiind formată din sulfat și azotat de amoniu [Hatano Y., Katsumura Y., Mozumder A. (2011), *“Charged Particle and Photon Interactions with Matter”*, CRC Press].

Aplicarea de fascicule de electroni pentru tratarea gazelor de ardere, cum ar fi eliminarea dioxidului de sulf, a fost inițiat de Ebara Corporation în Japonia și în Statele Unite [Chmielewski A. G. (2011), *“Electron Accelerators for Environmental Protection”, Reviews of Accelerator Science and Technology 4: 13*]. În acest moment funcționează doar câteva stații pilot și instalații industriale pentru tratarea gazelor de ardere prin iradiere cu fascicule de electroni [Chmielewski A. G., Licki J., Pawelec A., Tyminski B., Zimek Z. (2004), *“Operational experience of the industrial plant for electron beam flue gas treatment”*, Radiat. Phys. Chem. 71, 439-442]. Dezavantajul principal, ca și în cazul altor tehnologii convenționale, îl constituie consumul mare de energie (energia necesară este aproximativ 2...4% din energia electrică totală produsă de instalație) [Hackman R., Akiyama H., (2000), *“Air pollution control by electrical discharges”*, IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation 7(5), 654-682; Licki J., Chmielewski A.G., Filer E., Zimek Z., Mazurek J., Sobolewski L. (2003), *“Electron-beam flue-gas treatment for multicomponent air-pollution control”*, Appl. Ener. 75, 145-154].

De asemenea, se remarcă și dificultățile în operarea acceleratoarelor de foarte mare putere. Acesta este motivul pentru care este obligatoriu să se găsească soluții noi și să se dezvolte strategii pentru diminuarea dozei de radiație absorbită în gazele de ardere și pentru optimizarea procesului în vederea utilizării eficiente a energiei fasciculelor de electroni.

Problema tehnică pe care își propune să o rezolve prezenta invenție constă în utilizarea unei energii mai scăzute a fasciculului de electroni în reactoarele de iradiere cu diametru mic, simultan cu creșterea eficienței generale a procesului de îndepărtare a poluanților gazoși utilizând electroni accelerați.

Procedeu de eliminare a SO_2 și NO_x din gazele de ardere industriale prin tratament cu electroni accelerați, conform invenției, elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că gazele de ardere având o concentrație inițială de SO_2 cuprinsă între 500 și 2000 ppmv și de NO_x între 40 și 300 ppmv sunt condiționate, prin injectarea în gazul de ardere a unei soluții apoase de NH_3 cu concentrație de 25%, înainte ca acesta să pătrundă în incinta de iradiere,

după care temperatura gazului la intrarea în incinta de iradiere se ajustează la valori de 65...70°C, prin reglarea debitului de apă de răcire din instalația de preparare și condiționare gaze, amestecul de gaze astfel condiționat fiind introdus într-un reactor de iradiere, unde este supus iradierii cu electroni accelerați de energie medie, concomitent cu dispersarea în incinta de reacție a unei cantități de picături fine de apă într-un raport volumetric față de gaz de cel puțin 0,001, monitorizarea procesului în scopul modificării parametrilor de proces, realizându-se prin măsurarea concentrațiilor gazelor poluante, atât înainte, cât și după tratamentul cu electroni accelerați în prezența picăturilor fine de apă, iar pentru obținerea produșilor solizi de reacție, respectiv cristale de sulfat de amoniu și azotat de amoniu, se evaporă apa, folosind căldura gazelor de ardere ce urmează a fi tratate.

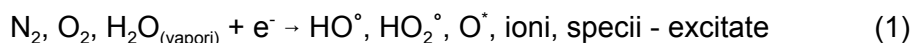
Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:

- se reduc pierderile de energie în ferestrele acceleratorului și ale reactorului și în stratul de aer dintre ele prin utilizarea fasciculelor de EA de energie medie, rezolvând astfel o parte din problemele legate de ingineria și funcționarea acceleratoarelor de electroni de joasă energie (0,7 MeV) și mare putere (~ 1 MW) utilizate în prezent;
- se obține o creștere a eficienței procesului de eliminare a SO₂ și NO_x din gazele de ardere.

Procedeul de eliminare cu eficiență ridicată a SO₂ și NO_x din gazele de ardere constă, conform invenției, din iradierea cu fascicule de electroni accelerați (EA) de energie medie a gazelor de ardere, simultan cu dispersarea unei cantități suficiente de picături fine de apă (PFA) în incinta de reacție.

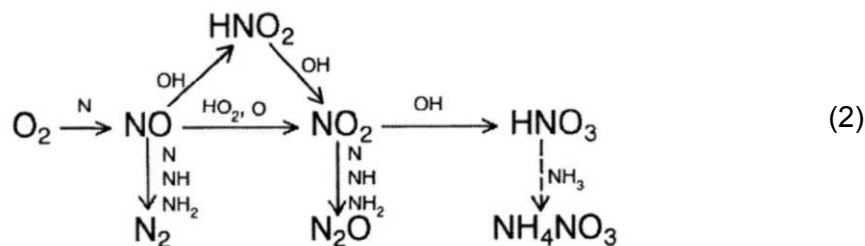
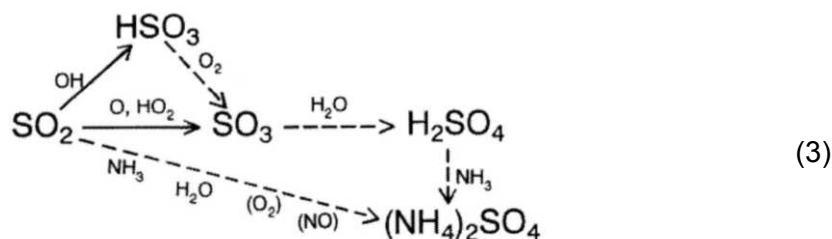
Instalația realizată pentru demonstrarea aplicabilității procedeului este alcătuită, în principal, dintr-un accelerator de electroni și dintr-o incintă de iradiere special concepută și construită pentru a testa efectul PFA asupra tratamentului gazelor de ardere cu o concentrație ridicată de SO₂ și NO_x.

Supuse procesului de iradiere cu un fascicul de electroni, principalele componente ale gazelor de ardere (N₂, O₂ și H₂O), sunt transformate în specii reactive (radicalii liberi, ioni, atomi excitați) care au un potențial de oxidare ridicat [Tokunaga, O., Suzuki, N. (1988), **"Radiation chemical reactions in NO_x and SO₂ removals from flue gas"**, Radiat. Phys. Chem. 24(1), 145-165; Mätzing H., Paur H. R. (1992), **"Chemical mechanisms and process parameters of flue gas cleaning by electron beam"**, In: NRIAGU, J.O. (Ed.), **Gaseous Pollutants: Characterization and Cycling**. Wiley, New York, 307-331].



Efectul principal al oricărei radiații ionizante se bazează pe capacitatea sa de a excita și a ioniza moleculele, iar acest lucru duce la formarea de radicali liberi care inițiază apoi reacții chimice. Fasciculele accelerate de electroni potrivite pentru tratarea gazelor de ardere (de până la 5 MeV) au suficientă energie pentru a afecta electronii din învelișul atomic, dar nu și nucleeele; prin urmare, pot iniția numai reacții chimice [Zimek Z. (1995), **"High power electron accelerators for flue gas treatment"**, Radiat. Phys. Chem. 45(6), 1013-1015]. De obicei, reacțiile inițiate cu fascicule de electroni sunt extrem de rapide și au loc în fracțiuni de secundă.

În prezența acestor specii reactive, NO_x și SO₂ din gazele de ardere sunt oxidate și produc acid azotic și acid sulfuric ca produse intermediare. Acești acizi sunt neutralizați cu amoniac, producându-se pulberi de nitrat de amoniu și sulfat de amoniu [Namba H., Hashimoto S., Tokunaga O., Suzuki R., 1998, **"Electron beam treatment of lignite-burning flue gas with high concentrations of sulfur dioxide and water"**, Radiat. Phys. Chem. 53,673-681]:

Eliminarea NO_xEliminarea SO₂

Randamentul reacțiilor termice depinde de temperatură și umiditate. Randamentul reacțiilor induse de radiații depinde de doză, temperatură și stoichiometria amoniacului. Principalul parametru în eliminarea NO_x este doza. Prezența vaporilor de apă este obligatorie pentru îndepărtarea eficientă a SO₂ și NO_x din gaze. Prin radioliza apei se obține radicalul HO*, care va oxida atât SO₂, cât și NO_x [US 20090188782 A1].

Pentru a obține maximum de eficiență în eliminarea ambilor poluanți este necesară o umiditate a gazelor de 8...10% vol. [Chmielewski A. G., (2007), *Industrial applications of electron beam flue gas treatment - From laboratory to the practice*, Radiat. Phys. Chem. 76: 8, 1480-1484].

Selecția unui accelerator adecvat este un aspect important în procesul tehnologic.

Pierderile de energie ale electronilor accelerați în ferestrele acceleratorului și reactorului și în spațiul dintre ele sunt mari pentru acceleratoarele de energie redusă și de putere mare care sunt utilizate în prezent pentru îndepărtarea poluanților gazoși [Chmielewski A.G., Tyminski B., Licki J., Filer E., Zimek Z., Radzio B., (1995), *Pilot plant for flue gas treatment-continuous operation tests*, Radiat. Phys. Chem. 46].

Pierderile totale de energie în ferestre, în spațiul dintre ele și prin backscattering, sunt substanțial mai mici la energii incidente de fascicul mai mari. Energia utilă a electronilor accelerați este de aproximativ 50% din energia de intrare de 0,5 MeV și de aproximativ 95% pentru energii mai mari de 3 MeV. Astfel, randamentele electrice mai mici ale acceleratoarelor cu energii mai mari sunt parțial compensate de pierderile reduse de energie de electroni în ferestre. În plus, acceleratoare de electroni cu energii mai mari pot oferi puteri mai mari de fascicul la curenți de fascicul mai mici [Cleland M. R., *Technical Aspects of Flue Gas Irradiation*, presented at IAEA Technical Meeting on Prospects and Challenges in Application of Radiation for Treating Exhaust Gases, 14-18 May 2007, Warsaw, Poland].

O atenție deosebită am acordat nivelului de penetrare a fasciculului de electroni. Parcursul fasciculelor de electroni de energie mare în materialele iradiate crește liniar cu energie incidentă și depinde de compoziția atomică a acestora. Depunerea de energie este cauzată în principal de ciocnirile electronilor incidenți cu electronii atomici. Prin urmare,

materialele cu conținut mai mare de electroni (electroni pe unitatea de masă), vor absorbi doze mai mari în apropiere de suprafața de intrare, dar vor avea un domeniu de penetrare mai scurt [Cleland M. R., “*Industrial Applications of Electron Accelerators*”, Presented at the CERN Accelerator School Small Accelerator Course Zeegse, Netherlands 24 May to 2 June, 2005].

Pentru acceleratoarele de electroni de energie medie (500 keV la 5 MeV) și de energie înaltă (5 până la 10 MeV), adâncimea de pătrundere se corelează cu energia EA și cu densitatea mediului de reacție.

Fig. 1 reprezintă graficul cu valorile calculate ale adâncimii de pătrundere practice a EA (cu utilizarea integrală a energiei EA), în funcție de energia electronilor în gazele de ardere ($\rho = 1 \text{ g/L}$) și în gazele de ardere cu PFA ($L = 4 \cdot 10^{-3}$, $\rho = 5 \text{ g/L}$).

Raportul volumetric apă:gaz este considerat ca $L = (V_{\text{aq}}/V_{\text{gaz}})$, unde V_{aq} , V_{gaz} se referă la volumele iradiate pentru cele două faze (lichidă și gazoasă).

Deși EA de energie medie (2,5 MeV) sunt utilizați cu eficiență ridicată (cu pierderi totale mici de energie), adâncimea de pătrundere a acestora este prea mare (aproximativ 12,4 m, vezi fig. 1) pentru incintele de iradiere utilizate în mod curent. Pentru a reduce adâncimea de penetrare, este necesară creșterea densității mediului iradiat. Acest lucru poate fi realizat prin dispersarea PFA în gazele de ardere.

Fig. 2 reprezintă influența fracției apă lichidă/gaz (L) din gazele de ardere asupra densității mediului de gaz și adâncimii de pătrundere a EA de 2,5 MeV.

Când L este destul de redus (într-un proces tipic de tratare cu EA, $L \leq 10^{-6}$), este puțin probabil ca reacțiile induse de radiații în faza lichidă să poată juca un rol important în eliminarea poluanților din gazele iradiate, dar în cazul în care $L \sim 10^{-3}$, reacțiile în faza lichidă devin importante. Pentru astfel de condiții, procesul de oxidare principal are loc în faza lichidă, dar el este inițiat de speciile active formate în faza gazoasă [Potapkin B. V., Deminski A., Fridman A. A., Rusanov, D. (1995), “*The effect of clusters and heterogeneous reactions on non-equilibrium plasma flue gas cleaning*”, Radiat. Phys. Chem. 45(6): 8, 1081-1088].

S-a determinat că eficiențele de îndepărtare a NO_x și SO_2 la iradierea cu EA cu pulverizare de apă sunt sensibile nu doar la doza absorbită, ci și la cantitatea de apă existentă în gaz ca picături de lichid [Yermakov A. N., Zhitomirsky B. M., Sozurakov D. M. and Poskrebyshv G. A. (1995), “*Water Aerosols Spraying for SO_2 and NO_x Removal From Gases Under E-Beam Irradiation*”, Radiat. Phys. Chem. 45(6): 6, 1071-1076].

Conversia SO_2 poate fi obținută prin reacții în fază gazoasă (termice și radio-induse) și prin reacții în fază lichidă. Din cauza valorii mari a solubilității în apă a SO_2 (constanta lui Henry = $1,23 \text{ M} \cdot \text{atm}^{-1}$), SO_2 este ușor de absorbit în apă, unde SO_2 este oxidat de o reacție în lanț în prezența oxigenului dizolvat.

Conversia NO are loc numai prin reacții radio-induse. În faza gazoasă, NO este oxidat la NO_2 prin reacțiile NO cu O și O_3 . În absența picăturilor de apă eficientă de îndepărtare a NO, scade brusc după conversia de NO în NO_2 .

În prezența picăturilor fine de apă, transformarea NO_2 are loc prin dizolvare și reacție în picăturile de apă (constanta lui Henry a NO_2 este de 6 ori mai mare decât valoarea pentru NO: $1,23 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{atm}^{-1}$, respectiv $0,195 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{atm}^{-1}$ [Squadrito G., Postlethwait E., (2009), “*On the hydrophobicity of nitrogen dioxide: Could there be a “lens” effect for NO_2 reaction kinetics? Nitric Oxide*”, 21:6, 104-109].

Pot fi subliniate câteva motive care arată importanța potențială a oxidării ce are loc în picături în procesul de tratare cu electroni accelerați:

- oxidare puternică datorită energiei libere Gibbs scăzute a produselor obținute în faza lichidă;

1 - solubilitate ridicată a componentelor de amestec (SO_2 , NO_2 , și N_2O_4), rezultând într-o creștere, a concentrației în faza lichidă;

3 - viteze mari ale proceselor de oxidare în faza apoasă inițiate de radiația ionizantă [Cooper, W. C, R., O'Shea, K. (1998), "*Environmental applications of ionizing radiation*", John Wiley & Sons].

5 Soluția tehnică conform invenției constă în tratarea gazelor de ardere la valori ridicate
7 ale L (aproximativ 10^{-3}). La acest nivel, este posibil să se obțină o creștere semnificativă a
9 densității mediului (de 4...5 ori mai mare decât densitatea gazelor de ardere fără PFA) și, de
11 asemenea, este posibil să se utilizeze un fascicul de electroni cu energie medie în reactoare
de iradiere cu un diametru mic. În plus, reacțiile induse de radiații în faza lichidă joacă un rol
semnificativ și ele vor crește eficiența generală a procesului.

13 Incinta de reacție pentru iradiere cu electroni accelerați de energie medie și mare în
prezența picăturilor fine de apă.

15 A fost conceput și construit un reactor special pentru a testa efectul PFA asupra trata-
mentului gazelor de ardere cu o concentrație ridicată de SO_2 și NO_x utilizând fascicule de
17 electroni de energie înaltă (9 MeV). Incinta de iradiere trebuie să permită introducerea în
interiorul ei a unui câmp de electroni accelerați cu o anumită energie cinetică E_c și o anumită
19 secțiune transversală (caracteristica geometrică), ambele în concordanță cu caracteristicile
oferite de acceleratorul de electroni. Aceste caracteristici impun ca prin unul din capetele
21 incintei să existe o fereastră de electroni acoperită cu o folie de titan sau aluminiu. Această
folie trebuie să fie suficient de subțire pentru a permite penetrarea fără pierderi de energie
23 a câmpului de electroni accelerați. Fasciculul de electroni prezintă o geometrie de trunchi de
con a cărei bază se mărește pe măsură ce electronii străbat un strat de aer din ce în ce mai
25 gros, datorită împrăștierei pe moleculele de aer sau alte materiale întâlnite pe parcursul lor.
De asemenea, lungimea incintei ține seama de parcursul electronilor într-un mediu gazos
27 în care se află PFA la valori ale fracției de volum de apă pentru care tratamentul gazelor
poluante în prezența picăturilor fine de apă să fie eficient ($L \sim 3 \cdot 10^{-3}$).

29 Reactorul pentru EA este conceput ca o cușcă Faraday în scopul de a permite moni-
torizarea curentului mediu de EA în timpul iradierii gazelor de ardere. Acesta se compune
31 din două tuburi din oțel inoxidabil concentrice: un tub interior închis la capete și izolat din
punct de vedere electric având diametrul interior de 0,2 m și 2,967 m lungime și un tub
33 exterior legat la împământare având diametrul interior de 0,28 m și 3,145 m lungime.
Fasciculul de electroni este introdus în incinta interioară prin două ferestre de electroni ce
închid cele două tuburi concentrice, executate din Al de 100 μm . Curentul mediu de EA este
35 cules de pe tubul interior care este izolat electric, integrat și afișat la pupitrul de comandă al
acceleratorului.

37 Pe cilindrul interior au fost fixate 15 duze de 0,2 mm prin care se introduce apa sub
formă de picături fine cu ajutorul pompei tip Aero Mist de 0,5 GPM (galoane pe minut) și
39 700 W având presiunea nominală de 70 bar. Pompa conține un filtru de particule de 5 μm .

41 Fig. 3 reprezintă schița incintei de iradiere cu EA a gazelor de ardere în prezența
PFA.

43 Incinta de iradiere cu EA a gazelor de ardere în prezența PFA este formată dintr-un
cilindru interior din oțel inoxidabil, în care se face tratamentul gazelor **1**, un cilindru exterior
din oțel inoxidabil legat la împământare **2**, inele izolatoare din teflon **3**, o fereastră de EA în
45 capătul cilindrului interior **4**, o fereastră de EA în capătul cilindrului exterior **5**, o mufă BNC
pentru monitorizarea curentului mediu de EA **6**, și sistemul de duze pentru pulverizarea
47 apei **7**.

RO 129069 B1

Apa este împinsă printr-un furtun din nylon rezistent la presiune în duzele care sunt fixate mecanic prin cleme cu șurub și distribuite elicoidal și echidistant la 120°. Presiunea înaltă determină pulverizarea apei prin duze ca picături fine de diametru de aproximativ 10 μm.	1 3
Procedeul de eliminare cu eficiență ridicată a SO ₂ și NO _x din gazele de ardere, prin iradiere cu fascicule de electroni accelerați de energie medie simultan cu dispersarea unei cantități suficiente de picături fine de apă în incinta de reacție, cuprinde următoarele etape:	5 7
Etapa 1: Se fixează geometria de iradiere a acceleratorului de energie medie:	
- se verifică pata lăsată de fasciculul de electroni pe o sticlă de 4 mm amplasată în fața ferestrei incintei de reacție, în vederea poziționării corecte a acesteia;	9
- se fixează componentele instalației experimentale;	11
- se controlează funcționarea sistemului de ventilație din camera de iradiere;	
- se controlează funcționarea corectă a mijloacelor de avertizare luminoasă care trebuie să fie active pe toată durata iradierii;	13
- se controlează condiționarea pornirii radiației de închiderea ușii camerei acceleratorului.	15
Etapa 2: Obținerea și condiționarea amestecului gazos cu poluanți:	17
- se procedează la obținerea gazelor de ardere prin pornirea arzătorului pe motorină;	
- se utilizează un combustibil lichid cu conținut ridicat de sulf și de azot pentru a obține gaze de ardere cu o compoziție chimică similară cu a gazelor industriale de la centralele electrice care ard cărbune sau petrol;	19 21
- se injectează NH ₃ în gazul de ardere înainte ca acesta să pătrundă în incinta de iradiere (se folosește o soluție apoasă de amoniac cu concentrația de 25%, care va fi preluată de o pompă dozatoare încălzită până la evaporare și apoi introdusă în sistem);	23
- se pornește controlerul pentru ajustarea temperaturii gazului la intrarea în incinta de iradiere combinată la 65...70°C, prin reglarea debitului de apă de răcire în instalația de preparare și condiționare gaze.	25 27
Etapa 3: Iradierea cu acceleratorul de electroni:	
- se controlează evacuarea oricărei persoane din camera de iradiere;	29
- se închide ușa de acces în camera de iradiere și se pornește acceleratorul de electroni;	31
- se controlează funcționarea sistemului de televiziune în circuit închis care supraveghează instalația tot timpul iradierii;	33
- se reglează și se fixează, de la pupitrul de comandă, parametrii acceleratorului și se așteaptă 1...2 min pentru ca aceștia (energia medie E _c și curentul mediu I _{med}) să se stabilizeze;	35
- se pornește iradierea cu electroni accelerați și se supraveghează stabilitatea parametrilor.	37
Etapa 4: Dispersarea unei cantități suficiente de picături fine de apă în incinta de reacție:	39
- se verifică cuplarea pompei de presiune la sistemul de duze și se alimentează pompa cu apă;	41
- se pornește sistemul de producere a picăturilor fine de apă și se reglează presiunea pompei.	43
Etapa 5: Monitorizarea amestecului gazos	45
- se măsoară concentrațiile de gaze poluante atât înainte, cât și după tratamentul cu EA în prezența PFA, în flux continuu sau periodic, în funcție de soluțiile de măsurare disponibile.	47

1 Etapa 6: Analiza produşilor solizi de reacţie:
2 - pentru obţinerea de fertilizatori în stare solidă (cristale de sulfat de amoniu şi azotat
3 de amoniu) trebuie evaporată apa. Acest lucru poate fi realizat folosind căldura gazelor de
ardere ce urmează a fi tratate la 65...70°C. Se analizează apoi produşii de reacţie solizi
5 rezultaţi cu metodă ion cromatografică.

6 Etapa 7: Oprirea instalaţiei:
7 - se opreşte sistemul de producere a PFA concomitent cu oprirea iradierii cu electroni
acceleraţi;
8 - se opreşte sistemul de producere şi condiţionare gaze de ardere;
9 - se deschide uşa camerei acceleratorului şi se aşteaptă câteva minute pentru
11 aerisire;
12 - se recuperează produşii de reacţie în vederea analizei;
13 - se pregăteşte instalaţia în vederea unei noi experimentări sau se demontează.

14 **Exemplul 1:** Tratatamentul gazelor de ardere prin iradiere cu electroni acceleraţi în
15 prezenţa picăturilor fine de apă pentru îndepărtarea SO₂ şi NO_x

16 Experimentele efectuate, în care picăturile fine de apă, care sunt produse cu o pompă
17 de înaltă presiune şi injectate simultan cu un fascicul de electroni de energie mare
(6...9 MeV) în reactorul descris mai sus, au avut următoarele scopuri:

18 - promovarea utilizării acceleratoarelor de electroni de energie medie până la mare
19 pentru eliminarea poluanţilor din gazele de ardere, deoarece pierderile de energie ale elec-
tronilor acceleraţi în ferestrele acceleratoarelor şi în spaţiul dintre ele sunt substanţial mai
21 mici la energii mai mari de electroni;

22 - reducerea parcursului util al electronilor de energie medie, care este în aer mult mai
23 mare decât diametrul reactoarelor de EA uzuale care sunt utilizate în prezent pentru îndepăr-
24 tarea poluanţilor gazoşi. Prin urmare, prezenţa de PFA simultan cu un fascicul de electroni
de energie medie face posibilă utilizarea de reactoare de EA cu dimensiuni abordabile.

25 Injectarea picăturilor fine de apă simultan cu prezenţa EA de energie mare în gazele
26 de ardere face posibilă atât scurtarea parcursului EA, cât şi îmbunătăţirea absorbţiei de
27 energie de EA şi consumarea ei în reacţii chimice utile. Un accelerator de laborator de
28 energie mare (6...9 MeV) a fost folosit pentru a pune în evidenţă efectul PFA.

29 Fig. 4 reprezintă schiţa instalaţiei realizate pentru tratarea SO₂ şi NO_x prin iradiere cu
30 electroni acceleraţi de la acceleratorul ALIN-10 în prezenţa unei cantităţi suficiente de PFA.

31 Instalaţia este formată din acceleratorul de electroni **8**, incinta de iradiere cu sistemul
32 de duze **9**, unitatea de ardere combustibil **10**, sistemul de răcire gaze **11**, ventilatorul de
33 antrenare gaze **12**, pompa dozatoare amoniac **13**, sistemul de colectare apă din proces **14**
34 şi sistemul de monitorizare gaze **15**.

35 Gazul de ardere conţine concentraţii mari de SO₂, NO_x, H₂O şi CO₂. Pentru a asigura
36 o măsurare cât mai corectă, s-a utilizat echipamentul ENDA-600, ce poate analiza urmă-
37 toarele componente: SO₂: 200...5000 ppm; O₂: 0...500 ppm; NO_x: 0...1000 ppm; O₂: 0...100 ppm;
38 CO₂: 0...25%; CO: 200...5000 ppm; O₂: 10...25%.

39 S-au instalat două sisteme de prelevare a probelor pentru monitorizarea în regim
40 continuu a concentraţiilor de SO₂ şi NO_x, la începutul procesului (înainte de injecţia de
41 amoniac), şi la ieşirea din camera de iradiere. Citirea s-a făcut în afara hălei acceleratorului.

42 Temperatura gazului la intrarea în reactor a fost măsurată cu un termocuplu.

43 Umiditatea gazului de evacuare s-a determinat prin metoda analitică manuală bazată
44 pe metoda 4EPA care foloseşte tuburi U umplute cu granule de silica gel.

45 Acceleratorul liniar de electroni ALIN-10, construit în Institutul Naţional pentru Fizica
46 Laserilor, Plasmei şi Radiaţiei, este un accelerator cu undă progresivă cu magnetron de
47 2 MW, funcţionând în banda S (2992...3001 MHz) şi având energia de fascicul de electroni
48

la putere maximă de 6,23 MeV. La ieșirea din accelerator, fasciculul trece printr-un inel colector de electroni care interceptează o fracție din totalul acestora. Prin instrumentația electronică asociată se afișează la pupitrul de comandă o valoare relativă a curentului mediu de EA.

Caracteristicile de fascicul ale acceleratorului ALIN-10 utilizate în experimente (I - curent de fascicul, E- energia de fascicul și P- puterea de EA) sunt următoarele:

$$I_{\text{exit accelerator}} = 13 \pm 1 \mu\text{A} \quad 7$$

$$E_{\text{exit accelerator}} = 9,17 \dots 0,23/+0,1 \text{ MeV}$$

$$I_{\text{reactor as Faraday cup}} \text{ (fără PFA): } 10 \dots 11 \mu\text{A} \quad 9$$

$$I_{\text{reactor as Faraday cup}} \text{ (cu PFA): } 0,5 \dots 1 \mu\text{A}$$

$$P_{\text{exit accelerator}} = 13 \mu\text{A} \times 9,17 \text{ MeV} = 119,21 \text{ W} \quad 11$$

$$P_{\text{reactor inside power}} \text{ (fără PFA)} = 10 \text{ (11)} \mu\text{A} \times 9,17 \text{ MeV} = 91,7 \text{ (100,87)} \text{ W}$$

(aproximativ 17,34 W până la 27,3 W reprezintă pierderile în și între cele două ferestre ale reactorului și alte pierderi necontrolate).

Se parcurg etapele procedurii descris anterior. 15

O serie de experimente au fost efectuate folosind un debit al gazelor de ardere de 14000 l/h. Tipul de tratament a fost cu EA și cu EA combinate cu PFA. 17

Fig. 5 reprezintă graficul eficienței de îndepărtare a SO₂ și NO_x din gazele de ardere având un debit de 14000 l/h în urma iradierii cu EA, în funcție de raportul volumic apă-vapori de apă, pentru diferite concentrații de intrare a poluanților. 19

Se poate observa că prezența PFA provoacă o creștere a eficienței de eliminare a poluanților. Acest efect este mai puternic atunci când valorile eficienței de îndepărtare în lipsa PFA, sunt mai mici. 23

Pentru diferite condiții experimentale, a fost schimbată densitatea amestecului de reacție și, din acest motiv, și adâncimea de pătrundere a EA și puterea medie de EA utilizată. În absența PFA, adâncimea de pătrundere este de 45,3 m, iar în prezența PFA (L = 0,0036), este de numai 12,6 m, astfel că puterea de EA utilizat efectiv este diferită: 9 W în absența PFA și 25 W cu PFA (deoarece lungimea reactorului este limitată la 3 m, se poate considera că raportul dintre lungimea reactorului și adâncimea de pătrundere oferă informații despre puterea efectiv utilizată). Din această valoare a puterii utilizate, se pot determina valorile reale ale densității de energie în reactor (DER) și eficiență energetică (EE), care reprezintă criterii de evaluare a procesului, exprimate prin relațiile (Zhu 2009): 31

$$DER(kJ / l) = \frac{\text{putere_de_intrare_EA_}(W)}{\text{debitul_de_gaz_}(l / \text{min})} \times 60 \times 10^{-3} \quad (4) \quad 33$$

$$EE(g / kWh) = \frac{[P]_{\text{intrare}} \times EI}{DER} \times 10^{-3} \quad (5) \quad 37$$

Unde eficiența de îndepărtare (EI) a poluanților (P) este: 39

$$EI(\%) = \frac{[P]_{\text{intrare}} - [P]_{\text{iesire}}}{[P]_{\text{intrare}}} \times 100\% \quad (6) \quad 41$$

Cu ([P] în mg/Nm³) 43

Pentru concentrații de intrare de 520 ppmv pentru SO₂ și 300 ppmv pentru NO_x au fost obținute următoarele valori pentru EE: 226,5 g/kWh pentru SO₂ și 48,7 g/kWh pentru NO_x. Aceste valori sunt mai mari decât cele obținute, de exemplu, pentru instalația industrială de la Pomorzany (123.3 g/kWh pentru SO₂ și 25 g/kWh pentru NO_x) [Squadrito G., Postlethwait E., (2009), "On the hydrophobicity of nitrogen dioxide: Could there be a "lens" effect for NO₂ reaction kinetics? Nitric Oxide", 21: 6, 104-109]. 49

Prin determinarea eficienței energetice a procesului, a fost demonstrat efectul favorabil al utilizării PFA și a fasciculelor de electroni de energie mare. 51

1

Revendicare

3

5

7

9

11

13

15

17

Procedeu de eliminare a SO_2 și NO_x din gazele de ardere industriale prin tratament cu electroni accelerați, **caracterizat prin aceea că** gazele de ardere având o concentrație inițială de SO_2 cuprinsă între 500 și 2000 ppmv și de NO_x între 40 și 300 ppmv sunt condiționate, prin injectarea în gazul de ardere a unei soluții apoase de NH_3 cu concentrație de 25%, înainte ca acesta să pătrundă în incinta de iradiere, după care temperatura gazului la intrarea în incinta de iradiere se ajustează la valori de 65...70°C, prin reglarea debitului de apă de răcire din instalația de preparare și condiționare gaze, amestecul de gaze astfel condiționat fiind introdus într-un reactor de iradiere, unde este supus iradierii cu electroni accelerați de energie medie concomitent cu dispersarea în incinta de reacție a unei cantități de picături fine de apă într-un raport volumetric față de gaz de cel puțin 0,001, monitorizarea procesului în scopul modificării parametrilor de proces, realizându-se prin măsurarea concentrațiilor gazelor poluante, atât înainte, cât și după tratamentul cu electroni accelerați în prezența picăturilor fine de apă, iar pentru obținerea produșilor solizi de reacție, respectiv cristale de sulfat de amoniu și azotat de amoniu, se evaporă apa, folosind căldura gazelor de ardere ce urmează a fi tratate.

(51) Int.Cl.

B01D 53/60 (2006.01);

B01D 53/75 (2006.01);

B01J 19/08 (2006.01)

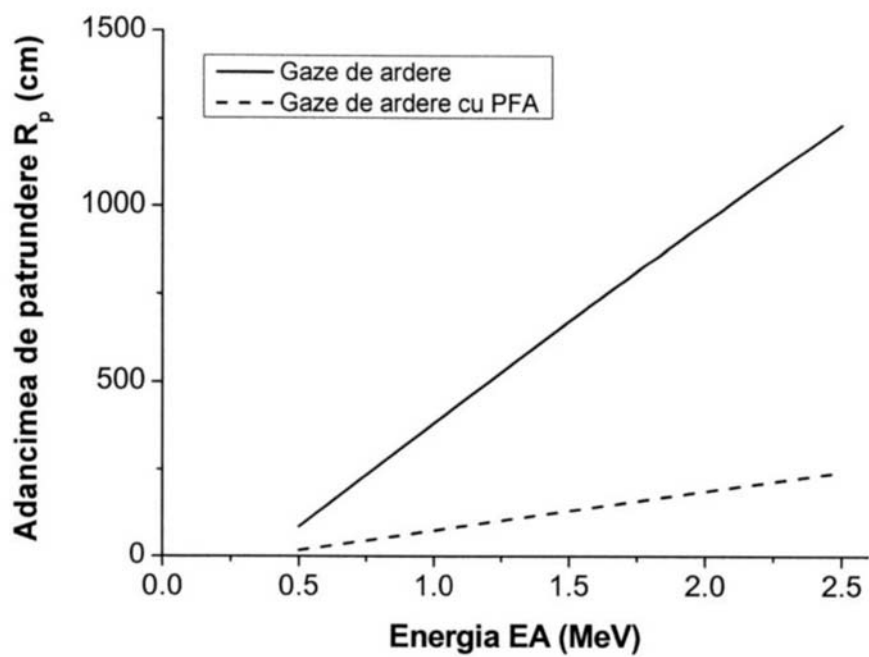


Fig. 1

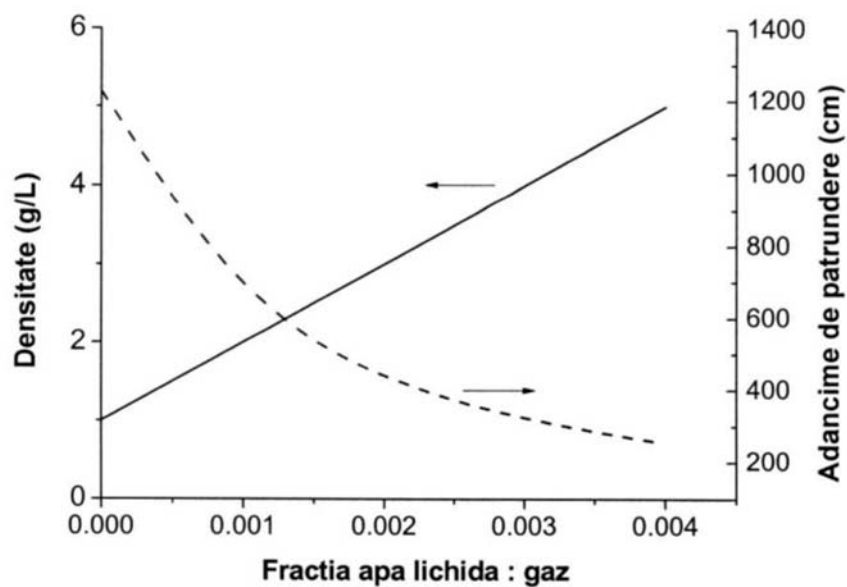


Fig. 2

(51) Int.Cl.

B01D 53/60 (2006.01);

B01D 53/75 (2006.01);

B01J 19/08 (2006.01)

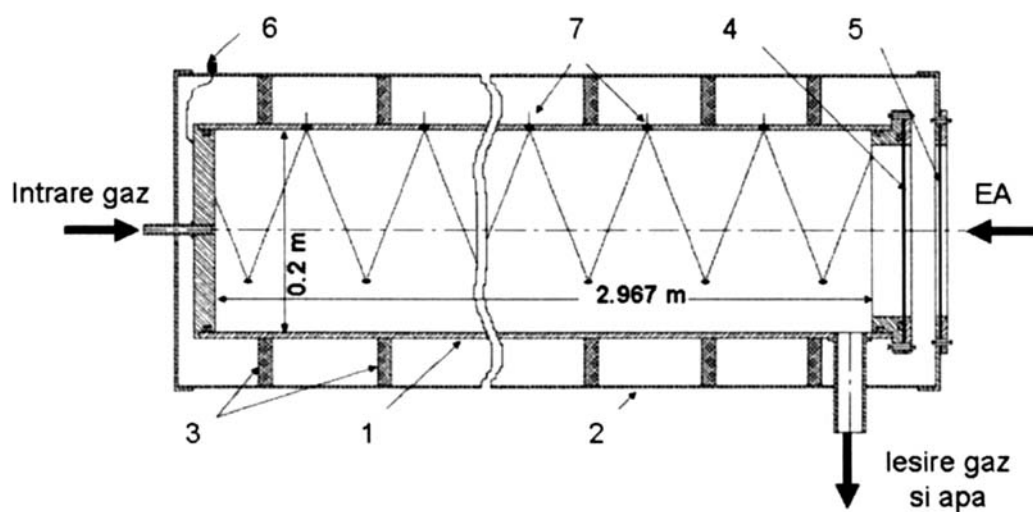


Fig. 3

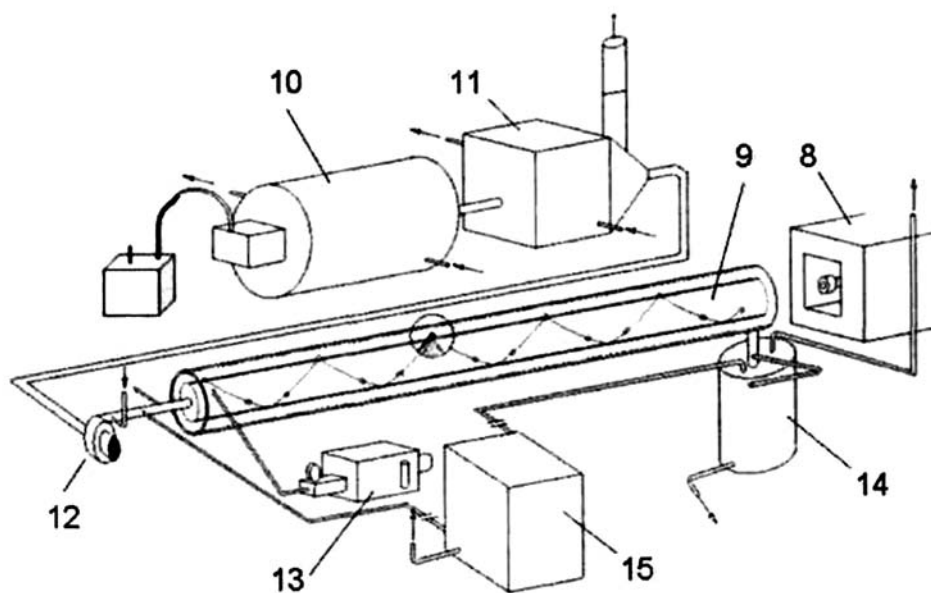


Fig. 4

(51) Int.Cl.

B01D 53/60 (2006.01);

B01D 53/75 (2006.01);

B01J 19/08 (2006.01)

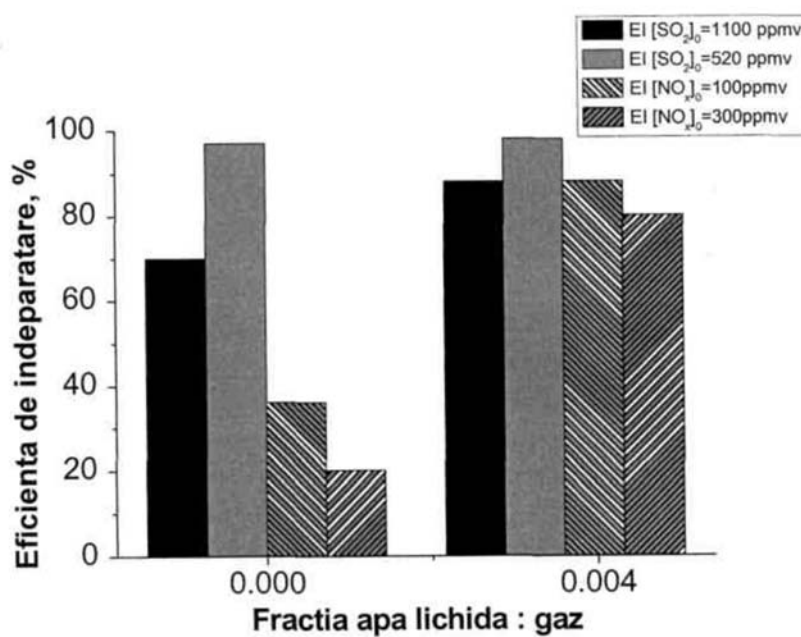


Fig. 5



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 275/2018