



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00352**

(22) Data de depozit: **21.04.2010**

(41) Data publicării cererii:
30.11.2011 BOPI nr. **11/2011**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIATIEI, STR. ATOMIȘTILOA NR.409,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **IGHIGEANU DANIEL PAUL, BD. DACIA
NR.88, ET.5, AP.21, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MARTIN DIANA, STR. LIVIU REBREANU
NR. 5 BL. 52 SC. 3 AP. 106, BUCURESTI, B,
RO;**

• **CĂLINESCU IOAN, STR. GHIRLANDEI
NR.38, BL.D1, SC.C, PARTER, AP.21,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MATEI CONSTANTIN, STR.NUCŞOARA
NR.5, BL.38, SC.1, ET.3, AP.12, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MANAILA ELENA, STR.BABA NOVAC
NR.17, BL.G13, SC.1, ET.1, AP.8,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CRĂCIUN GABRIELA, STR. SELIMBAR
NR.32, MĂGURELE, IF, RO**

(54) CREȘTEREA PERFORMANȚEI DE CONVERSIE A POLUANTILOR GAZOȘI DIN GAZELE REZIDUALE INDUSTRIALE, PRIN TRATAMENT COMBINAT CU ELECTRONI ACCELERAȚI ȘI MICROUNDE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu și la o instalație pentru îndepărțarea poluanților gazoși din gazele de ardere industriale. Procedeul conform invenției constă din iradierea cu fascicule de electroni a gazelor de ardere, simultan cu aplicarea unui tratament cu microonde. Instalația conform invenției este alcătuită dintr-un accelerator de electroni, dintr-o incintă de iradiere combinată: electroni accelerati și microunde, alcătuită dintr-o intrare (1) de gaze cu trei racorduri, o fereastră (2) pentru electroni, o incintă (3) proprietă-zisă, o sită metalică, pe care este poziționat un catalizator (4), o pâlnie (5) pentru evacuare gaze, un sistem (6) de amestec și recirculare gaze, și un sistem (7) de generație și control microunde, constituit din șase generatoare de microunde, care conțin magnetroane și transformatoare de filament pentru acestea, care injectează un câmp de microunde în incintă (3) și care sunt comandate de trei module de alimentare și control, fiecare modul cuprinzând câte două sisteme de

alimentare și control pentru două magnetroane, dintr-un sistem de producere și condiționare a amestecului gazos poluant, și dintr-un sistem de analiză a amestecului gazos înainte și după iradiere.

Revendicări: 4

Figuri: 5

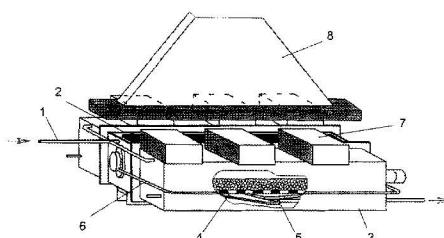


Fig. 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozitivelor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



DESCRIERE

CRESTEREA PERFORMANTEI DE CONVERSIE A POLUANTILOR GAZOSI DIN GAZELE REZIDUALE INDUSTRIALE, PRIN TRATAMENT COMBINAT CU ELECTRONI ACCELERATI SI MICROUNDE

Inventia se refera la dezvoltarea unui procedeu nou de eliminare cu eficiență ridicată a gazelor poluante (SO_2 , NO_x și compuși organici volatili) din gazele reziduale industriale, bazată pe adăugarea energiei de microunde (MU) la energia electronilor accelerati (EA) într-o incintă de reacție originală, în scopul reducerii puterii generatorului de EA prin reducerea dozei de iradiere necesara procesului. Pentru demonstrarea aplicabilității procedeului a fost realizată o instalație potential capabilă de a fi dezvoltată la scară industrială. *Scopul inventiei* este acela de scăderea consumului de energie electrică simultan cu creșterea eficienței de îndepărțare a gazelor acide (SO_2 și NO_x) și a compușilor organici volatili (COV) din gazele reziduale industriale, în stațiile existente de depoluare a gazelor cu acceleratoare de electroni.

Preocupările pentru sănătatea publică și controlul asupra ploilor acide cu efect devastator asupra covorului verde al pamantului 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. În țara noastră, există reglementări foarte stricte cu privire la emisiile de SO_2 și NO_x .

Printre tehnologiile conventionale 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 implica tehnologii chimice destul de complicate și sunt *producătoare de deseuri*, precum apă uzată, gips și catalizatori uzati.

De asemenea, poluarea cu compuși organici volatili este foarte răspândită în diferite procese din industriile chimică și metalurgică precum și la arderea combustibililor fosili și a deseuriilor. Printre efectele lor poluante putem aminti: distrugerea stratului de ozon, formarea smogului fotochimic în troposferă, contribuie la efectul de sera, pot fi toxice, urat mirosoitoare sau chiar cancerigene. Reglementările din UE sunt foarte stricte și vor fi aplicate și la noi în țara în doar cincisprezece ani. Principalele tehnologii utilizate pentru eliminarea COV din gaze sau ape uzate includ recuperarea lor prin metode de concentrare și separare (condensare, absorbtie, adsorbtie) sau distrugerea prin incinerare sau metode biochimice. Metodele de incinerare sunt cele mai

raspandite dar sunt scumpe si sunt considerate neprietenioase fata de mediu deoarece pot conduce la formarea de dioxine si alti compusi toxici. Metodele de absorbtie si adsorbtie conduc la obtinerea unor deseuri solide si lichide greu de distrus sau depozitat. Tratamentele biologice au o viteza generala mica si in plus, multi compusi chimici au o biodegradabilitate scazuta.

Tehnologia de tratare a gazelor de ardere prin iradierea cu electroni accelerati este una dintre cele mai promitatoare metode ale noii generatii de procedee de depoluare [1-3]. Este un proces de epurare uscata pentru independarea simultana a SO₂ si NO_x in care *nu este generat niciun deseu* in afara produsului secundar. Cercetarile au aratat ca iradierea gazelor de ardere cu un flux de electroni accelerati poate aduce schimbari chimice care faciliteaza independarea SO₂ si NO_x. Energia fluxului incident de electroni accelerati este absorbita de catre componente ale gazului de ardere, proportional cu fractia lor masica. Principalele componente ale gazului de ardere sunt: N₂, O₂, H₂O si CO₂ iar in concentratii mai scazute sunt prezenti si SO₂ si NO_x. Energia electronilor este consumata in procesele de ionizare, excitare si disociere ale moleculelor si in final, pentru formarea radicalilor activi liberi *OH, HO₂*, O, N si H. Aceste radicali oxideaza SO₂ si NO la SO₃ si NO₂ care in reactia cu vaporii de apa, prezenti in gazul de evacuare, formeaza acid sulfuric (H₂SO₄) si acid azotic (HNO₃). Aceste acizi vor reactiona in continuare cu amoniacul adaugat (injectat in gazul de ardere inainte ca acesta sa patrunda in vasul de procesare) pentru a forma sulfatul de amoniu ((NH₄)₂SO₄) si sulfatul-nitrat de amoniu ((NH₄)₂SO₄ 2NH₄NO₃). Aceste saruri sunt obtinute sub forma de pudra uscata folosind un colector conventional de particule. Pulberea colectata poate fi utilizata drept ingrasamant in agricultura sau ca si component pentru fertilizatorii comerciali NPK sau NPKS. Metoda a fost dezvoltata de la nivel de laborator la instalatii pilot si la instalatii industriale, ca rezultat al cercetarilor si dezvoltarii proiectelor din Japonia, SUA, Germania, China si Polonia.

Pe baza rezultatelor obtinute din studiile teoretice si din testelete pe statii pilot la nivel industrial, s-a constatat ca iradierea cu electroni accelerati este o metoda eficace de independare simultana a SO₂ si NO_x din gazele de ardere dintr-o termocentrala, dar consumul de energie electrica este in jur de 2-4% din energia electrica totala produsa in centrala. Astfel ca, la scara industriala, problema reducerii consumului de energie electrica pentru purificarea gazelor poluante prin reducerea costului fasciculului de electroni, este foarte importanta.

De asemenea, tratamentul cu electroni accelerati este recunoscut ca fiind eficient pentru orice compus organic si nu conduce la obtinerea de reziduri [4,5]. COV pot fi rapid descompusi

de radicalii liberi formati in timpul iradierii. Electronii accelerati de mare energie (~MeV), la contactul cu gazele ce contin COV, ataca componente ale aerului pentru a forma specii active N_2^+ si O_2^+ . Acestea reacționeaza cu apa din gaze pentru a forma radicalii hidroxil si oxigen. Cei din urma sunt foarte activi reacționind cu COV din gaze, transformându-i în radicali alchil care reacționeaza mai departe cu oxigenul, determinând oxidarea rapidă a COV. Produsii intermediari de oxidare (aldehyde, acizi) se obțin la iradierea cu doze mici iar atunci cind iradierea continuă oxidarea este completă, până la CO_2 si apa. Concentratia de specii active foarte mare face posibil tratamentul cu electroni accelerati a unor debite mari de gaze poluate cu COV.

Ideea procesarii materialelor prin *actiunea combinată a electronilor accelerati si a microundelor*, idee continuată în inventie, a fost generată de observația potrivit careia electronii accelerati (radiatii ionizante) și microundele (radiatii neionizante) deși interacționează cu substanța prin mecanisme fizice total diferite, sunt capabile să inducă același efecte macroscopice finale, inclusiv în ceea ce privește reducerea poluantilor din ape și gaze industriale. Aceste efecte se pot produce cu randamente mai ridicate și cu obținerea de caracteristici superioare de material fata de iradierile separate cu electroni sau cu microunde. Asocierea energiei microundelor la energia electronilor accelerati este o *metoda originală*, potential capabilă să producă randamente ridicate la consumuri reduse de energie electrică comparativ cu iradierea singulară cu electroni accelerati, prin reducerea dozelor necesare și utilizarea unor acceleratoare de puteri mai mici (costul iradierii cu microunde este mai mic decât cel al iradierii cu electroni accelerati). Prin iradierea combinată cu cele două tipuri de radiatie se are în vedere utilizarea avantajelor oferite de fiecare în parte, astfel:

Iradierea cu electroni accelerati este o metodă extrem de eficace în procesarea materialelor deoarece este capabilă să inducă reacții fizico-chimice, de cele mai multe ori fără catalizatori și inițiatori, la orice temperatură, în gaze, lichide și solide. Proprietatea de a iniția reacții chimice și deci transformări de material la temperatura camerei a adus avantaje unice iradierii cu radiatii ionizante [6,7]: randamente de practic 100% în conversia unui sistem fizico-chimic în alt sistem fizico chimic, tempi de procesare de sute și mii de ori mai scurți decât cei necesari în metodele clasice, productivitate de cca 250%-300% mai mare decât productivitatea clasica, adaptabilitate perfectă la exigentele cele mai ridicate privind calitatea mediului deoarece nu eliberează în atmosferă produsi secundari de reacție, adaptabilitate la orice grad de automatizare și control riguros al proceselor tehnologice, reducerea, în unele cazuri, a consumului de energie de 20-30

ori in comparatie cu procesele clasice. Esenta aplicatiilor fasciculelor de electroni produse de acceleratoare in procesarea materialelor consta in abilitatea EA de a modifica proprietatile fizice, chimice sau biologice ale mediilor iradiate [8-10]. Aceste efecte pot fi utilizate intr-o maniera benefica, cu minimum de efecte secundare, pentru materiale cu insusiri noi sau imbunatatite si pentru o mai buna calitate a vietii. Totusi, in unele tehnologii procesarea cu electroni accelerati necesita doze mari de radiatii, ca de exemplu in eliminarea oxizilor de azot si de sulf din gazele industriale. Doze mici de radiatii, simultan cu rate mari de procesare sunt importante pentru eficienta ridicata a tehnologiilor bazate pe iradiere si introducerea acestora la scara industriala. Ca urmare, reducerea dozelor de radiatii constituie una din directiile principale de cercetare.

Procesarea materialelor cu microunde constituie o tehnologie relativ noua care realizeaza imbunatatiri substantiale ale unor materiale si chiar produce materiale si microstructuri care nu pot fi obtinute cu alte metode. Avantajele utilizarii microundelor in prelucrarea materialelor sunt formulate astfel [11]: transfer rapid de energie electromagneticica de la microunde la molecula, efecte termice si netermice rapide, selective si volumetrice; lipsa produsilor poluantri de combustie; echipamente compacte; lipsa electrozilor; automatizare la nivel inalt. De asemenea, tratarea materialelor cu microunde nu produce emisii toxice in mediu in timpul tratamentului materialelor, asigura avantaje economice spectaculoase prin reducerea substanciala, de la cateva zeci la cateva sute de ori a timpului necesar de prelucrare a materialelor si mai ales permite obtinerea de materiale noi si microstructuri care nu pot fi obtinute prin alte metode fizice cunoscute. Literatura de specialitate [13-14] prezinta o lista ampla a numeroaselor aplicatii deja industriale ale microundelor. In realizarea unei instalatii cu microunde, se iau in considerare si alti factori deosebit de importanti in afara celor energetici si anume economia de timp de prelucrare, eficienta ridicata de proces si compatibilitata cu mediul ambiant. De asemenea, avind in vedere cerintele unei instalatii industriale de tratare a gazelor poluante (usurinta de aplicare si costuri mici) consideram ca utilizarea iradierii cu microunde este mult mai avantajoasa decit descarcarile corona sau DC.

Analiza comparativa a mecanismelor interactiei electronilor accelerati si microundelor cu substanta ne-a condus la concluzia ca modelul experimental de tratare a gazelor de ardere trebuie sa permita *iradierea simultana* cu electroni accelerati si microunde si trebuie sa contine urmatoarele componente: *Un accelerator de electroni*, ca sursa de electroni accelerati; *O incinta de reactie pentru iradiere combinata electroni accelerati si microunde* adaptata caracteristicilor

electromagnetice ale microundelor si care sa prezinte o geometrie adaptata caracteristicilor electrice si geometrice ale electronilor accelerati; *Un sistem de generare si control microunde* atasat incintei de iradiere combinata; *Un sistem de producere si conditionare a amestecului gazos poluant*; *Un sistem de analiza a amestecului gazos* inainte si dupa iradiere.

Procedeul de iradiere a poluantilor gazosi prin tratament simultan electroni accelerati si microunde

Procedeul de iradiere a poluantilor gazosi prin tratament simultan electroni accelerati si microunde cu un accelerator de electroni adevarat cuprinde urmatoarele etape:

Etapa 1: Se fixeaza geometria de iradiere a acceleratorului

- Se verifica pata lasata de fasciculul de electroni pe o sticla amplasata sub baleiorul acceleratorului, in vederea pozitionarii corecta a incintei de iradiere;
- Se fixeaza componentele instalatiei experimentale;
- Se controleaza functionarea ventilatie din camera de iradiere;
- Se controleaza functionarea corecta a mijloacelor de avertizare luminoasa care trebuie sa fie active pe toata durata iradierii;
- Se controleaza conditionarea pornirii radiatiei de inchiderea usii camerei acceleratorului;

Etapa 2: Obtinerea si conditionarea amestecului gazos cu poluanti

- In functie de poluantii gazosi studiati, se procedeaza la obtinerea, dozarea si conditionarea lor;
- Se introduce in incinta de reactie amestecul gazos ce contine poluanti;

Etapa 3: Iradierea cu acceleratorul de electroni

- Se controleaza evacuarea oricarei persoane din camera de iradiere;
- Se inchide usa de acces in camera de iradiere si se porneste acceleratorul de electroni;
- Se controleaza functionarea sistemului de televiziune in circuit inchis care supravegheaza instalatia tot timpul iradierii;
- Se regleaza si se fixeaza, de la pupitru de comanda, parametrii acceleratorului si se asteapta 1-2 minute pentru ca acestia (energia medie E_c si curentul mediu I_{med}) sa se stabilizeze;
- Se porneste iradierea cu electroni accelerati si se supravegheaza stabilitatea parametrilor;

Etapa 4: Tratamentul cu microunde

- Se pornesc sistemele de injectie microunde aflate pe reactorul de iradiere combinata concomitent cu pornirea iradierii cu electroni accelerati;
- Se regleaza puterea de microunde dorita de la sistemul de generare si control microunde.

Etapa 5: Monitorizarea amestecului gazos

- Se masoara concentratiile de gaze poluante atat inainte cat si dupa tratamentul simultan EA + MU, in flux continuu sau periodic, in functie de solutiile de masurare disponibile.

Etapa 6: Analiza produsilor solizi de reactie

- In cazul in care, in urma procesului de iradiere combinata cu electroni accelerati si microunde rezulta produsi de reactie solizi, este utilizata metoda ion cromatografica de analiza.

Etapa 7: Oprirea instalatiei

- Se opresc sisteme de injectie microunde aflate pe reactorul de iradiere combinata concomitent cu oprirea iradierii cu electroni accelerati;
- Se opreste sistemul de obtinere a amestecului de gaze cu poluantri;
- Se deschide usa camerei acceleratorului si se asteapta cateva minute pentru aerisire;
- Se recupereaza produsii de reactie in vederea analizei;
- Se pregateste instalatia in vederea unei noi experimentari.

Incinta de reactie pentru iradiere combinata electroni accelerati si microunde

Pentru realizarea incintei de iradiere combinata electroni accelerati si microunde trebuie respectate simultan urmatoarele conditii de baza:

- Conditii impuse de caracteristicile electromagnetice ale microundelor :

Pentru ca incinta sa respecte conditiile impuse de caracteristicile electromagnetice ale microundelor, aceasta trebuie sa prezinte o geometrie corespunzatoare unei *cavitati multimod* cu pereti metalici sau a unui *aplicator de microunde* cu dimensiuni interioare in concordanță cu frecvența utilizată (2,45 GHz) pentru a permite excitarea unor moduri de oscilație corespunzătoare. Aplicatorul de microunde este acea parte a unui circuit de microunde în care radiatia electromagnetică interacționează cu proba. El este special executat pentru a satisface specificul procesului tehnologic și condiția de utilizare eficientă a energiei electromagneticice, adică să absoarba fără reflexii fluxul de energie care se injectează în interiorul lui. Am ales soluția unei incinte multimod cu dimensiuni superioare lungimii de undă în spațiul liber.

- Conditii impuse de caracteristicile (electrice și geometrice) ale campului de electroni :

Incinta trebuie să permită introducerea în interiorul ei a unui camp de electroni accelerati cu o anumita energie cinetica E_c și o anumita secțiune transversală (caracteristica geometrică), ambele în concordanță cu caracteristicile oferite de acceleratorul de electroni. Aceste caracteristici impun ca prin unul din peretii metalici ai incintei să se practice o *fanta rectangulară*.

acoperita cu o folie subtire de titan sau aluminiu. Aceasta folie trebuie sa fie suficient de groasa pentru a nu permite iesirea microundelor in afara cavitatii si in acelasi timp, suficient de subtire pentru a permite penetrarea fara pierderi de energie a campului de electroni accelerati. Dimensiunile fantei acoperita cu folie metalica, denumita in continuare *fereastra de electroni*, trebuie sa corespunda dimensiunilor sectiunii transversale a campului de electroni accelerati emis de catre accelerator. Fasciculul de electroni, la iesirea din sistemul de baleiere, prezinta o geometrie de trunchi de piramida a carei baza se maresti pe masura ce electronii strabat un strat de aer din ce in ce mai gros, datorita imprastierii pe moleculele de aer sau alte materiale intalnite pe parcursul lor. In cazul instalatiei experimentale propuse, in care incinta de iradiere trebuie sa fie si cavitate electromagnetica, se impune limitarea dimensiunilor acestia la valori pentru care putem produce puteri de microunde care sa asigure un camp cu o densitate suficienta de energie electromagnetic. Am ales o dimensiune pentru incinta de iradiere apropiata de dimensiunile baleiorului acceleratorului ILU-6M. De asemenea, dimensiunile ferestrei de electroni, acoperita cu o foita de titan de 60 microni, corespunde dimensiunilor sectiunii transversale a campului de electroni accelerati emis prin fereastra baleiorului acestui accelerator, si anume 6 cm x 100 cm.

- *Conditii impuse de introducerea simultana a electronilor accelerati si microundelor:*

Introducerea simultana a unui camp de microunde si a unui camp de electroni accelerati impune pentru incinta o geometrie cu sectiune rectangulara din cateva considerente si anume:

- Campul de electroni accelerati are o sectiune rectangulara;
- Antenele de microunde utilizate au o sectiune rectangulara fiind adaptate din cupoare cu microunde casnice deoarece sunt capabile sa asigure un transfer maxim si uniform de microunde in incinta de reactie;
- Configuratia geometrica la trecerea dintre sistemul de injectie microunde si incinta cat si configuratia geometrica din interiorul incintei trebuie sa fie astfel realizata incat sa se evite formarea de concentratii locale de camp electric care sa conduca la strapungeri.

Am ales solutia unei incinte rectangulare multimod prevazuta cu mai multe fante prin care se injecteaza campul de microunde pentru asigurarea unui transfer maxim si uniform de camp electromagnetic. Pe aceeasi fata cu aceste fante se gasesc si fereastra de electroni accelerati.

- *Conditii impuse de comportarea materialelor in campuri de electroni si microunde:*

Natura materialelor implicate in constructia si utilizarea incintei de reactie este foarte importanta in cazul particular al utilizarii acestia in iradieri simultane cu electroni accelerati si

microunde datorita particularitatilor comportarii acestora in camp de radiatii, astfel ca se impune respectarea urmatoarelor conditii:

- Realizarea peretilor incintei din metale cu densitati si numar atomic mic pentru diminuarea emisiei de radiatie X de frana prin bombardament cu electroni;
- Pentru a limita pierderile ohmice in aplicatoare si ghiduri de unda, acestea sunt construite din cupru, aluminiu sau otel inoxidabil deoarece in domeniul de frecvente corespunzator microundelor adancimea de patrundere in metal este de numai cativa microni (la 2.45 GHz este de $10 \mu\text{m}$). Suprafetele lor interioare trebuie sa fie netede iar jonctiunile dintre tronsoane fara asperitati pentru evitarea pierderilor si strapungerilor;
- Introducerea in interiorul incintei de materiale rezistente la iradierea cu electroni dar transparente la microunde. Aceasta conditie este greu de realizat deoarece nu exista material neafectat de iradierea cu electroni care in acelasi timp sa fie si transparent la microunde. Subliniem ca este exclusa utilizarea de piese metalice in interiorul unui aplicator de microunde. De asemenea, este exclusa utilizarea pieselor din teflon care este un material foarte putin rezistent la iradierea cu electroni. Orice obiect introdus in interiorul incintei de reactie modifica structura modurilor de oscilatie si afecteaza sistemul de injectie de microunde. Din acest punct de vedere, incinta trebuie sa aiba o structura geometrica cat mai simpla si orificii cat mai putine si mai mici.

Am ales solutia unei incinte rectangulare multimod cu pereti din otel inoxidabil cu un volum care sa permita trecerea debitului de gaze necesar pentru efectuarea experimentelor. Dimensiunile interioare ale incintei sunt: $9\lambda \times 6\lambda \times 2\lambda$, in care λ este lungimea de unda corespunzatoare frecventei de 2,45 GHz. In interiorul incintei se pozitioneaza 2 tuburi din polietilena prin care va circula apa, astfel incat aceasta sa absoarba excesul de energie de microunde obtinut in urma iradierii amestecului de gaze. Tuburile trec prin socuri de microunde necesare pentru a evita scaparile de microunde in exterior.

In cazul tratarii compusilor organici volatili, iradierea cu electroni accelerati determina transformarea COV din gaze. De regula, aceasta transformare nu conduce la obtinerea doar de CO_2 si H_2O ci se obtin in cantitati apreciabile si produsi intermediari de oxidare. Pentru conversia completa a COV, tratamentul catalitic poate fi deosebit de util, iar menținerea catalizatorului sub o iradiere cu electroni si microunde conduce la activarea suplimentara a acestuia si la scaderea temperaturii procesului de oxidare. De aceea, in partea inferioara a incintei de reactie se

monteaza un pat din sita de otel inox pentru asezarea catalizatorului. Aceasta este realizata si pozitionata astfel incat sa nu perturbe modurile de oscilatie ale campului electromagnetic.

- *Sistemul de injectie microunde in incinta de reactie*

Sistemul de injectie microunde trebuie sa fie alcautuit din sisteme si componente de microunde care sa permita mentinerea stabilitatii frecventei campului electromagnetic injectat in incinta, posibilitatea compensarii neadaptarii dintre impedanta de iesire a sistemului de injectie si impedanta de intrare a incintei, protectia generatorului de microunde de actiunea distrugatoare a undelor electromagnetice reflectate, posibilitatea reglajului nivelului de putere de microunde injectate precum si posibilitatea monitorizarii nivelului de putere incidenta si reflectata.

Adaptarea si utilizarea cuptoarelor casnice cu microunde in cercetarea stiintifica este facilitata de simplitatea constructiei si a modului de utilizare, adaptabilitatea incintei cu microunde (cavitatea multimod) la o foarte larga gama de tipuri de sisteme materiale care pot fi procesate si studiate in microunde, costul scazut in comparatie cu instalatiile specializate pentru un domeniu ingust de cercetare si aplicare, folosirea ca generator de microunde a unui magnetron robust, cu eficienta ridicata (70%), racit cu aer, prevazut cu magnet permanent si care nu necesita izolator cu ferita pentru protectie la sarcini neadaptate. La realizarea sistemului de generare si injectie microunde in incinta de iradiere combinata au fost utilizate cuptoare cu microunde de uz casnic modificate structural si functional, mecanic si electric.

In Fig.1 este prezentata schita incintei de iradiere combinata electroni accelerati + microunde pentru eliminarea SO₂ si NOx formata dintr-o cavitate rectangulara multimod (1), un sistem de injectie microunde cu 6 magnetroane de 2,45 GHz si 700 W putere maxima (2), fereastra pentru patrunderea electronilor accelerati (3), socuri de microunde (4).

In Fig. 2 este prezentata schita acestei incinte adaptate pentru indepartarea compusilor organici volatili, in prezenta unui catalizator. Gazele tratate cu EA + MU trec printr-un pat de catalizator aflat pe parte inferioara a reactorului si sunt evacuate printr-o palnie atasata incintei. Incinta este astfel formata dintr-o intrare de gaze cu 3 racorduri (1), fereastra pentru electroni (2), incinta de iradiere combinata (3), sita metalica pe care este asezat catalizatorul (4), palnia pentru evacuare gaze (5), sistemul de amestec si recirculare gaze (6) si sistemul injectie microunde (7). In figura este reprezentat si baleiorul acceleratorului de electroni (8).

Sistemul de generare microunde atasat incintei de iradiere combinata

Sistemul de generare microunde este constituit din:

- *Sistemul de injectie microunde*, constituit din 6 generatoare de microunde care contin magnetroane de 2,45 GHz si transformatoarele de filament pentru acestea, care furnizeaza campul de microunde in interiorul cavitatii rectangulare multimod (incinta de reactie);
- *Sistemul de alimentare si control magnetroane* care se pozitioneaza in afara camerei de iradiere. Instalatia contine 3 module de alimentare si control, fiecare modul continand cate doua sisteme de alimentare si control pentru 2 magnetroane.

Pentru realizarea sistemului de generare microunde am utilizat 6 cuptoare casnice cu microunde de 700 W. Cele sase cuptoare au fost dezmembrate si reutilizate pe componente in proportie de 90% in constructia sistemelor de injectie cu microunde. Componentele demontate din cuptoare si reutilizate au fost magnetroanele, transformatoarele anodice, diodele de inalta tensiune, condensatoarele de inalta tensiune, protectiile termice, ventilatoarele pentru racirea magnetroanelor, micro-interupatoarele de securizare a usilor, filtrele de retea, etc. Am ales aceasta solutie deoarece achizitionarea separata a acestor componente costa cel putin dublu in comparatie cu achizitionarea unor cuptoare casnice de microunde.

Deoarece incinta de reactie se afla in camera de iradiere, este necesar ca si comanda regimurilor de iradiere cu microunde sa se faca de la distanta, adica din camera de comanda a acceleratorului, in scopul sincronizarii acestora cu regimurile de iradiere cu electroni accelerati,

Principalele modificari efectuate asupra cupitorului cu microunde, sunt urmatoarele:

Modificările mecanice au constat in separarea compartimentelor electrice ce contin si generatoarele de microunde (magnetroanele) si fixarea lor pe incinta de iradiere combinata pe care s-au decapat fante pentru injectarea campului de microunde, demontarea din compartimentul destinat magnetronului a acelor componente care sunt necesare pentru a fi reasamblate in sistemul de alimentare si control magnetron amplasat in camera de comanda, acoperirea fantei prin care magnetronul emite campul de microunde cu un plastic transparent la microunde care trebuie sa permita patrunderea fara pierderi de energie a microundelor in incinta de reactie si care trebuie sa fie etansata corespunzator pentru a nu permite iesirea microundelor in afara cavitatii, asigurarea contactului electric si etansarea la presiunea de gaze intre intregul compartiment electric separat de cuptorul clasic de microunde si peretele incintei de reactie.

Modificările electrice au fost necesare pentru a permite reglarea continua si in limite largi, de la zero la valoarea maxima, a puterii de microunde injectate in incinta de iradiere combinata si a timpului de iradiere, masurarea continua in timpul iradierii a puterii de microunde si comanda

de la distanta a regimurilor de iradiere cu microunde. Pentru realizarea acestor cerinte transformatorul anodic s-a reasamblat in sistemul de alimentare si control magnetron 2,45 GHz care a fost completat cu un autotransformator (ATR) pentru varierea tensiunii in primarul transformatorului anodic, cu un sistem pentru masurarea si afisarea curentului mediu al magnetronului care este proportional cu puterea de microunde si poate fi variat cu echipamentul ATR si cu un releu de timp pentru monitorizarea timpului de iradiere cu microunde. In compartimentul electric al cuputorului, alaturi de magnetron, s-a introdus un nou transformator de filament cu infasurarea secundara prevazuta cu izolatie de inalta tensiune fata de infasurarea primara, deoarece tensiunea de filament de $\approx 3V$ se aplica pe catodul magnetronului care se gaseste la potential inalt fata de pamant.

Schita de ansamblu a sistemului de alimentare si control a modulelor generatoare de microunde este prezentata in Fig. 3. In *camera de iradiere*, sub baleiorul acceleratorului (1) se afla incinta de iradiere combinata (2) prevazuta cu fereastra pentru electroni, pe care se afla montate sistemele de injectie microunde (4) ce au in componenta magnetroane de 2,45 GHz (5) avand filamentele alimentate de la transformatoare de filament (6) special realizate. In *camera de comanda* se gasesc sistemele de alimentare si control magnetroane (7) ce contin blocuri de formare impulsuri de inalta tensiune pentru anod magnetron (8), transformatoare anodice de inalta tensiune (9), sisteme de reglaj (10) si masurare (11) putere microunde.

Exemplul 1: Tratamentul gazelor acide din gazele de ardere prin iradiere simultana electroni accelerati si microunde cu acceleratorul ILU-6M

Conform schemei din Fig. 4, se realizeaza instalatia formata din acceleratorul de electroni (1), incinta de iradiere combinata (2), sistemele de injectie microunde (3), unitatea de ardere combustibil (4), sistem evacuare gaze (5), filtru particule (6), robinet reglaj debit (7), ventilator (8), pompa dozatoare apa (9), pompa dozatoare amoniac (10), camera de evaporare (11), sistem colectare apa proces si sistem de monitorizare gaze (13). Se parcurg etapele procedeului de iradiere a poluantilor gazosi descris anterior. Detaliem, in continuare, doar activitatile specifice reducerii simultane a gazelor acide (SO_2 si NO_x) din gazele de ardere prin tratament combinat electroni accelerati si microunde cu acceleratorul ILU-6M:

Etapa 1: Se fixeaza geometria de iradire a acceleratorului ILU-6M

Etapa 2: Se porneste modelul experimental de simulare a gazelor de ardere

- In arzator se arde un combustibil lichid in care se adauga un compus organic cu sulf (de exemplu CS₂) in scopul obtinerii concentratiei dorite de SO₂. In cazul in care concentratia de NO nu este suficienta, dupa conditionarea gazului se va alimenta in sistem NO dintr-o butelie de gaze, cu un debit masurat.

- Se reduce temperatura gazului de ardere in racitorul de aer.
- Gazul de ardere se divizeaza in doua fluxuri: unul va fi atras catre instalatia de laborator de catre ventilator, iar restul va fi eliminat in atmosfera prin cosul de evacuare.
- Pentru conditionarea instalatiei inainte si dupa teste se arde un combustibil fara sulf.

Etapa 3: Conditionarea gazului de ardere

- Se porneste sistemul de dozare a vaporilor de apa pentru a creste umiditatea gazului de ardere la nivelul dorit. Apa este preluata cu o pompa dozatoare cu piston si evaporata inainte de a fi introdusa in sistem.
- Se injecteaza NH₃ in gazul de ardere inainte ca acesta sa patrunda in incinta de iradiere. Se foloseste o solutie apoasa de amoniac cu concentratia de 25% care va fi preluata de o pompa dozatoare incalzita pana la evaporare si apoi introdusa in sistem.
- Se porneste controlerul pentru ajustarea temperaturii gazului la intrarea in incinta de iradiere combinata la 65 - 70°C, prin reglarea debitului de apa din racitorul de gaz.

Etapa 4: Iradierea cu acceleratorul ILU-6M

Etapa 5: Tratamentul cu microunde

Etapa 6: Monitorizarea amestecului de gaz

- Gazul de ardere contine concentratii mari de SO₂, NO_x, H₂O si CO₂. Pentru a asigura o masurare cat mai corecta, se utilizeaza echipamentul ENDA-600 ce poate analiza urmatoarele componente: SO₂: 200–5000 ppm; 0–500 ppm; NO_x: 0–1000 ppm; 0–100 ppm; CO₂: 0–25 %; CO: 200–5000 ppm; O₂: 10–25 %.
- Se instaleaza doua sisteme extractive pentru monitorizarea in regim continuu a concentratiilor de SO₂ si NO_x, la inceputul procesului (inainte de injectia de amoniac), si la iesirea din proces (dupa sacul filtrant). Citirea se face in afara camerei de iradiere.
- Temperatura gazului la intrarea in reactor este masurata cu un termocuplu.
- Umiditatea gazului de evacuare se determina prin metoda analitica manuala bazata pe metoda 4EPA care foloseste tuburi U umplute cu granule de silice gel.

Etapa 7: Analiza produsilor solizi de reactie

- Gazul care paraseste incinta de procesare trece apoi printr-o camera de retentie pentru a asigura un timp de stationare suficient pentru formarea produsului secundar.
- Sarurile formate se recupereaza ca pulbere uscata folosind saci filtranti. Sacii de Goretex cu imbracaminte de teflon vor fi folositi pentru colectarea produsului secundar intr-o incinta incalzita pentru a evita condensarea apei din gaze.
- In urma procesului de iradiere combinata cu electroni accelerati si microunde si in prezenta amoniacului, oxizii acizi SO_2 si NO_x sunt transformati intr-un amestec de compusi de sulfat de amoniu si respectiv azotat de amoniu. In lipsa iradierii (sau la doze de iradiere insuficiente) in produsul solid mai pot apare si sulfit respectiv azotit de amoniu. Proportia dintre sulfat si azotat este data de proportia initiala dintre SO_2 si NO_x . In scopul identificarii anionilor de sulfat si de sulfit, azotat si azotit este utilizata metoda ion cromatografica.

Etapa 8: Oprirea instalatiei

Rezultatele experimentale au fost obtinute in urmatoarele conditii: temperatura amestecului de gaze $65\text{-}70^{\circ}\text{C}$, debitul de gaze de ardere $1,5 - 2 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$, 10% concentratie de CO_2 , $1500 - 2000 \text{ ppm}$ concentratie initiala de SO_2 , $350 - 600 \text{ ppm}$ concentratie initiala de NO_x , 7% concentratie apa, NH_3 adaugat stoichiometric pentru transformarea completa a SO_2 si NO_x .

Analiza rezultatelor au condus la urmatoarele concluzii:

- Tratamentele separate cu electroni accelerati si cu microunde, precum si cele simultane, sunt foarte eficiente in cazul eliminarii SO_2 indiferent de concentratiile initiale sau de debite;
- Valori apropiate de 100% a eficientei de indepartare a SO_2 sunt obtinute chiar si numai cu microunde care, in general, sunt mai putin eficiente decat electronii accelerati;
- Eficienta de indepartare a NO_x este mult mai mica decat cea a SO_2 pentru tratamentele separate cu electroni accelerati (75-85%) si cu microunde (max. 40%), depinzand de concentratia initiala, concentratiile apei si amoniacului, temperatura si debitul gazului, puterea de microunde si de fascicul de electroni, dar creste semnificativ prin tratamentul simultan pana la 98%;
- Eficienta de indepartare a NO_x creste incet dar constant cu cresterea puterii de microunde;
- Utilizarea aditionala a energiei de MU la energia EA duce la scaderea dozei de iradiere cu electroni pentru aceleasi eficiente de indepartare, in special pentru SO_2 , la doze de pana la 10 kGy.
- In concluzie, iradierea simultana cu electroni accelerati si microunde este o metoda eficienta de indepartare *simultana* a oxizilor de sulf si de azot din gazele de ardere fara sa se genereze deseuri si cu costuri mai mici decat iradierea singulara cu electroni.

Exemplu de rezultate experimentale:

Tipul de tratament	Debit de gaz [m ³ /h]	SO ₂ [%]		NOx	
		Concentratie initiala [ppmv]	Eficienta [%]	Concentratie initiala [ppmv]	Eficienta [%]
MU (1,5 kW)	1,5	1500	89,5	350	22
MU (1,85 kW)	1,5	1500	89,5	350	36,5
EA (88 W)	2	2000	99,9	600	62
EA (88 W) + MU (1,18 kW)	2	2000	100	600	98

Exemplul 2: Tratamentul compusilor organici volatili prin iradiere simultana electroni accelerati si microunde cu acceleratorul ILU-6M

Pentru indepartarea compusilor organici volatili (COV) este de preferat oxidarea lor totala, rezultand numai H₂O si CO₂. Pentru multe tehnologii care folosesc fascicule de electroni, procesele de excitare, ionizare si disociere produc specii chimice care nu sunt direct utilizabile pentru oxidarea COV si care consuma o mare parte din energia de intrare. Astfel, oxidarea incompleta poate conduce la producerea de produse de reactie toxice. Pentru a depasi aceste limitari la indepartarea COV, propunem o tehnica hibrida bazata pe utilizarea combinata a electronilor accelerati, microundelor si oxidarii catalitice. Conform schemei din Fig. 5 se realizeaza instalatia formata din acceleratorul de electroni (1), incinta de iradiere combinata cu pat de catalizator (2), sistemele de injectie microunde (3), compresor de aer comprimat (4), robinet reglare debit (5), valva de siguranta (6), filtru carbune absorbant (7), rotametru (8), pompa dozatoare de apa (9), pompa dozatoare COV lichid (10), camera de evaporare (11), sistem colectare apa proces (12), robinet cu 3 cai pentru selectie proba (13) si sac Tedlar pentru prelevare proba gazoasa (14).

Un amestec de hexan (H) si toluen (T), cu o concentratie initiala de [H]_i + [T]_i = 1000 ppmv + 1000 ppmv diluat in aer continand 7% vaporii de apa a fost utilizat in experimente.

In experimentele de descompunere a compusilor organici volatili s-au determinat concentratiile de oxizi de carbon si de COV (cele initiale, ci si cele nou aparute). Pentru a obtine o mai buna evaluare a procesului de oxidare a fost determinata eficienta de descompunere, Ed (eficienta de conversie a COV in orice produse) si eficienta de oxidare, Eo (eficienta pentru conversia de COV in oxizi de carbon):

$$Ed = \frac{[COV]_0 - [COV]_t}{[COV]_0} * 100 \quad Eo = \frac{\frac{[CO_2]_t - [CO_2]_0 + [CO]_t}{Nr.Catomi}}{[COV]_0 - [COV]_t} * 100$$

unde: 0 este concentratia initiala in ppmv si t este concentratia dupa tratament in ppmv

Am urmarit incalzirea catalizatorului V_2O_5 in incinta de reactie la 200 - $300^{\circ}C$, astfel incat temperatura gazelor la iesirea din reactor sa fie de numai 70 - $80^{\circ}C$. Incalzirea catalizatorului prin actiunea combinata microundelor si a electronilor accelerati constituie un avantaj important al metodei deoarece consumul de energie este minim, iar instalatia nu are nevoie de schimbătoare de caldura complicate. Se parcurg etapele procedeului de iradiere a poluantilor gazosi descris anterior. Detaliem, in continuare, doar activitatile specifice descompunerii compusilor organici volatili, prin tratament combinat electroni accelerati si microunde cu acceleratorul ILU-6M:

Etapa 1: Se fixeaza geometria de iradire a acceleratorului ILU-6M

Etapa 2: Pregatirea concentatiilor de diferiti compusi organici volatili

- Se alege compusul organic volatil ce va fi supus testarilor (de ex. hexan si/sau toluen).
- Se calibreaza aparatul de masura pentru componentul ales conform instructiunilor de calibrare.
- Compusul organic volatil ales se introduce intr-o biureta si cu ajutorul unei pompe dozatoare, se obtine debitul dorit de COV lichid, care patrunde in vaporizator.
- Cu ajutorul altrei pompe dozatoare, se obtine debitul dorit de apa care patrunde in vaporizator.

Etapa 3: Introducerea gazului ales in incintade reactie

- Cu ajutorul compresorului, prin robinetul de reglare debit, se genereaza aer la un debit constant masurat cu ajutorul unui rotametru.
- Aerul intra in vaporizator, iar amestecul omogenizat de COV patrunde in reactor.
- Se porneste sistemul de amestec si recirculare gaze (6) a incintei adaptate pentru tratamentul COV (Fig. 2) in vederea omogenizarii amestecului de gaze.
- Amestecul careiese din reactor trece printr-un vas de colectare apa, iar gazele sunt evacuate.

Etapa 4: Iradierea cu acceleratorul ILU-6M

Etapa 5: Tratamentul cu microunde

Etapa 5: Prelevarea probelor si analiza

- Pentru masuratori preliminare la intrarea si la iesirea din reactor, se conecteaza analizorul de gaze TLV PANTHER prin robinetul cu 3 cai pentru selectie proba.

- Se preleveaza probe de gaz inainte si dupa incinta de iradiere in pungi Tedlar, in vederea analizelor pe gaz-cromatograf. Pentru a determina concentratiile relative ale compusilor din amestecul de COV in aer si ale produsilor de oxidare (CO_2 si CO), s-a utilizat chromatografia de gaze GC. Analizele s-au efectuat cu gaz chromatograful Fissons 8330 prevazut cu un detector cu ionizare in flacara (FID) si hidrogen ca si gaz purtator pentru analiza COV si gaz chromatograful Buck prevazut cu un detector cu ionizare in flacara (FID) si cu al doilea detector de conductivitate termica (TCD) avand ca si gaz purtator heliul, pentru analiza COV si a oxizilor de carbon (CO si CO_2).

- Dupa terminarea masuratorilor, se deconecteaza pompa de recirculare din circuit si se conecteaza compresorul pentru curatirea incintei prin circulatia aerului atmosferic.

Etapa 8: Oprirea instalatiei

Experimentele au evidențiat faptul că, în general, eficiența de îndepărțarea a COV prin tratament cu microunde crește odată cu creșterea concentrației initiale, dar scade puternic cu creșterea debitului de gaz. Acest lucru contrastează cu iradierea cu electroni accelerati că în care eficiența de îndepărțarea a COV crește odată cu scăderea concentrației initiale și nu este influențată de debitul de gaz.

Prin combinarea iradiierii cu electroni cu tratamentul cu microunde în prezenta catalizatorului, am obținut o eficiență de îndepărțare ridicată la orice concentrație de poluanți și la orice debit.

Exemplu de rezultate experimentale:

Iradiere EA+MU; $[\text{H}]_i = 1000 \text{ ppmv}$; $[\text{T}]_i = 1000 \text{ ppmv}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 7\%$;								
P_{EA} kW	P_{MU} W	T $^{\circ}\text{C}$	E_d %		$E_{d(H+T)}$ %	CO ppmv	CO_2 ppmv	E_o %
			Hexan	Toluen				
2,7	900	150	58,9	56,99	58,05	685	1139	16,2
5,4	900	150	73,07	73,51	73,25	1920	2111	34,8
8,1	900	150	76,97	77,3	77,1	5077	3596	76,8
2,7	1298	188	68,2	81,65	74	2739	2003	41,41
5,4	1298	188	76,15	75,05	75,64	5061	3050	75
8,1	1298	188	85,3	83,3	84,4	11244	6753	100
5,4	1298	210	87,9	84,9	86,4	5573	3621	78

REVENDICARI

1. Procedeu de indepartare cu plasma non-termica a poluantilor gazosi din gazele de ardere industriale **caracterizata prin aceea ca** se utilizeaza simultan iradierea cu fascicule de electroni (radiatie ionizanta) cu tratamentul cu microunde (radiatie neionizanta). Fasciculele de electroni sunt foarte eficiente in transferarea unei mari cantitati de energie in gaze, formandu-se specii active abundente care sunt consumate in reactii chimice din care o parte conduce la conversia poluantilor gazosi, in timp ce microundele au abilitatea de a sustine plasma non-termica in reactoare mari, fara electrozi. Folosirea aditionala a energiei de microunde la energia electronilor accelerati poate creste numarul de specii active datorita prezentei unui mare numar de electroni liberi indusi de un posibil mecanism de multiplicare. Acest efect determina scaderea dozei de iradiere cu electroni accelerati cu mentionarea sau chiar imbunatatirea eficientei de indepartare a poluantilor.
2. Instalatie de reducere a poluantilor gazosi prin iradiere simultana cu electroni accelerati si microunde **caracterizata prin aceea ca** are in componenta o incinta de iradiere combinata si un sistem de generare microunde atasat.
3. Incinta de iradiere simultana cu electroni accelerati si microunde **caracterizata prin aceea ca** respecta simultan conditii de baza impuse de caracteristicile electromagnetice ale microundelor, caracteristicile (electrice si geometrice) ale campului de electroni accelerati, introducerea simultana a electronilor accelerati si microundelor, comportarea materialelor in campuri de electroni accelerati si microunde.
4. Sistemul de generare microunde atasat incintei de iradiere combinata **caracterizat prin aceea ca** este adaptat din cupoare cu microunde casnice modificate electric si mecanic permitand reglajul si masurarea nivelului de putere de microunde injectat in reactor. Sistemul permite comanda de la distanta a regimurilor de iradiere cu microunde in scopul sincronizarii acestora cu regimurile de iradiere cu electroni accelerati in experimentele de iradiere combinata si este format din sistemul de alimentare si control magnetroane pozitionat in afara camerei de iradiere si sistemul de injectie microunde montat pe incinta de iradiere combinata.

0 - 2 0 1 0 - 0 0 3 5 2 - -
21 -04- 2010

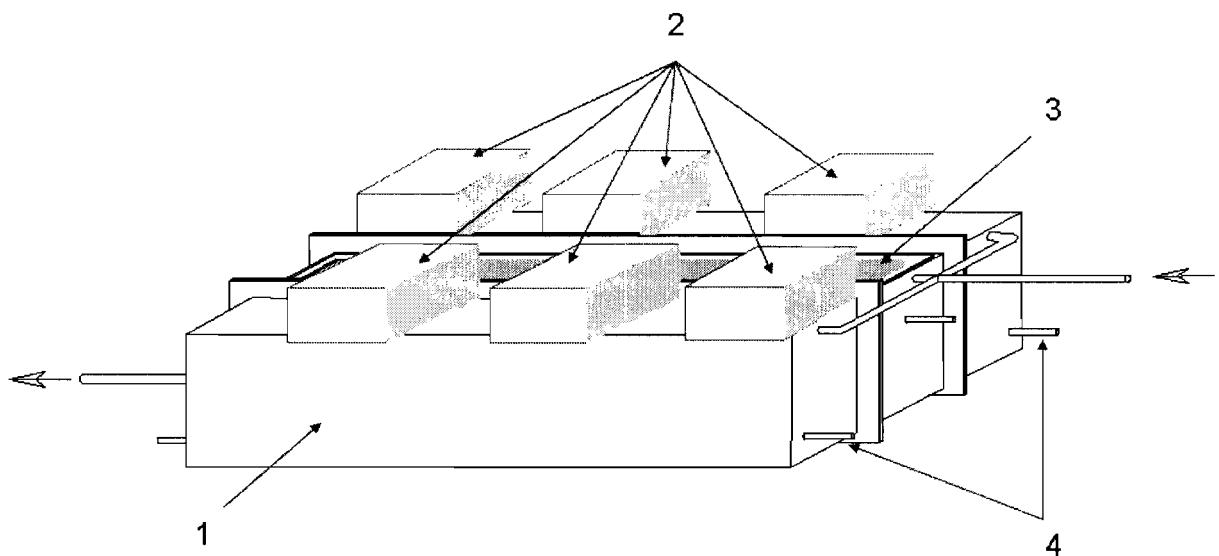


Fig. 1

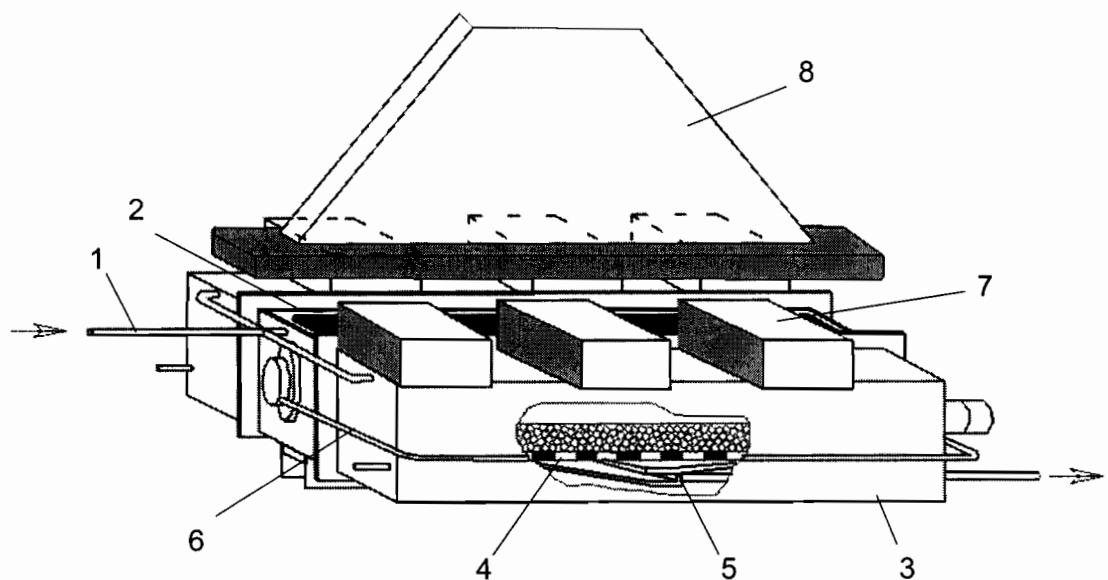


Fig. 2

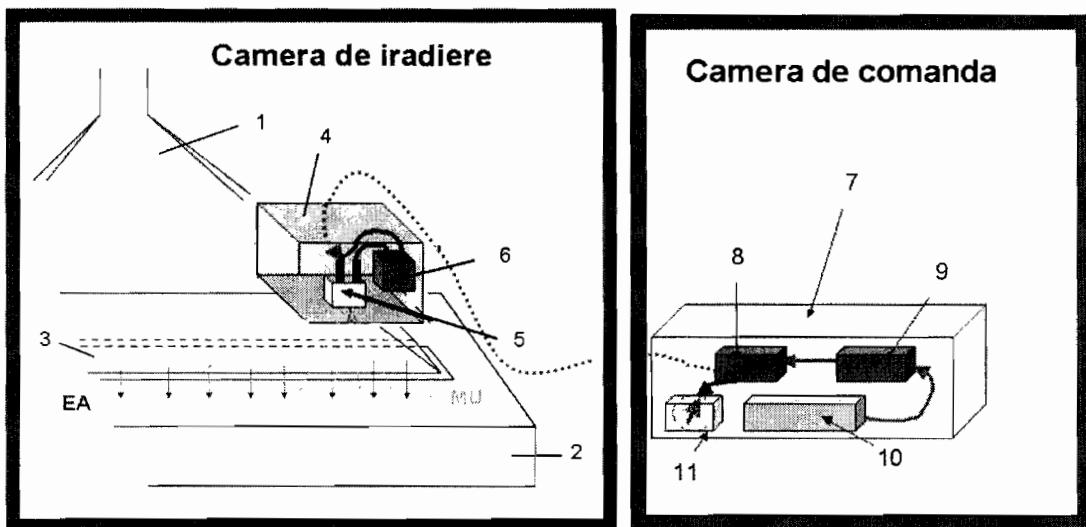


Fig. 3

21 -04- 2010

52

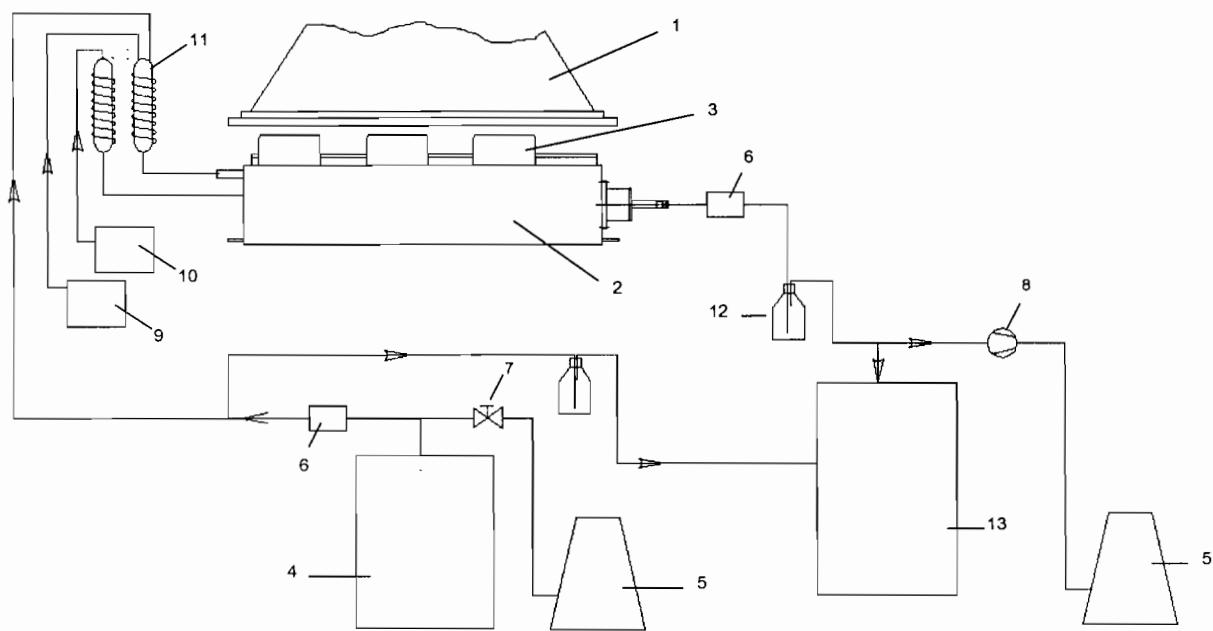


Fig. 4

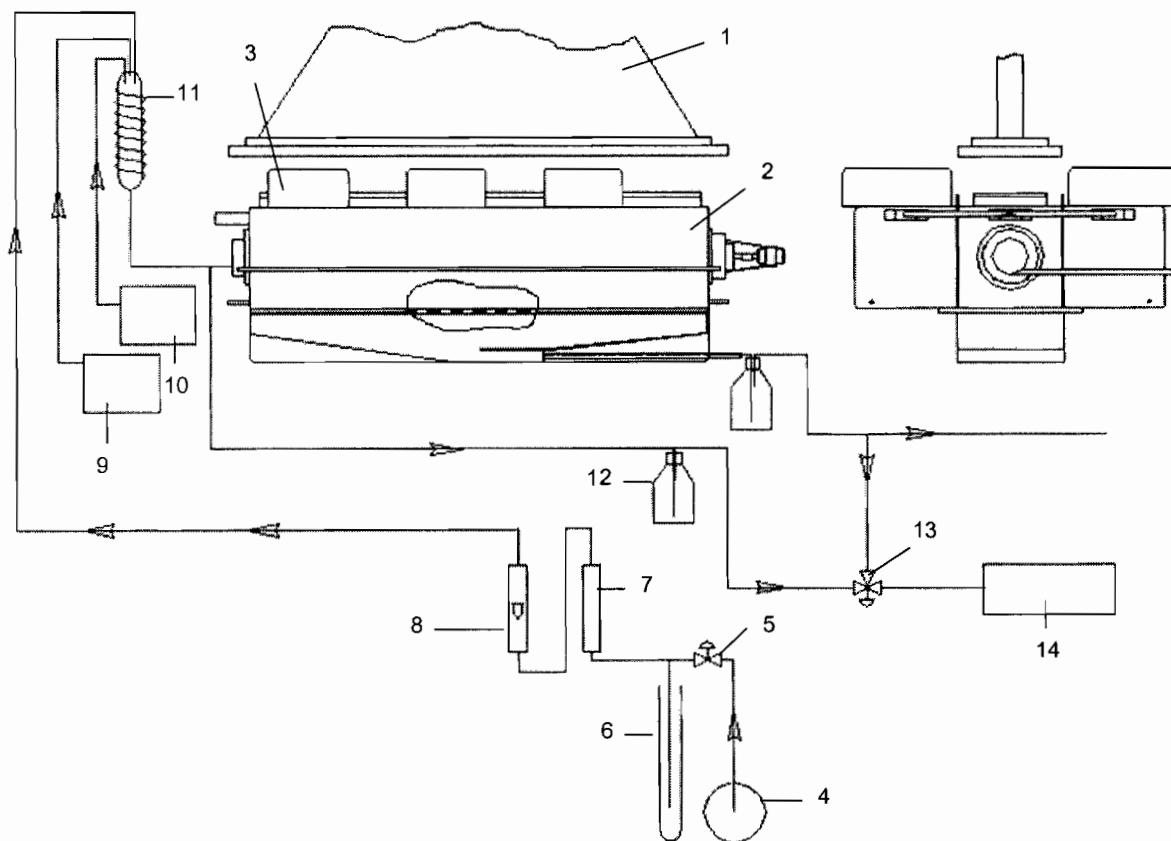


Fig. 5