



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00410**

(22) Data de depozit: **02/05/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2016** BOPI nr. **3/2016**

(41) Data publicării cererii:
28/02/2012 BOPI nr. **2/2012**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA DE NORD DIN BAIA
MARE, STR.DR.VICTOR BABEȘ NR.62 A,
BAIA MARE, MM, RO**

(72) Inventatori:
• **HOTEA VASILE,
STR. DR. VICTOR BABEȘ NR.41/83,
BAIA MARE, MM, RO;**

• **BĂDESCU GABRIEL, STR.MINERILOR
NR.6/1, BAIA MARE, MM, RO;**
• **JUHASZ JOZSEF, ALEEA ZAMBILEI
NR.14, BAIA MARE, MM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**WO 2009/153351 A1; EP 1716911 A1;
RO 125756 B1**

(54) **INSTALAȚIE DE ÎNDEPĂRTARE A DIOXIDULUI DE CARBON
DIN GAZELE REZIDUALE**



RO 127080 B1

1 Inventția se referă la o instalație de îndepărtare a dioxidului de carbon din gazele
reziduale rezultate din procesele metalurgice, chimice și industria cimentului.

3 Este cunoscut interesul pentru diverse metode și sisteme de reținere a dioxidului de
carbon din gazele reziduale, ca urmare a relației potențiale dintre schimbările climatice și
5 emisiile de CO₂, dioxidul de carbon fiind considerat gaz de seră, care contribuie la încălzirea
globală. Prin urmare, este necesar un sistem eficient de captare a dioxidului de carbon din
7 gazele reziduale, de dimensiuni și cu costuri mici și eficiență ridicată de reținere a dioxidului
de carbon.

9 Astfel, în brevetul de invenție **EP 2332632 B1** este descris un procedeu de îndepăr-
tare a dioxidului de carbon din gazele de ardere ce rezultă din procesul de obținere a cimen-
11 tului, în două etape, cu un solvent chimic, de preferință, carbonat de sodiu și/sau hidroxid de
sodiu, care este introdus într-o coloană de absorbție pe la partea superioară, iar gazele de
13 ardere intră axial pe la partea inferioară a acesteia.

De asemenea, în cererea de brevet **EP 1716911 A1** sunt prezentate trei exemple de
15 captare a CO₂ din gazele arse, prin tratarea acestora cu soluții având un component unic,
cum ar fi carbonatul de sodiu, carbonat de potasiu sau amine (MEA, AMP), iar gazele arse
17 rezultate de la incinerarea deșeurilor municipale sau centrale termice au fost alimentate axial
într-un sistem absorbant, cu absorbția CO₂ și formarea unui produs insolubil de bicarbonat
19 de sodiu impurificat. Un dezavantaj major pentru configurația în sisteme monocomponente
a absorbantului este cinetica reacției și viteza de absorbție a CO₂, care este mult mai lentă
21 decât în sisteme multicomponente.

În cererea de brevet **WO 2009/153351 A1** este descris un proces de îndepărtare a
23 CO₂ dintr-un gaz rezidual introdus axial în scrubber, care constă din contactul gazului într-un
sistem absorbant cu o soluție apoasă formată din unul sau mai multe amestecuri de
25 carbonați, în prezența unui accelerator care poate fi o amină (MEA), și care reacționează cu
o parte din CO₂, cu formarea unui compus de bicarbonat concentrat în suspensie, iar o parte
27 din soluția apoasă este returnată în absorber. Suspensia de bicarbonat concentrată este pre-
surizată și trimisă la un regenerator încălzit, pentru eliberarea CO₂, iar soluția de carbonat
29 este recirculată în proces. Dezavantajul constă în introducerea axială a gazului în scrubber,
ce reduce efectul mișcării turbionare a volumului de fluid (gazul de ardere) și, implicit, trans-
31 ferul de masă în sistemul gaz-lichid.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unei asocieri optime
33 a elementelor constructive și dimensionale ale zonei de absorbție chimică a dioxidului de
carbon din gazele reziduale, care să conducă atât la mărirea vitezei de absorbție, cât și a
35 suprafeței de contact gaz-lichid.

Instalația conform invenției, de îndepărtare a dioxidului de carbon din gazele rezi-
37 duale, elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că este constituită dintr-un scrubber, un
vas de stocare și preparare a soluției de solvent de carbonat de sodiu și potasiu, niște
39 pompe de transvazare și recirculare a soluției pe circuite, un filtru pentru reținerea impurită-
ților, un schimbător de căldură de încălzire a suspensiei solvent-dioxid de carbon, un regene-
41 rator pentru recuperarea solventului, un condensator de condensare a vaporilor, și o turbină
cu tambur pentru stocarea CO₂, scrubberul prezentând, pe circuitul de aducție a gazelor
43 reziduale, un ajutoraj poziționat orizontal și tangențial față de pereții scrubberului, care asigură
intrarea tangențială și turbionarea gazelor reziduale în zona de absorbție, precum și un
45 dispozitiv de pulverizare a soluției de solvent de carbonat de sodiu și potasiu, poziționat în
partea superioară a scrubberului, prevăzut cu o duză de pulverizare fină, ce are diametrul
47 orificiului de 1,22 mm, și o piesă metalică la 180°, astfel încât pulverizarea să se producă sub
un unghi de 90°, obținându-se astfel un timp de contact gaz-lichid de 25...35 s, pentru debite
49 ale absorbantului cuprinse în intervalul 1,5...3 l/min, la presiunea de 2 bar, raportul între
diametrul și lungimea scrubberului fiind de 0,23.

RO 127080 B1

Avantajul principal constă în performanța scruberei în obținerea unei viteze de absorbție rapide și a unei eficiențe de reținere ridicată a CO ₂ , și capacitatea mărită de recuperare și recirculare a solventului chimic pentru dioxidul de carbon din fluxul de epurare a gazului rezidual.	1 3
Alte avantaje importante care pot fi menționate sunt:	5
- scruberei este conceput pentru a realiza o intensitate mare a turbulenței gaz-lichid la pulverizarea solventului chimic în contracurent cu gazele, și pentru a atinge o eficiență ridicată a transferului de masă gaz-lichid, reducând la minimum necesarul de energie;	7
- costuri reduse de separare a dioxidului de carbon din gazele reziduale, și capacitate de captare ridicată a solventului 90...95%;	9
- parametrii optimi de pulverizare a solventului chimic, cum ar fi distribuția, repartiția și atomizarea picăturilor de solvent pe înălțimea scruberei;	11
- obținerea CO ₂ de puritate ridicată (>99%) din gazele de ardere prin absorbție-desorbție.	13
Invenția este prezentată în continuare printr-un exemplu de realizare, în legătură și cu fig. 1...5, ce reprezintă:	15
- fig. 1, schema bloc a instalației de reținere a dioxidului de carbon din gazele reziduale;	17
- fig. 2, geometria duzei de pulverizare;	19
- fig. 3, instalația experimentală de laborator;	
- fig. 4, reprezentarea schematică a sistemului de intrare a gazului rezidual în scruberei;	21
- fig. 5, graficul dependenței eficienței de reținere a dioxidului de carbon în funcție de timpul de contact lichid-gaz, la diferite concentrații ale solventului chimic.	23
Conform invenției, instalația de reținere a dioxidului de carbon din gazele reziduale, fig. 1, este constituită dintr-un vas de stocare și preparare 2 pentru soluția de solvent tip carbonat de sodiu și potasiu, din care o pompă 3 de transvazare trimite soluția la un scruberei 1 cu efect centrifugal, în contracurent cu gazele reziduale introduse la baza scruberei. Pentru realizarea efectului centrifugal, scruberei 1 prezintă pe circuitul de aducție a gazelor reziduale un ajutoraj 2' poziționat orizontal și tangențial față de pereții scruberei, pentru intrarea tangențială și turbionarea gazelor reziduale, precum și un dispozitiv de pulverizare 6 a solventului chimic poziționat în partea superioară a scruberei 1, prevăzut cu o duză 7 de pulverizare fină, care, împreună, realizează mărirea suprafeței și a timpului de contact al solventului cu gazele reziduale, și eficientizarea absorbției dioxidului de carbon.	25 27 29 31 33
În zona de amestec gaz-soluție, datorită vitezelor de reacție rapide și selectivității ridicate a absorbantului, numai dioxidul de carbon este fixat din gazele reziduale; soluția de spălare se scurge liber la partea de jos a scruberei 1, iar o pompă 8 trimite solventul bogat în CO ₂ , care este o soluție de bicarbonat de sodiu, la un filtru 9 de reținere a impurităților; suspensia trece prin schimbătorul de căldură 10, și este încălzită la 100°C. În etapa a doua, soluția bogată în CO ₂ și încălzită împreună cu soluția săracă în NaHCO ₃ , provenită de la un condensator 12, intră în coloana de desorbție formată dintr-un regenerat 11 cu temperatura de funcționare de 110°C la partea de sus și 120°C la partea de jos. Presiunea în partea de jos a regeneratului și în schimbătorul de căldură 10 este de circa 2 bar, și căderea de presiune pe coloană, de circa 0,2 bar. Fluidul saturat la o presiune mai mare de 2 bar conferă energie pentru regenerarea CO ₂ prin încălzirea suspensiei de la schimbătorul de căldură 10. Cea mai mare parte din soluția săracă în bicarbonat de sodiu este pompată și alimentată în vasul de stocare și preparare 2, pentru recirculare. Fluxul de vapori bogat în CO ₂ , de la	35 37 39 41 43 45 47

RO 127080 B1

1 partea de sus a regeneratorului 11, este condensat parțial în condensatorul 12, după care
este uscat într-o turbină cu tambur 13, iar dioxidul de carbon este eliberat prin reducerea
3 presiunii și creșterea temperaturii până la 120°C, care este punctul de formare a aburului,
după care este comprimat la o presiune necesară stocării acestuia. Dioxidul de carbon astfel
5 captat are o puritate ridicată, de 99%.

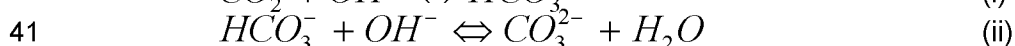
În experimentele de absorbție ale dioxidului de carbon din gazele reziduale cu sol-
7 venți chimici, raportul dintre lungimea L și diametrul D al scruberului (fig. 4) a fost optimizat
ca fiind $D/L = 0,23$, iar fluxul de gaze este introdus tangențial în contracurent cu solventul
9 chimic, pentru a realiza o curgere turbionară, în scopul creșterii transferului de masă între
faza gazoasă și faza lichidă, prin creșterea intensității turbulenței gaz-lichid și o amestecare
11 interactivă a fazelor. În acest sens, viteza transferului de masă poate să crească de 3...4 ori
față de scruberele cu introducere axială a gazelor reziduale.

13 La partea superioară, coloana de absorbție este prevăzută cu un dispozitiv de
pulverizare la contactul lichid-gaz, iar absorbantul este pulverizat sub formă de picături fine,
15 atomizate. Duza 7 de pulverizare fină are diametrul orificiului de 1,22 mm și o piesă metalică
la 180°, astfel ca fenomenul de pulverizare să se producă sub un unghi de con nominal al
17 zonei de acoperire D la 90° și înălțimea H de 200 mm, fig. 2. Duza 7 de pulverizare fină reali-
zează astfel o curgere laminară extrem de eficientă, sub formă de ceață fină, și timpul de
19 contact gaz-lichid este scurt, de circa 25...35 s, pentru debite ale absorbantului cuprinse în
intervalul 1,5...3 l/min și presiune de circa 2 bar. Transferul de masă are loc prin expansiunea
21 forțată a gazului și dispersia lichidului absorbant într-un câmp de rotație turbionar, ceea ce
facilitează difuzia moleculară rapidă a CO_2 în solventul chimic.

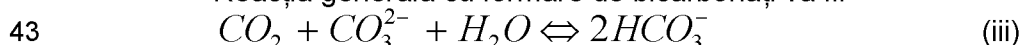
23 Soluția de neutralizare a gazelor reziduale cu CO_2 a fost furnizată la duza 7 cu ajutorul
unei pompe 3, și debitele au fost reglate și măsurate cu rotametrele calibrate 5 și cu niște
25 electrovalve 4, iar presiunea a fost reglată de către un manometru cu supapă cu bile 16.

În instalația conform invenției, gazele reziduale cu conținut de dioxid de carbon sunt
27 tratate, într-o primă etapă, cu o soluție apoasă de $Na_2CO_3 + 1,3K_2CO_3$ pulverizată în scrub-
berul 1 dispus vertical, cu ajutorul duzei 7 de introducere a solventului pentru absorbția CO_2 ,
29 în a doua etapă fiind realizată desorbția soluției carbonatate într-o coloană de desorbție,
pentru separarea dioxidului de carbon și apoi recircularea în proces a soluției alcaline
31 regenerate.

Este cunoscut faptul că acești carbonați ai metalelor alcaline, în soluție apoasă,
33 reacționează cu dioxidul de carbon, pentru a forma soluții care conțin ioni de bicarbonat. La
valori mari ale pH-ului ($pH = 12...13$), absorbția CO_2 în soluții de carbonat de sodiu și potasiu
35 are loc rapid, prin două reacții: reacția dioxidului de carbon cu ionul hidroxil, și cea a bicarbo-
natului cu acesta. Dioxidul de carbon este captat prin procesele de absorbție și reacții
37 chimice ionice cu soluția de carbonat de sodiu și potasiu 2 M la pH mai mare de 7, conform
reacțiilor (i), (ii), (iii) și (iv):



Reacția generală cu formare de bicarbonați va fi:

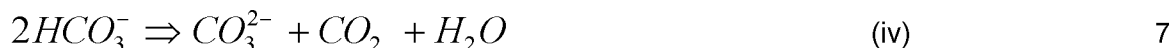


45 Conform reacțiilor (i...iii), doi ioni de hidroxil reacționează foarte repede cu o moleculă
de CO_2 , pentru a forma un sistem în care numai ionii carbonat sunt teoretic prezenți la
47 sfârșitul procesului. Pe de altă parte, ionii carbonat reacționează cu moleculele de CO_2
(ecuația iii), cu formarea speciilor bicarbonat, dar cu o viteză de reacție mult mai mică.

RO 127080 B1

Mecanismul de reacție poate varia între reacția rapidă și instantanee, și depinde de presiunea parțială a CO₂ și de concentrația absorbantului conform reacției (i). Regimul de reacție se desfășoară rapid pe înălțimea și suprafața scrubului centrifugal (1).

Soluția alcalină de bicarbonat, obținută conform reacției (iii) în intervalul de temperaturi 80...110°C, se descompune la CO₃²⁻ și CO₂, adică reacția (iii) este ireversibilă:



Pentru carbonații de sodiu și potasiu Na₂CO₃ + K₂CO₃ din soluția de tratare a gazelor reziduale, concentrațiile au fost cuprinse în intervalul 1...8% g, respectiv, 0,5 M, 1 M și 2 M.

Exemplu de aplicare a invenției 11

Experimentele din prezenta invenție au fost realizate pe un model experimental de laborator (fig. 3), pentru a asigura un control riguros al variabilelor experimentale. 13

În prezenta invenție, absorbantul în stare solidă este tip Merck KGaA 64271 Darmstadt (Germania), Na₂CO₃ + 1,3K₂CO₃, disponibil comercial și preferabil pentru absorbția CO₂, cu următoarele caracteristici fizico-chimice: densitatea la 20°C de circa 2,47 g/cm³, complet solubil în apă la 20°C, culoarea albă și fără miros. 17

Gazele pentru tratare au un conținut de 11% CO₂, 78% N₂, 11% H₂O_(v), restul fiind azot, la temperatura de 20...30°C și la o presiune de 2 bar. Debitul de CO₂ a fost monitorizat continuu, utilizând un analizor Testo 350 IR cu senzor pentru CO₂ (domeniu de măsurare 0...50% vol) și o rezoluție de 0,01% vol, care include și măsurarea presiunii. 21

Debitul de curgere a gazului la intrare în scrubul centrifugal a fost fixat la 60 l/min, fiind măsurat și reglat cu ajutorul rotametrelor calibrate și al unei electrovalve, iar debitul absorbantului - la 3 l/min. Absorbantul este dizolvat în apă la trei concentrații diferite: 0,5 M, 1 M și 2 M. 25

Eficiența de reținere a dioxidului de carbon E s-a calculat din concentrațiile de CO₂ la admisia și evacuarea din scrub, măsurate în curentul de gaz, cu formula: 27

$$E = \frac{\%CO_{2(initial)} - \%CO_{2(final)}}{\%CO_{2(initial)}} \times 100, \quad (\%vol) \quad (v) \quad 29$$

31

în care: %CO_{2(initial)} reprezintă concentrația inițială a dioxidului de carbon la intrarea gazului rezidual în scrub, % vol, % CO_{2(final)} - concentrația dioxidului de carbon la ieșirea gazului rezidual din scrub. 35

Timpul de contact descrie timpul cât faza gazoasă este în contact cu solventul chimic. Factorii care afectează timpul de contact sunt: viteza lichidului, viteza gazului, configurația și dimensiunea scrubului. Timpul de contact poate varia în intervalul 25...34 s. 37

Rezultatele experimentale pentru cele trei concentrații ale absorbantului, și efectul parametrilor de operare asupra eficienței de reținere a dioxidului de carbon sunt redată în tabelul următor și în fig. 5. 39 41

RO 127080 B1

1 *Parametrii de operare și eficiența de reținere a dioxidului de carbon*

Tabel

Ex.	Concentrație absorbant (M)	Debit absorbant (l/min)	Debit gaz (l/min)	Concentrație CO ₂ (% vol)		pH	Timp de contact (min)	E (% vol)
				inițial	final			
1	0,5 M	3	60	11	5,5	10,5	34	40,9
2	1 M	3	60	11	5	11,5	32	54,5
3	2 M	3	60	11	1	13	25	90,9

11 Conform datelor din tabel și din fig. 5, eficiența de reținere a dioxidului de carbon are
13 valori maxime 90,9% pentru o concentrație a solventului chimic de 2 M, pH = 13 și un timp de contact de 25 s.

RO 127080 B1

Revendicare

Instalație de îndepărtare a dioxidului de carbon din gazele reziduale, constituită dintr-un scrubler, un vas de stocare și preparare a soluției de solvent de carbonat de sodiu și potasiu, niște pompe de transvazare și recirculare a soluției pe circuite, un filtru pentru reținerea impurităților, un schimbător de căldură de încălzire a suspensiei solvent-dioxid de carbon, un regenerator pentru recuperarea solventului, un condensator de condensare a vaporilor și o turbină cu tambur pentru stocarea CO₂, **caracterizată prin aceea că** scrublerul (1) prezintă, pe circuitul de aducție a gazelor reziduale, un ajutoraj (2') poziționat orizontal și tangențial față de pereții scrublerului (1), care asigură intrarea tangențială și turbionarea gazelor reziduale în zona de absorbție, precum și un dispozitiv de pulverizare (6) a soluției de solvent de carbonat de sodiu și potasiu, poziționat în partea superioară a scrublerului (1), prevăzut cu o duză (7) de pulverizare fină, ce are diametrul orificiului de 1,22 mm, și o piesă metalică la 180°, astfel încât pulverizarea să se producă sub un unghi de 90°, obținându-se astfel un timp de contact gaz-lichid de 25...35 s, pentru debite ale absorbantului cuprinse în intervalul 1,5...3 l/min la presiunea de 2 bar, raportul între diametrul și lungimea scrublerului (1) fiind de 0,23.

(51) Int.Cl.

B01D 53/14 (2006.01);

B01D 53/18 (2006.01);

B01D 53/62 (2006.01);

F23J 15/04 (2006.01)

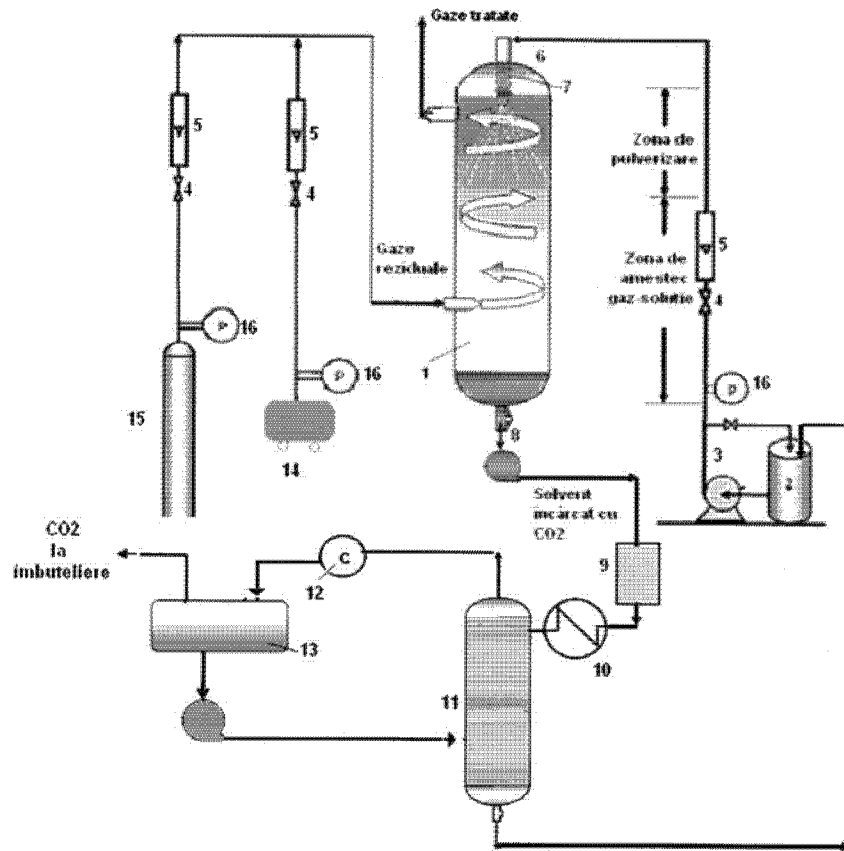


Fig. 1

(51) Int.Cl.

B01D 53/14 (2006.01);
B01D 53/18 (2006.01);
B01D 53/62 (2006.01);
F23J 15/04 (2006.01)

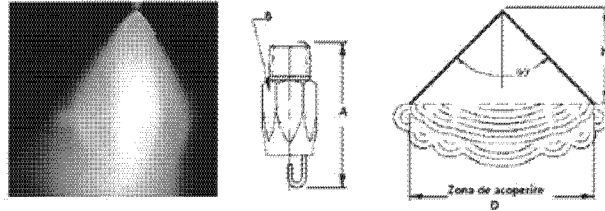


Fig. 2

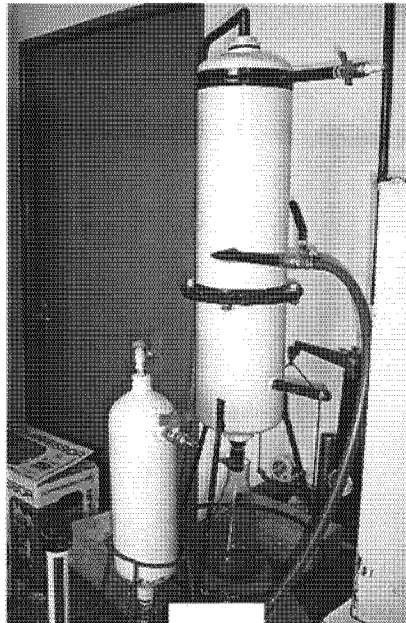


Fig. 3

(51) Int.Cl.

B01D 53/14 (2006.01),

B01D 53/18 (2006.01),

B01D 53/62 (2006.01),

F23J 15/04 (2006.01)

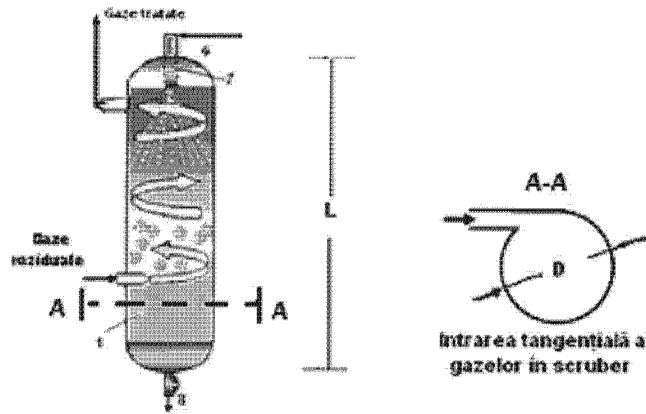


Fig. 4

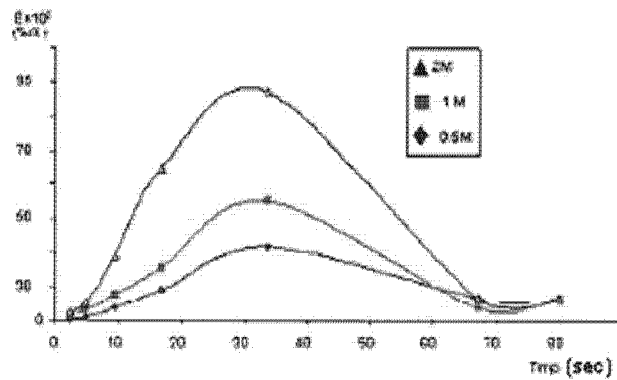


Fig. 5



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 143/2016