

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00384**

(22) Data de depozit: **30/05/2018**

(41) Data publicării cererii:
29/11/2018 BOPI nr. **11/2018**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CEPROCIM S.A., BD.PRECIZIEI NR.6,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **PRISECARU MĂLINA MIHAELA,
STR. RADU POPESCU NR. 17, BL. 24A,
SC. 2, AP. 63, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **CIOBANU CRISTINA,
STR.IZVORUL CRIȘULUI NR.5, BL.A3,
SC.2, AP.19, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **PARASCHIV MARIA- MARILENA,
CALEA CĂLĂRAȘILOR 325, BL.D1, AP.128,
BRĂILA, BR, RO;**
• **PRISECARU TUDOR,
STR. RADU POPESCU NR. 17, BL. 24A,
SC. 2, AP. 63, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **DRAGOMIR ANA MARIA,
STR. TUCULEANU GHEORGHE NR.14,
SAT ROȘU, CHIAJNA, IF, RO;**
• **LISNIC RĂZVAN, STR.BORȘA NR.48,
BL.4D, SC.4, ET.2, AP.48, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **RĂDULESCU ELENA, ȘOS.VIRTUȚII
NR.18, BL.R11E, SC.2, ET.7, AP.64,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) PROCEDUL PENTRU CREȘTEREA GRADULUI DE CAPTURĂ A OXIZILOR DE SULF ÎN INSTALAȚIILE DE DESULFURARE GAZE EXISTENTE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de creștere a gradului de captură a oxizilor de sulf, respectiv, de creștere a vitezei de reacție, într-un reactor de desulfurare a gazelor de ardere dintr-o centrală termoelectrică, prin introducerea unui bloc modular care mărește suprafața de contact cu gazele de ardere. Procedeu conform invenției constă în extinderea suprafeței de contact prin introducerea unui bloc (3) modular între gazele (2) de ardere și zona de separare a picăturilor (4) de soluție (5) calcaroasă, blocul (3) modular fiind constituit din niște module (6) realizate din materiale rezistente la coroziune și la temperaturi de peste 200°C, distribuite structurat, în vederea uniformizării circulației gazelor (2) de ardere către sistemul (7) de injecție al soluției (5) calcaroase, dar în același timp nu are pierderi foarte mari de presiune, pentru a nu fi necesară înlocuirea ventilatorului de gaze de ardere, gazele rezultate după desulfurare având concentrații de oxizi de sulf sub 200 mg/Nm³.

Revendicări: 2
Figuri: 2

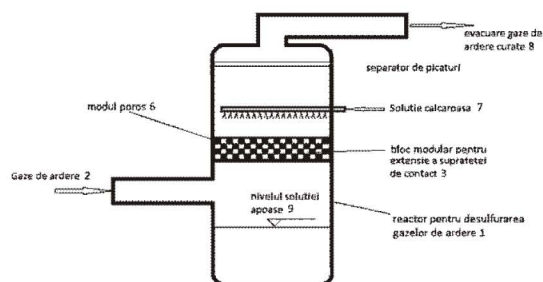


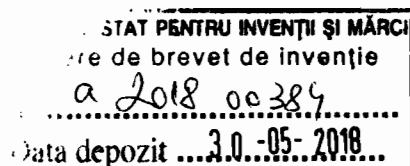
Fig. 1

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



PROCEDEU PENTRU CREȘTEREA GRADULUI DE CAPTURĂ A OXIZILOR DE SULF ÎN INSTALAȚIILE DE DESULFURARE GAZE EXISTENTE

DESCRIEREA INVENȚIEI



În procesul de ardere a combustibililor în instalații de ardere tip centralele termoelectrice sau cuptoare industriale din siderurgie, producerea clincherului de ciment etc., rezultă gaze arse conținând substanțe poluante (ex. SO₂, NO_x, pulberi etc.), care sunt emise în aer și poluează în mod semnificativ mediul înconjurător.

În scopul limitării impactului negativ produs de emisiile de SO₂, provenite de la arderea combustibililor fosili în termocentrale, asupra mediului și sănătății populației se aplică procedeul de desulfurare a gazelor arse, existând în prezent trei tipuri constructive: procedeul umed, procedeul semi-uscat și procedeul uscat. Cel mai cunoscut și utilizat procedeu este cel umed, bazat pe spălarea gazelor arse cu o soluție/suspensie apoasă de calcar sau var și recircularea apei reziduale. Alături de calcar sau var se pot introduce ca absorbanți hidroxidul de magneziu și sulfitul de magneziu provenit din apa de mare (EP0295908A2), hidroxid de sodiu/potasiu, carbonat de sodiu (US 9504957 B2), acizi organici dibazici, substanțe purtătoare de ioni amoniu (US 5630991A), în scopul intensificării ratei de disociere a calcarului și implicit a vitezei de producere a reacțiilor chimice pentru legarea SO₂.

În România, există instalații de desulfurare a gazelor de ardere în unele centrale termice, care se bazează pe procedeul umed, folosind ca absorbant soluție/suspensie de calcar sau var, însă nu realizează un randament de captare a oxizilor de sulf sub 200 mg/Nm³, valoare limită impusă conform Deciziei de punere în aplicare nr. 1442/2017 de stabilire a concluziilor privind cele mai bune tehnici disponibile (BAT) pentru instalații de ardere de dimensiuni mari, în temeiul Directivei 2010/75/UE a Parlamentului European și a Consiliului (notificată cu numărul C(2017) 5225, începând cu anul 2021 pentru instalațiile existente și respectiv de Directiva (UE) 2015/2193 a Parlamentului European și a Consiliului din 25 noiembrie 2015 privind limitarea emisiilor în atmosferă a anumitor poluanți provenind de la instalații medii de ardere începând cu 20 decembrie 2018.

În continuare se prezintă o serie de brevete pe care se bazează în momentul de față marea majoritate a instalațiilor de desulfurare gaze de ardere aflate în uz.

Patent US1984/4490341 - intervenție pe aparat/proces: sistem cu multiinjecție cu circulație în curent încrucișat a fluxurilor gaz/ lichid, agent de reacție pe bază de piatră de var conținând carbonați de calciu și de magneziu. În acest caz, procesul constă în îndepărtarea SO₂ din gazele de ardere cu ajutorul unui scrubber prevăzut cu sistem multi-injecție a unei suspensii apoase de carbonat de calciu (CaCO₃) și sulfat de magneziu (MgSO₄). Prezența MgSO₄ este considerată cu efecte benefice asupra solubilității CaCO₃. Pentru a prepara această suspensie, care conține 3-12% (masic) compus pe bază de Mg, se folosește piatra de var cu conținut între 5 și 45% MgCO₃, calcinată la 590-725°C.

Patent US2010/0111777A1 - intervenție pe proces: scrubber cu circulația fluidelor co-curent orizontal pentru reamenajarea centralelor pe bază de cărbune în vederea tratării gazelor de ardere cu conținut de SO₂. Este descris un echipament care folosește sistemul orizontal

permițând astfel reducerea investiției pentru echipamentele suport necesare sistemelor verticale, respectiv pompe, agitatoare, tancuri de pregătire. Sistemul generează o presiune de-a lungul scrubler-ului, poziția orizontală reducând până la dispariție căderile de presiune întâlnite în alte sisteme de pe piață. Suspensia apoasă este injectată prin pulverizare cu o viteză mai mare decât viteza fluxului de gaze de ardere (4,6 – 13,7 m/s), ceea ce creează un mediu favorabil pentru transferul de masă și moment. Unghiul de pulverizare este de 60-120° astfel încât să acopere întreaga secțiune a scrubler-ului.

Patent US2009/7575625B2 - intervenție pe proces: îmbunătățirea procesului de separare a produselor solide care nu pot fi colectate în tancul de decantare prin utilizarea de agenți de floclare. Invenția se referă la utilizarea agenților de floclare pentru recuperarea particulelor ultrafine care au potențialul de a fi antrenate de fluxul de gaze la ieșirea din desprăfuitor, cu riscul de a intra ulterior în sistemul de desulfurare, reducând performanțele acestuia. Pentru aceasta, inventatorii propun un pre-scruber (hidrocyclon) și utilizare de agenți de floclare comerciali (ex. PRAESTOL E150) pentru a păstra conținutul de solide în fluxul de gaz la valori inferioare a 0,4 g/L, cu o îmbunătățire semnificativă a calității apelor reziduale de la instalația de desulfurare.

Patent EP3238810A1 - intervenție pe proces: eliminarea apei reziduale prin integrarea acesteia într-o buclă de producere abur care, la rândul lui, este utilizat în procesul de tratare umedă. Această invenție implică evaporarea rapidă a apei din fluxul rezidual rezultat în urma procesului de desulfurare, cu obținere de abur și particule solide care sunt colectate și transferate către utilizatori finali. Aburul format poate fi alimentat ulterior fie în fluxul de gaze de ardere înainte de a intra în sistemul de colectare a particulelor sau în turnul de desulfurare umedă. Pentru procesul de evaporare rapidă, invenția introduce un schimbător de căldură operând la presiuni cuprinse între 2 și 20 bar și temperaturi de 100 – 200 °C, care utilizează ca agent termic gazul de ardere fierbinte, realizând astfel o eficiență energetică ridicată a procesului global.

Patent CA2772862 - intervenție pe proces : utilizarea de subproduse pe baza de hidroxiacizi de la fabricarea PLA și/sau PLG pentru creșterea solubilității carbonatului de calciu, potasiu, sodiu și magneziu în procesele de desulfurare umedă. Invenția constă în dezvoltarea unui model de economie circulară prin integrarea fluxurilor colaterale de la fabricarea polimerilor biodegradabili (acid polilactic și acid poliglicol-lactic) pentru reducerea pH-ului suspensiei apoase de carbonați, cu efecte benefice asupra capacității de solubilizare a moleculelor de carbonați alcalini și alcalino-pământoși, și deci asupra eficienței procesului de desulfurare. Fluxurile colaterale sunt constituite din concentrații variabile de hidroxiacizi precum acid lactic și acid glicolic și sunt amestecate cu suspensia apoasă de carbonat de calciu. Amestecul astfel format este pulverizat sub o presiune de 18bar, ceea ce permite un contact eficient cu gazele de ardere, permițând carbonatului să reacționeze cu SO₂ pentru a forma sulfat iar prin oxidare ulterioară acesta este transformat în sulfat (gips) și separat din fluxul apos. Apa reziduală împreună cu hidroxiacizi sunt recirculați în tancul de pregătire a suspensiei de carbonat. Inventatorii arată ca amestecurile de hidroxiacizi sunt mult mai eficiente decât hidroxiacizii individuali în scăderea și stabilizarea pH-ului soluției, ceea ce conduce la o mai bună solubilizare a calciului (ex. solubilitatea lactatului de calciu: 66g/L, solubilitatea gluconatului de calciu: 35 g/L, solubilitatea amestecului de lactat și gluconat de calciu: 400g/L).



După cum se observă nici unul dintre brevetele de invenție prezentate mai sus nu are ca obiect de intervenție extinderea suprafeței de reacție cu ajutorul unui mediu poros, analog cu procedeul utilizat la turnurile de răcire ale centralelor termoelectrice.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în reducerea emisiilor de SO₂ în mediul înconjurător pînă la valori sub 200 mg/Nm³ în cazul instalațiilor existente de desulfurare umedă a gazelor în termocentrale, prin intensificarea vitezei de reacție datorită utilizării unui bloc de module poroase, cu configurație specială pentru a diminua pierderile de presiune.

Scurtă descriere a desenelor:

Fig 1a-Instalația schematică a procedurii de desulfurarea umedă a gazelor arse conform prezentei invenții

Fig. 1b – Schema blocului de module poroase

Fig. 2 – Diagrama

Prezenta invenția se referă la un **procedeu de creștere a vitezei de reacție într-un reactor de desulfurare gaze de ardere dintr-o centrală termoelectrică**(Fig.1a) prin extinderea domeniului de reacție prin contactul cu picături, cu un domeniu suplimentar de contact de tip pelicular pelicular.

Funcționarea instalației în noua configurație va fi următoarea: gazele de ardere încărcate cu oxizi de sulf pătrund în reactor prin intrarea clasică (2) după care urmează un traseu ascendent datorită depresiunii create de către ventilatorul de gaze poziționat pe canalul de gaze de evacuare (8). În drumul lor ascendent gazele de ardere vor străbate modulul (6). Acesta este realizat din produse polimerice rezistente la coroziune și la temperaturi ușor peste 200 °C. Forma lor este de tuburi cilindrice subțiri, raportul diametru/lungime fiind optimizat prin calcul și simulări numerice în așa fel încât rezistența hidraulică suplimentară care apare la curgerea gazelor prin interiorul acestor elemente să fie redusă, dar în același timp creșterea de suprafață de contact între gaze și soluția peliculară de calcar să fie semnificativă. Soluția calcaroasă care este injectată prin ajutajele din zona 7 va intra în contact cu gazele de ardere (2) care circula ascendent realizându-se o reacție heterogenă la nivelul picăturilor. Diametrul acestor picături s-a constatat că este foarte redus doar în zona din imediata vecinătate a ajutajelor (7) asigurând o suprafață foarte mare de contact; apoi însă din cauza ciocnirilor, o mare parte din picături se grupează sub forma unor picături mai mari reducând sensibil suprafața de contact în apropiere de suprafața liberă a masei semilichide din partea inferioară a reactorului (1). De aceea tocmai în această zona a fost introdus blocul de module poroase (3) pentru a asigura o nouă extensie a suprafeței de contact dintre gazele de ardere și soluția calcaroasă. În acest fel reacția se va transforma într-o reacție pe suprafață peliculară.

Valoarea porozității și a tortuozității modulelor (6) a fost optimizată prin simulări numerice pe baza construcției graficelor de variație a suprafeței de contact dintre gaze și pelicula exterioară și interioară elementelor cilindrice în funcție de porozitatea modulului, simultan cu variația pierderilor de presiune în modul în funcție de aceeași porozitate. În acest mod s-a putut determina o valoare optimă a porozității modulului și valoarea suprafeței specifice dependentă de raportul adimensional diametru mediu/lungime caracteristic tuburilor cilindrice utilizate, Fig.2.

Determinarea tortuozității medii care caracterizează modulul s-a realizat experimental, urmărinduse o distribuție cât mai uniformă a gazelor de ardere la ieșirea din module de diverse grosimi h , (Fig1b), în comparație cu pierderea de presiune realizată. Determinarea experimentală s-a realizat vizual urmărindu-se uniformitatea ceții de vapori care părăseau ascendent straturile de module. Dimensiunea d , (Fig.1b) a modulului se stabilește în funcție de mărimea diametrului reactorului (1), în așa fel încât construcția să fie optimă și din punct de vedere economic. Elementul esențial în determinarea gradului de ocupare al secțiunii transversale libere a reactorului pentru desulfurare îl constituie asigurarea unui regim de curgere laminar al gazelor de ardere prin blocul modular.

Așezarea modulelor în bloc se face decalat pentru a nu crea canale de curgere preferențiale pentru gazele de ardere care urmează traseul ascendent, conform Fig.1b.

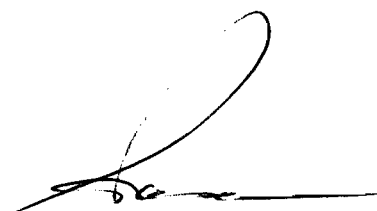
Avantajele pe care le prezintă acest brevet de invenție sunt următoarele:

- Reducerea emisiilor de SO_2 până la valori egale sau mai mici de 200 mg/Nm^3 în instalații de desulfurarea a gazelor existente;
- Adaptabilitatea ușoară a fluxurilor existente de desulfurare a gazelor pentru reducerea valorilor limită a emisiilor de SO_2 sub 200 mg/Nm^3 , prin introducerea modulului poros;
- Costuri mai reduse de întreținere comparativ cu o instalație nouă, datorită posibilității înlocuirii modulului poros.

În continuare se prezintă un exemplu privind aplicarea prezentului procedeu de creștere a vitezei de reacție într-un reactor de desulfurare gaze de ardere dintr-o centrală termoelectrică prin extinderea domeniului de reacție prin contactul cu picături, cu un domeniu suplimentar de contact de tip pelicular pelicular.

Exemplu 1

Pentru o instalație de desulfurare umedă a gazelor de ardere caracterizată prin concentrația SO_2 la intrarea de 1000 ppm (adică 2860 mg/Nm^3), măsurată cu analizor portabil AFRISO, care utilizează ca agent de spălare a gazelor o soluție de filer de calcar cu finețea de cca. $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$, (concentrație 6...12%), se aplică un bloc modular cu dimensiunile cilindrilor, blocul având înălțimea de mm. După recircularea soluției timp de 2 ore, concentrația SO_2 la evacuarea gazelor este 200 mg/Nm^3 sau 70 ppm .



REVENDICĂRI

Prezenta invenție revendică următoarele

1. Procedul propus pentru desulfurarea gazelor de ardere din termocentrale existente **caracterizează prin aceea că** acesta este intensificat prin **introducerea unui modul poros**, cu anumite caracteristici de porozitate și configurație, produs din materiale polimerice rezistente la coroziune și la temperaturi ușor mai mari de 200 °C;
2. Procedul de desulfurare umedă a gazelor conform revendicării (1) **se caracterizează prin aceea că** valorile limită ale emisiilor de SO₂ ating valori mai mici sau egale cu 200 mg/Nm³.



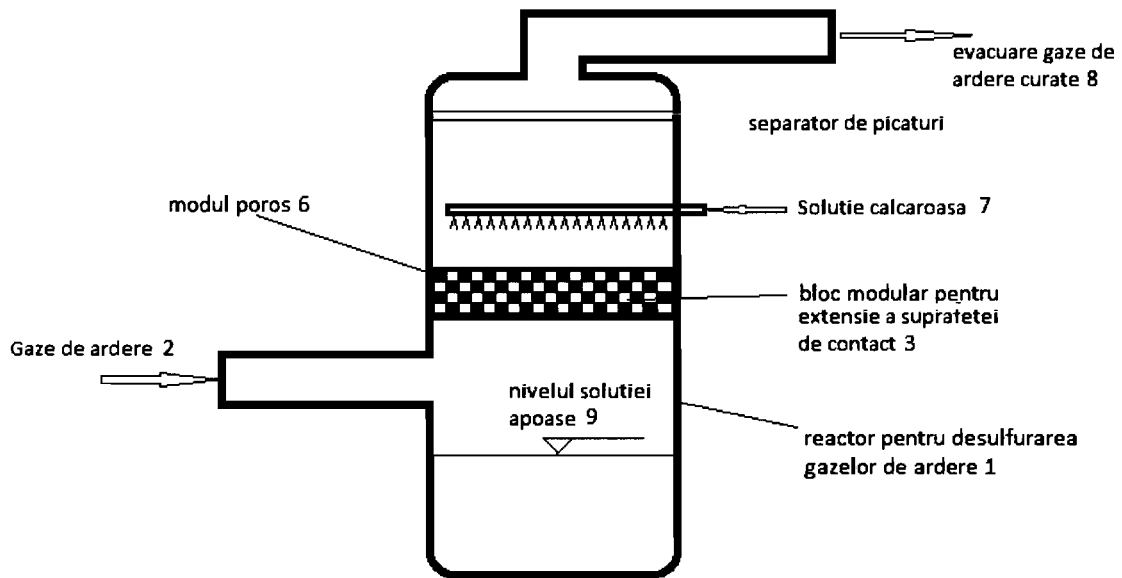


Fig.1.b. Instalația de desulfurare a gazelor de ardere prevăzută cu un bloc de module pentru extinderea suprafeței de contact.

Fig 1a-Instalația schematică a procedului de desulfurare umedă a gazelor arse conform prezentei invenții

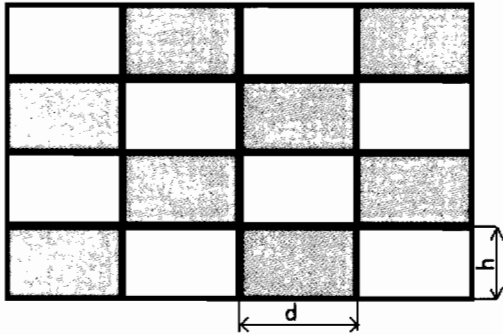


Fig.1.a. Blocul de module poroase

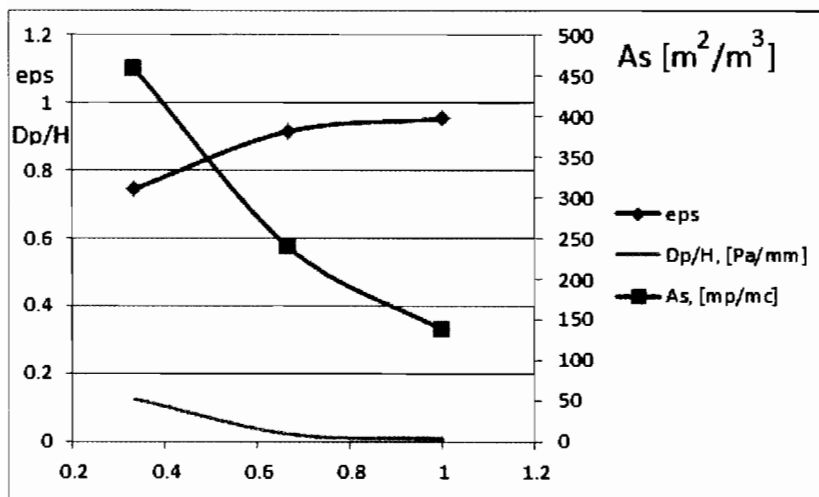


Fig.2. Diagrama cu valorile caracteristice ale modulului poros : ϵ_{ps} – valoare optimă a porozității modulului și valoarea suprafeței specifice dependentă de raportul adimensional diametru mediu/lungime caracteristic tuburilor cilindrice utilizate