



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/04/2021** BOPI nr. **4/2021**

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

(73) Titular:

- **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
CN 10724331 A; US 2015/0190750 A1

(54)

INSTALAȚIE ȘI PROCEDU PENTRU CREȘTEREA GRADULUI DE DESULFURARE A GAZELOR DE ARDERE



RO 132912 B1

1 Invenția se referă la o instalație de desulfurare umedă a gazelor din centralele termo-
2 electrice, precum și la un procedeu de creștere a gradului de captură a oxizilor de sulf, pro-
3 cedeu aplicat într-o astfel de centrală.

4 În procesul de ardere a combustibililor în instalații de ardere tip centralele termo-
5 electrice sau cuptoare industriale din siderurgie, producerea clincherului de ciment etc,
6 rezultă gaze arse conținând substanțe poluante (exemplu: SO₂, NO_x, pulberi etc), care sunt
7 emise în aer și poluează în mod semnificativ mediul înconjurător.

8 În scopul limitării impactului negativ produs de emisiile de SO₂, provenite de la
9 arderea combustibililor fosili în termocentrale, asupra mediului și sănătății populației se
10 aplică procedeul de desulfurare a gazelor arse, existând în prezent trei tipuri constructive:
11 procedeul umed, procedeul semi-uscat și procesul uscat. Cel mai cunoscut și utilizat pro-
12 cedeu este cel umed, bazat pe spălarea gazelor arse cu o soluție/suspensie apoasă de
13 calcar sau var și recircularea apei reziduale. Alături de calcar sau var se pot introduce ca
14 absorbantți hidroxidul de magneziu și sulfitul de magneziu provenit din apa de mare
15 (**EP 0295908 A2**), hidroxid de sodiu/potasiu, carbonat de sodiu (**US 9504957 B2**), acizi
16 organici dibazici, substanțe purtătoare de ioni amoniu (**US 5630991 A**), în scopul intensificării
17 ratei de disociere a calcarului și implicit a vitezei de producere a reacțiilor chimice pentru
18 legarea SO₂.

19 În România, există instalații de desulfurare a gazelor de ardere în unele centrale
20 termice, care se bazează pe procedeul umed, folosind ca absorbant soluție/suspensie de
21 calcar sau var, însămi realizează un randament de captare a oxizilor de sulf sub
22 200 mg/Nm³, valoare limită impusă conform Deciziei de punere în aplicare nr. 1442/2017 de
23 stabilire a concluziilor privind cele mai bune tehnici disponibile (BAT) pentru instalații de
24 ardere de dimensiuni mari, în temeiul Directivei 2010/75/UE a Parlamentului European și a
25 Consiliului (notificată cu numărul C(2017) 5225, începând cu anul 2021 pentru instalațiile
26 existente și respectiv de Directiva (UE) 2015/2193 a Parlamentului European și a Consiliului
27 din 25 noiembrie 2015 privind limitarea emisiilor în atmosferă a anumitor poluanți provenind
28 de la instalații medii de ardere începând cu 20 decembrie 2018.

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

31 Documentul **US 1984/4490341** - intervenție pe aparat/proces: sistem cu multiinjecție
32 cu circulație în curent încrucișat a fluxurilor gaz/lichid, agent de reacție pe bază de piatră de
33 var conținând carbonați de calciu și de magneziu. În acest caz, procesul constă în îndepăr-
34 tarea SO₂ din gazele de ardere cu ajutorul unui scrubber prevăzut cu sistem multi-injecție a
35 unei suspensii apoase de carbonat de calciu (CaCO₃) și sulfat de magneziu (MgSO₄).
36 Prezența MgSO₄ este considerată cu efecte benefice asupra solubilității CaCO₃. Pentru a
37 prepara această suspensie, care conține 3-12% (masic) compus pe bază de Mg, se
38 folosește piatra de var cu conținut între 5 și 45% MgCO₃, calcinată la 590-725°C.

39 Documentul **US 2010/0111777 A1** - intervenție pe proces: scrubber cu circulația
40 fluidelor co-curent orizontal pentru reamenajarea centralelor pe bază de cărbune în vederea
41 tratării gazelor de ardere cu conținut de SO₂. Este descris un echipament care folosește
42 sisternul orizontal permițând astfel reducerea investiției pentru echipamentele suport nece-
43 >sare sistemelor verticale, respectiv pompe, agitatoare, tancuri de pregătire. Sistemul gene-
44 >rează o presiune de-a lungul scrubber-ului, poziția orizontală reducând până la dispariție
45 >căderile de presiune întâlnite în alte sisteme de pe piață. Suspensia apoasă este injectată
46 prin pulverizare cu o viteză mai mare decât viteza fluxului de gaze de ardere (4,6-13,7 m/s),
47 ceea ce creează un mediu favorabil pentru transferul de masă și moment. Unghiul de
48 pulverizare este de 60-120° astfel încât să acopere întreaga secțiune a scrubber-ului.

RO 132912 B1

Brevetul **US 2009/7575625 B2** - 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 (hidrociclon) și utilizare de agenți de floclare comerciali (exemplu: PRAESTOL EI 50) 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.

Documentul **EP 3238810 A1** - 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.

Documentul **CA 2772862** - intervenție pe proces: utilizarea de subproduse pe bază 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 poliglico-lactic) pentru reducerea pH-ului suspensiei apoase de carbonați, cu efecte benefice asupra capacității de solubilizare a moleculelor de carbonați alcalini și acalino-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 18 bar, ceea ce permite un contact eficient cu gazele de ardere, permițând carbonarului să reacționeze cu SO₂ pentru a forma sulfit 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 (exemplu: solubilitatea lactatului de calciu: 66 g/L, solubilitatea gluconatului de calciu: 35 g/L, solubilitatea amestecului de lactat și gluconat de calciu: 400 g/L).

Documentul **US 2007/0216068A1** - intervenție pe proces: utilizarea în domeniul construcțiilor a gipsului obținut la desulfirarea gazelor de ardere a cărbunilor în centrale termice. Invenția se referă la dezvoltarea unei metode/aparat pentru transformarea gipsului sintetic umed produs într-un procedeu de desulfurare în brichete ușor de manipulat și prin amestecarea cu aditivi hidraulici, cum ar fi praful din cuptorul circular rotativ de producere a cimentului. Metoda propusă este eficientă din punct de vedere energetic deoarece căldura generată de reacția hidraulică este utilizată pentru uscarea gipsului. Invenția include și o presă/sistem de brichetare a cărei forță de presare variază între 35 și 75 kN/cm².

Documentul **US 1994/5362471** - intervenție pe proces: Obținerea fulgilor de gips din produsul solid rezultate la desulfirarea umedă a gazelor de ardere a cărbunilor în centrale termice. Invenția se referă la îmbunătățirea procesului de obținere a fulgilor de gips utilizați în construcții din pudră de gips obținută în instalații de desulfurare umedă a gazelor de ardere.

RO 132912 B1

1 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
3 cu procedeul utilizat la turnurile de răcire ale centralelor termoelectrice.

5 Se cunoaște și cererea de brevet **CN 107243231 A** care se referă la domeniul tehnic
de tratare a poluării atmosferice într-o industrie de protecție a mediului și în special la un turn
7 de desulfurare. Turnul de desulfurare cuprinde un ansamblu de strat de filtrare, în care
ansamblul de strat de filtrare este localizat într-un orificiu de intrare a gazelor de ardere și
9 un orificiu de evacuare a gazelor de ardere din turnul de desulfurare; după ce gazul de
ardere trece mai întâi prin ansamblul de strat de filtrare, gazul de ardere este evacuat din
11 orificiul de evacuare a gazelor de ardere. Conform turnului de desulfurare furnizat de inven-
ție, eficiența de contact a dioxidului de sulf și a unui agent de desulfurare în gazele de ardere
13 poate fi îmbunătățită foarte mult, astfel încât eficiența de îndepărtare a dioxidului de sulf în
gazele de ardere este îmbunătățită; agentul de desulfurare poate fi un preparat chimic care
15 poate fi supus reacției chimice cu dioxidul de sulf pentru îndepărtarea dioxidului de sulf sau
poate fi, de asemenea, un catalizator care este utilizat pentru catalizarea dioxidului de sulf
17 care urmează să fie supus reacției chimice cu alte substanțe pentru eliminarea dioxidului de
sulf.

19 De asemenea, se cunoaște și cererea de brevet **US 2015190750 A1** care se referă
la un aparat pentru îndepărtarea oxizilor de sulf dintr-un curent de gaze arse. Acest aparat
include un turn de absorbție având o secțiune superioară și o secțiune inferioară. În partea
21 superioară a turnului de absorbție este prevăzută o unitate de filtrare. Un prim circuit de
reciclare este prevăzut pentru reciclarea apei de var în secțiunea inferioară a absorbantului.
23 Apoi, aparatul include un al doilea circuit de reciclare pentru reciclarea soluției caustice în
unitatea de filtrare cu capac.

25 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
27 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
29 de presiune.

31 Instalația de desulfurare umedă a gazelor în centrale termoelectrice conform inven-
ției, este constituită din următoarele componente: un reactor (1), pentru desulfurarea gazelor
de ardere, o conductă (2) de alimentare cu gaze de ardere, un bloc modular (3) pentru
33 extensia suprafeței de contact, un separator de picături (4), care sunt colectate în rezervorul
de soluție apoasă (5), un modul poros (6) realizat din produse polimerice sub formă de
35 tuburi cilindrice subțiri, o zonă de injecție cu ajutoare (7), a picăturilor de soluție calcaroasă
și un canal de evacuare a gazelor de ardere (8).

37 Instalație de desulfurare are în componență blocul modular (3) care are o configurație
de dispunere spațială a modulelor poroase (6) în mod natural organizată, autoașezate
39 aleator, cu o înălțime de 30 mm și un diametru de 25 mm, numărul acestora depinzând de
dimensiunile instalației de desulfurare, cu o valoare a porozității modulului de $\epsilon = 0,82$ și
41 valoarea optimă a suprafeței specifice, dependentă de raportul adimensional diametru
mediu/lungime caracteristic tuburilor cilindrice utilizate de $A_s = 350\text{m}^2/\text{m}^3$.

43 Procedeul de desulfurare umedă a gazelor în termocentrale printr-o reacție de
desulfurare în baia de, conform invenției, are loc în instalația de desulfurare definită mai sus.

45 Avantajele pe care le prezintă această invenție sunt următoarele:

47 - reducerea emisiilor de SO₂ pînă la valori egale sau mai mici de 200 mg/Nm³ (70
ppm) în instalații de desulfurarea a gazelor existente;

RO 132912 B1

- 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;	1
- costuri mai reduse de întreținere comparativ cu o instalație nouă, datorită posibilității înlocuirii modulului poros. Aceasta presupune și un grad de recirculare a soluției de circa 98%.	3 5
Scurtă descriere a deseneilor:	
- fig. 1a, instalația schematică a procedurii de desulfurare umedă a gazelor arse conform prezentei invenții, unde:	7
- 1 - reactor pentru desulfurarea gazelor;	9
- 2 - intrarea clasică a gazelor de ardere;	
- 3 - bloc modular pentru extensia suprafeței de contact;	11
- 4 - separator de picături;	
- 5 - rezervor soluție apoasă;	13
- 6 - modul poros;	
- 7 - ajutaje introducere soluție calcaroasă;	15
- 8 - canal evacuare gaze de ardere.	
- fig. 1b, schema blocului de module poroase;	17
- fig. 2, diagrama cu valorile caracteristice ale modulului poros.	
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.	19 21
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 presiunii 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 circulă 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 zonă 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.	23 25 27 29 31 33 35 37 39 41
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 $\epsilon = 0,82$ și valoarea optimă a suprafeței specifice dependentă de raportul adimensional diametru mediu/lungime caracteristic tuburilor cilindrice utilizate, $As=350m^2/m^3$, așa cum se prezintă în fig. 2.	43 45 47

RO 132912 B1

1 Determinarea tortuozității medii care caracterizează modulul s-a realizat experi-
3 mental, urmărindu-se o distribuție cât mai uniformă a gazelor de ardere la ieșirea din module
de diverse grosimi h , (fig. 1a), în comparație cu pierderea de presiune realizată. Determi-
5 narea experimentală s-a realizat vizual urmărindu-se uniformitatea cetii de vapori care
părăseau ascendent straturile de module. Dimensiunea d , (fig. 1a) a modulului se stabilește
7 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
9 secțiunii transversale libere a reactorului pentru desulfurare îl constituie asigurarea unui
regim de curgere laminar al gazelor de ardere prin blocul modular.

11 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.

13 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
15 termoelectrică prin extinderea domeniului de reacție prin contactul cu picături, cu un domeniu
suplimentar de contact de tip pelicular pelicular.

Exemplul 1

17 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
19 portabil AFRISO, care utilizează ca agent de spălare a gazelor o soluție de filer de calcar cu
finețea de circa $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$, (concentrație 6...12%), se aplică un bloc modular cu dimen-
21 siunile cilindrilor, blocul având înălțimea de mm. După recircularea soluției timp de 2 h, con-
centrația SO_2 la evacuarea gazelor este 200 mg/Nm^3 sau 70 ppm, în procent de circa 75%.

RO 132912 B1

Revendicări

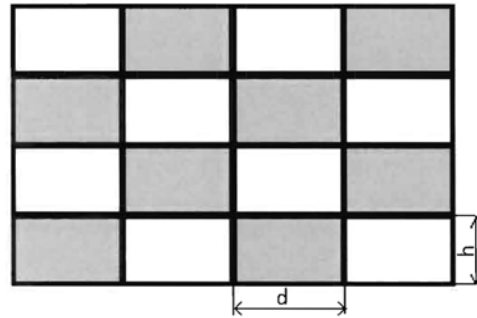
1. Instalație de desulfurare umedă a gazelor în centrale termoelectrice **caracterizată prin aceea că**, este constituită din următoarele componente: un reactor (1), pentru desulfurarea gazelor de ardere, o conductă (2) de alimentare cu gaze de ardere, un bloc modular (3) pentru extensia suprafeței de contact, un separator de picături (4), care sunt colectate în rezervorul de soluție apoasă (5), un modul poros (6) realizat din produse polimerice sub formă de tuburi cilindrice subțiri, o zonă de injecție cu ajutaje (7), a picăturilor de soluție calacaroasă și un canal de evacuare a gazelor de ardere (8). 3 5 7 9
2. Instalație de desulfurare conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** are în componență blocul modular (3) care are o configurație de dispunere spațială a modulelor poroase (6) în mod natural organizată, autoșezate aleator, cu o înălțime de 30 mm și un diametru de 25 mm, numărul acestora depinzând de dimensiunile instalației de desulfurare, cu o valoare a porozității modulului de $\varepsilon = 0,82$ și valoarea optimă a suprafeței specifice, dependentă de raportul adimensional diametru mediu/lungime caracteristic tuburilor cilindrice utilizate de $A_s = 350\text{m}^2/\text{m}^3$. 11 13 15
3. Procedeu de desulfurare umedă a gazelor în termocentrale printr-o reacție de desulfurare în baia de șlam, **caracterizat prin aceea că**, are loc în instalația de desulfurare definită în revendicarea 1. 17 19

(51) Int.Cl.

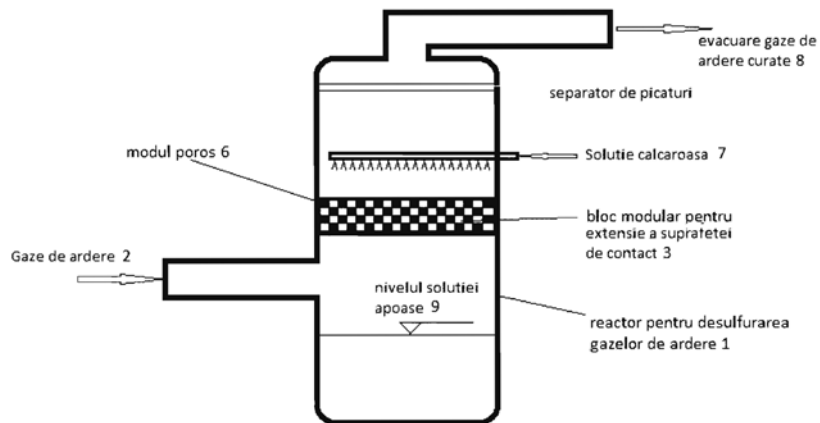
B01D 53/04 (2006.01);

B01D 49/00 (2006.01);

C10G 17/00 (2006.01)



a)



b)

Fig. 1

(51) Int.Cl.

B01D 53/04 (2006.01);

B01D 49/00 (2006.01);

C10G 17/00 (2006.01)

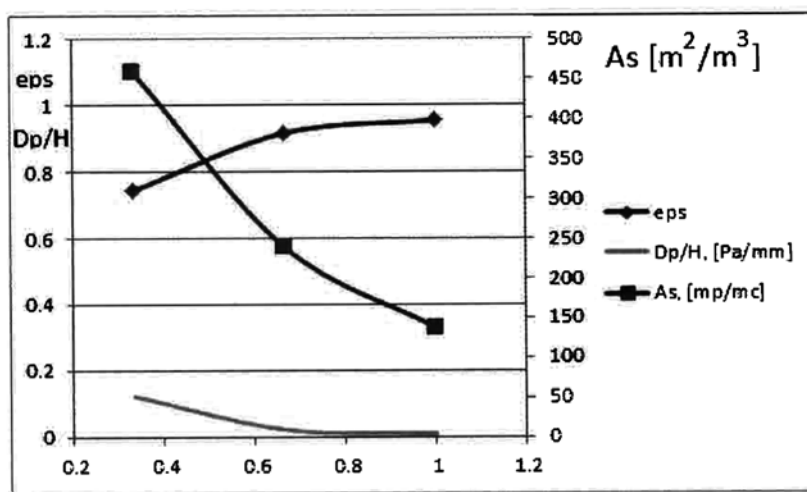


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 183/2021