



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00022

(22) Data de depozit: 25/01/2021

(41) Data publicării cererii:  
29/07/2022 BOPI nr. 7/2022

(71) Solicitant:  
• ȘUTA MIHAI, BD. FERDINAND I NR. 97,  
BL. P17, SC.B, AP. 29, SECTOR 2,  
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• ȘUTA MIHAI, BD. FERDINAND I NR. 97,  
BL. P17, SC.B, AP. 29, SECTOR 2,  
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE ADITIVARE A PROCESELOR DE  
COMBUSTIE LA INSTALAȚIILE DE ARDERE STAȚIONARE,  
COMPOZIȚIE, DISPOZITIV ȘI METODĂ PENTRU APLICAREA  
PROCEDEULUI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de aditivare a procesului de combustie la instalațiile de ardere staționare, aditivare obținută prin introducerea controlată de nanoparticule active în aerul de combustie cu ajutorul unor plăci de păsă impregnate, la o compoziție de aditivare, la un dispozitiv și la o metodă de impregnare. Procedeu conform invenției constă în aditivarea unei fracțiuni de aer de 0,02...1% din cantitatea de aer necesară combustiei stoichiometrice cu un aditiv format din săruri de metale tranzitionale aflate în stare maximă de oxidare, care conțin în moleculă oxigen singlet, proporțional cu sarcina termică a instalației și invers proporțional cu umiditatea aerului, aditivarea realizându-se prin trecerea unei fracțiuni de aer printr-un recipient care conține aditivul impregnat într-o păsă din lână naturală, aerul aditivat fiind introdus ulterior în tubulatura de aer a instalației de ardere. Compoziția conform invenției este constituită din unul sau mai mulți aditivi ortovanadați și pirovanadați ai metalelor alcaline și alcalino-pămâtoase, săruri de metale alcaline sau altele asemenea, din care se formează o dispersie, obținută prin dizolvarea aditivilor în apă demineralizată, proporția de aditiv solid în litrul de apă demineralizată fiind de 5 până la 15% în greutate. Dispozitivul conform invenției este constituit dintr-un recipient (1), realizat din metal sau din material sintetic, care conține păsă de

dimensiuni corespunzătoare, presată și impregnată cu aditiv în proporția de 10 mg/t<sub>cc</sub>, recipientul (1) având la unul din capete un difuzor (2) iar la celălalt capăt un ajutoraj (3) prevăzut cu furtun sau o țeavă de cuplare la instalația de ardere. Metoda conform invenției constă în imersarea plăcilor de păsă, presate la o densitate de 30...250 kg/mc, într-o soluție apoasă de 5...15% săruri solubile în apă demineralizată, timp de 100...300 ore, la o temperatură de 15...25°C, urmată de uscare timp de 300...600 ore la 15...25°C.

Revendicări: 5  
Figuri: 5

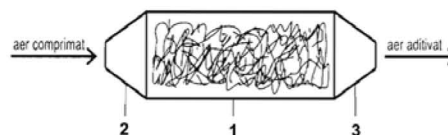


Fig. 1



## PROCEDEU DE ADITIVARE A PROCESELOR DE COMBUSTIE LA INSTALATIILE DE ARDERE STATIONARE, COMPOZITIE, DISPOZITIV SI METODA PENTRU APLICAREA PROCEDEULUI

Inventia se refera la un procedeu de aditivare a procesului de combustie la instalatiile de ardere stationare, aditivare obtinută prin introducerea controlata de nanoparticule active in aerul de ardere, indiferent de tipul combustibilului utilizat sau de dimensiunea instalatiei de ardere la care se aplica. Totodata, inventia prezinta compozitii de aditivare, dispozitive de aditivare destinate aplicării procedeuului, precum si o metodă de realizare a dispozitivelor necesare aplicarii procedeuului.

Dupa prima perioada de utilizare, instalatiile de ardere stationare isi pierd o parte din eficienta, datorita inrautatirii transferului de caldura, iar unele subansamble se deterioreaza si datorita coroziunii (de joasa sau inalta temperatura). Eficienta operarii instalatiilor de ardere stationare (in special a celor industriale) este dependenta de variatia compozitiei combustibililor, de conceptia si constructia sistemului principal de combustie (camere de ardere, arzatoare sau sisteme de ardere) si de uzura echipamentelor principale si/sau a celor secundare, vital necesare pentru desfasurarea proceselor de combustie. Exista limite prohibitive de ajustare a raportului aer/combustibil (excesul de aer), atat in functie de variatia sarcinii instalatiei de ardere, cat si de variatia compozitiei combustibililor, ceea ce conduce la aproape imposibilitatea setarii optime a procesului de combustie, adica utilizatorul sau operatorul instalatiei de ardere trebuie sa-si asume pierderi importante de caldura (o cantitate imorantanta de combustibil si de resurse adiacente – apa, energie electrica, aer comprimat, forta de munca etc. se va irosi inutil). Aceste pierderi de caldura asumate insemna si emiterea in atmosfera a unui surplus de gaze cu efect de sera, impreuna cu emisiile poluante din fluxul de gaze evacuate continuu.

Pierderile la care se face referire sunt urmatoarele:

- pierderi prin particulele nears, atat mecanice, cat si volatile – datorate variatiei compozitiei combustibilului, constructiei arzatoarelor si cresterii vitezei gazelor, pe masura ce se acumuleaza depunerile de pe suprafetele de schimb de caldura; depunerile, inrautatind randamentul transferului termic spre partea utila, impun cantitati mai mari de caldura care tranziteaza zona de transfer, adica va creste viteza gazelor arse si, in acest fel, particulele beneficiaza de un timp mai redus petrecut in camera de ardere (focar), asa ca vor trece partial sau total nears;
- pierderi prin temperatura ridicata a gazelor arse evacuate – datorate

imposibilitatii functionarii cu excese de aer economice si din necesitatea de a mentine temperatura gazelor arse evacuate mai mare decat temperatura punctului de roua acida;

- pierderi prin continutul ridicat de particule nearse sau insuficient oxidate in cenusile si zgurile evacuate si temperatura ridicata a acestora;
- pierderi prin inrautatirea progresiva a randamentului transferului de caldura dinspre gazele arse catre zona utila, din cauza acumularii depunerilor de cenusi, zguri, particule incombustibile si particule nearse pe suprafetele metalice de schimb de caldura.

Instalatiile de ardere stationare sunt cunoscute ca o sursa majora de poluare, atat cu gaze cu efect de sera ( $\text{CO}_2$ ), cat si cu oxid de carbon (CO), oxizi de sulf ( $\text{SO}_x$ ), de azot ( $\text{NO}_x$ ), particule solide, semisolide sau incomplet oxidate (PM) si compusi organici volatili (COV). Trebuie mentionat faptul ca, in camera de ardere atmosfera in care se petrec procesele de combustie, este preponderent oxidativa.

Gazele cu efect de sera ( $\text{CO}_2$ ) sunt emise in proportie directa cu consumul de combustibil, asa ca pentru a reduce cantitatea de  $\text{CO}_2$ , emisa de o instalatie de ardere, este necesara o reducere a consumului specific de combustibil.

Concentratia monoxidului de carbon (CO), evacuat ca atare, este influentata de viteza de transformare a moleculelor biatomice (CO) in molecule triatomice ( $\text{CO}_2$ ) si de presiunea CO din interiorul zonei de plasma.

Oxizii de sulf ( $\text{SO}_x$ ) provin din oxidarea sulfului continut in combustibil, iar daca in combustibil exista si urme de nichel, vanadiu sau trioxid feric, atunci in jurul temperaturii de punct critic al apei (pe intervalul de crestere a temperaturii) se va genera ionul  $\text{SO}_3$ , radical al acidului sulfuric si apare coroziunea de inalta temperatura (manifestata, in special, la interfata dintre depunerile de cenusi, zguri si nearse acumulate si suprafetele de schimb de caldura si care contin  $\text{SO}_3$ ); partea din  $\text{SO}_3$  care nu ajunge pe interfata dintre depuneri si suprafetele de schimb de caldura va fi dissociata termic, din cauza cresterii progresive a temperaturii din camera de combustie, dar spre evacuare, cand vaporii de apa, rezultati din combustie, trec din nou prin punctul critic, poate sa apara din nou ionul  $\text{SO}_3$ , iar acesta va forma acidul sulfuros ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ), care va determina formarea acidului sulfuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), responsabil pentru coroziunea accelerata a suprafetelor de schimb de caldura mai reci (de exemplu la cazane de abur si/sau apa fierbinte – final economizor, preincalzitor de aer, canale de evacuare gaze arse, cosuri de fum).

Oxizii de azot sunt formati, preponderent, din monoxid de azot (NO), asa numitul NO



prompt, care se formeaza din cauza excesului ridicat de aer, exces de aer impus de concentratia CO neoxidat pana la  $CO_2$  si de necesitatea cresterii vitezei gazelor de ardere pe masura acumularii depunerilor de pe suprafetele de schimb de caldura.

Multe dintre particulele solide si semisolide (PM) se formeaza in jurul unor atomi metalici sau nemetalici in stari de oxidare superioare, care acumuleaza in jurul lor particule nearse, partial oxidate si/sau incombustibile.

O parte importanta a compusilor organici volatili (COV) este alcatuita din molecule complexe, inclusiv fractii de hidrocarburi superioare, care necesita energii inlate pentru a fi descompuse; energia necesara descompunerii acestora ar trebui sa provina din caldura generata in interiorul focarului, dar aici temperaturile maxime sunt limitate, pe de o parte datorita generarii accentuate de  $NO_x$  termic la temperaturi inalte, apoi pentru a nu se atinge temperaturile de topire a cenusilor rezultate din ardere, dar si din motive de constructie a instalatiei de ardere.

Trebuie mentionat si pericolul de infundare a evacuarilor de gaze arse, care poate genera (in special la instalatiile de ardere mici, pentru utilizari individuale sau colective) emisii de CO in concentratii suficient de mari pentru a fi daunatoare sanatatii si destul de frecvent incendii, datorita acumularii de particule nearse sau partial oxidate pe caile de evacuare a gazelor arse si in interiorul cosurilor de fum.

Cu ajutorul unor mijloace moderne de control si automatizare a proceselor de combustie se poate asigura un management destul de bun al operarii instalatiilor de ardere stationare, acestea ramanand insa dependente de variatia compozitiei combustibililor, de quasiimposibilitatea izolarii fractiilor de hidrocarburi superioare nedorite la intrarea in procesele de combustie (la producatorii de combustibili), exceptand asumarea unor costuri prohibitive pentru obtinerea acestor sorturi de combustibili cu compozitii rezonabile. Din acest motiv, impreuna cu restrictiile de eficienta economica (costuri mari de capital pentru inlocuirea instalatiilor de ardere cu altele moderne, costuri similar de ridicate pentru introducerea unor sisteme avansate de analiza in timp real a compozitiei combustibililor), pentru operarea acestor instalatii de ardere, detinatorii acestora sunt fortati sa accepte o serie de compromisuri in incercarea de a imbina obtinerea unor costuri acceptabile pentru producerea energiei termice necesare desfasurarii activitatilor productive, pentru care este generata aceasta energie si reglementarile din ce in ce mai stricte privind reducerea nivelelor de poluare. Cea mai dezavantajoasa situatie se regaseste in cazul utilizarii carburilor inferiori si la arderea deseurilor eterogene. Instalatiile de ardere de dimensiuni mici, in special centralele termice pentru incalzire si/sau prepararea apei calde menajere,

care folosesc combustibili lichizi si, mai ales, solizi (lemn, peleti, brichete de lemn, deseuri vrac de lemn, resturi vegetale, carbuni), se regasesc si ele in aceasta situatie.

Exista multe solutii tehnice de ameliorare a proceselor de combustie pentru optimizarea proceselor de combustie (suflatori de funingine, aditivarea combustibililor, combustie secventiala etc.) si de reducere a emisiei de poluanti (scrubere, recirculare a gazelor, spalarea chimica a gazelor care contin poluanti s.a.), dar acestea se adreseaza corectarii unor efecte deja produse de catre procesele de combustie deficitare, asa cum au fost descrise mai sus.

Printre solutiile de reducere a concentratiei poluantilor evacuati in atmosfera si de optimizare a proceselor de combustie, care se refera, aproape exclusiv, la tratarea efectelor deja produse in urma procesului de combustie, se regasesc si urmatoarele solutii tehnice, care *optimizeaza procesele de ardere si reduc emisia de poluanti, pornind de la originea generarii fenomenelor dezavantajoase ale combustiei* propuse de catre acelasi autor (Mihai SUTA):

RO – 00122782 – descrie un procedeu de reducere a emisiilor poluante si a emisiilor de gaze cu efect de sera, rezultate din arderea combustibililor. Procedeu conform inventiei consta in aceea ca se injecteaza continuu, in combustibil sau in aerul de combustie, solutii apoase de saruri anorganice, de metale tranzitionale, in cantitate de 0,001...0,1 ppm (parti pe milion), raportata la masa de combustibil din sistem.

RO- 00122015 – se refera la un procedeu de reducere a pierderilor sistemelor de ardere a combustibililor si a emisiilor de gaze cu efect de sera, a combustibililor lichizi si solizi, in cazane si cuptoare industriale. Procedeu conform inventiei consta in aceea ca, in timpul desfasurarii reactiilor de ardere, in aerul de combustie se introduce bicromat de potasiu sau bicromat de bariu intr-o solutie de acid acetic in apa demineralizata, cu pH de 5,5... 7,00, in proportie de 10<sup>-6</sup>...10<sup>-2</sup>, raportata la cantitatea totala de crom si vanadiu din combustibilul ars.

PCT/RO2019/000015 - Inventia se refera la un procedeu de aditivare a procesului de combustie la motoarele cu aprindere prin scanteie, MAS, aditivare obtinuta prin introducerea de aditivi in aerul de ardere, sau in amestecul carburant din galeria de admisie, indiferent de tipul combustibilului utilizat. Totodata, inventia prezinta compozitii de aditivare, dispozitive de aditivare destinate aplicării procedeuului, precum si o metoda de realizare a dispozitivelor necesare aplicarii procedeuului.

Procedeu introduce in aerul de combustie, permanent si proportional cu sarcina

motorului, aditivi de initiere de lanturi de reactie in procesul de combustie din cilindri, aditivi constituiti din saruri de metale tranzitionale, in stare de oxidare maxima, in proportie de cel mult 1ng/kg<sub>cc</sub>\*

\*1 kg<sub>cc</sub> = 7000 Kcal/Kg combustibil

Procedeul descris in PCT/RO2019/000015 prezinta o caracteristica deosebita, prin faptul ca include un sistem pasiv de reglare a cantitatilor de aditivi introduse in proces in functie de temperatura si umiditatea aerului de combustie, ca si fata de presiunea atmosferica din timpul functionarii instalatiei de ardere.

Toate cele trei inventii citate propun utilizarea aerului ca vehicul pentru introducerea controlata de aditivi in procesele de combustie, iar aplicarea indelungata a solutiilor tehnice descrise in aceste brevete, cu rezultate bune pentru beneficiarii aplicatiilor, demonstreaza eficienta scontata de catre autor. Dar, ca orice tehnologie, desi cu rezultate benefice in aplicare, acestea au nevoie de a fi perfectionate, perfectionarea oferind, pe langa mentinerea avantajelor deja demonstrate, o serie de noi atribute tehnice care sporesc efectele aplicatiilor, simplifica modalitatile de aplicare, fac mai sigure si mai precise activitatile de intretinere si service pentru echipamentele de aditivare folosite in prezent. De asemenea, din aplicatiile de pana acum ale solutiei prezentate in prezenta noua descriere rezulta si un efect mult mai pronuntat asupra reducerii emisiilor, atat a celor de gaze cu efect de sera, cat si a celor poluante.

Aplicarea RO – 00122782 si RO- 00122015, desi eficienta, este dependenta de cresterea in timp a concentratiei de substanta activa in apa demineralizata, ceea ce conduce la o oarecare subdozare in prima perioada, ajungand la o supradozare in perioada de dinaintea operatiunilor de corectie (inainte de refacerea concentratiei amestecului la fiecare 400 ÷ 800 ore de functionare). Din cauza ca aditivii sunt dozati in admisia de aer a sistemelor de ardere sub forma de aerosoli, obtinuti prin barbotarea continua a solutiei apoase de aditivi, apa se consuma destul de repede si este si infestata cu diverse impuritati prin intermediul aerului comprimat, care barboteaza continuu lichidul din generatorul de aerosoli. Este evident ca efectele asupra procesului de combustie se vor diminua in timp. Din aceste motive este necesara corectarea periodica a concentratiei si a compozitiei solutiei apoase, iar la anumite intervale (determinate de atingerea unui nivel critic de infestare) aceasta trebuie inlocuita. Un alt dezavantaj consta in aceea ca sunt folositi aditivi sub forma de solutie, care necesita masuri restrictive de siguranta in exploatare, urmarirea continua a

starii echipamentelor care deserves aplicatia si necesita multiple masuri care tin de reglementari pentru protectia muncii si a mediului in care functioneaza, in cazul unor defectiuni ale elementelor sau subansamblelor constitutive.

PCT/RO2019/000015 utilizeaza aditivii sub forma solida, in microparticule captive in structura speciala a fibrelor de lana naturala, aceste fibre avand proprietatea de a livra constant cantitati reduse (subnanometrice) de aditivi, in functie de sarcina motorului, de temperatura si umiditatea aerului de combustie si de presiunea atmosferica. Si aici, desi consumul de aditivi la un motor cu ardere interna este extrem de mic, aditivii vor fi infestati/neutralizati in timp din cauza infestarii continue cu impuritatile provenite din aerul aspirat de catre motor, ceea ce conduce la necesitatea inlocuirii cartusului cu aditivi la intervale de 20000 km sau la 2 ani.

Problema tehnica tratata in prezenta descriere se refera la eliminarea dezavantajelor aparute in exploatarea procedeelor descrise in RO – 00122782, RO- 00122015 si PCT/RO2019/000015, impreuna cu punerea laolalta a avantajelor demonstrate pana in prezent de aplicarea acestora, astfel incat sa rezulte un procedeu superior, atat din punct de vedere al eficientizarii proceselor de combustie, cat si in scopul reducerii mai pronuntate a cantitatilor de poluanti emise in atmosfera. Se pastreza vehiculul universal pentru aditivarea arderii, adica aerul de combustie, dar se elimina, in cazul de fata al aplicarii la instalatiile de ardere stationare, aproape orice posibilitate de aparitie a unor neconformitati in functionare, nu exista posibilitati de interactiune a aditivilor cu mediul inconjurator, iar mentenanta este asigurata in cel mai simplu mod cu putinta, adica prin inlocuirea periodica a unor cartuse care contin aditivii in stare de agregare solida, dar „sigilati” in interiorul unui sistem care asigura o autoreglare continua a actiunii acestora si siguranta maxima in exploatare.

Dispozitivele concepute pentru aplicarea procedului sunt alcatuite dintr-unul sau mai multi recipienti, (1) (de preferat cu sectiune circulara) cu diametrul intre 50 si 600 mm, in functie de capacitatea instalatiei de ardere; recipientul este umplut cu impaslitura de lana naturala, cu densitatea intre 70 si 150 kg/m<sup>3</sup>, densitatea alegandu-se in functie de capacitatea de absorbtie a aditivului, in pasla fiind dispersata, cat mai uniform, o cantitate de aditiv in forma de microparticule solide; aceste particule sunt captive in cuticulele fibrelor de lana naturala si in masa impasliturii; prin acest recipient va trece aer comprimat care prin intermediul particulelor de apa continute va antrena particule de aditiv, practic molecula de



molecula, si le va antrena spre tubulatura de aer de combustie.

Inaintea admisiei in recipientul care contine aditiv este util a se atasa un difuzor (2), care sa destinda si sa distribuie fluxul de aer comprimat pe intreaga sectiune a recipientului. La iesirea din recipient, in scopul de a concentra fluxul de aditivi catre mijloacele de transport (teava, furtun), se adauga un ajutoraj (3), eventual asemanator dimensional cu difuzorul (2), iar de la ajutoraj pana la punctul de injectie in tubulatura de aer de combustie se folosesc mijloace comune de transport fluide etanse (furtun, teava).

In cazul instalatiilor de ardere care functioneaza cu aer insuflat, aerul comprimat provine de la un compresor de aer tehnic sau de la o suflanta de aer care poate asigura o presiune de injectare a aerului aditivat de cel putin doua ori mai mare decat presiunea aerului din tubulatura de aer de combustie.

In situatia aplicarii procedului la arzatoare monobloc, acestea aspira aerul din atmosfera, asa ca administrarea aditivilor are nevoie de o presiune de aer foarte mica, asa ca este suficienta folosirea unei pompe de aer de presiune mica (de ordinul milibarilor).

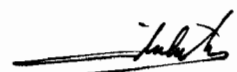
In ambele cazuri, volumul de aer aditivat necesar nu va depasi 1 % din aerul total necesar combustiei.

Procedul conform inventiei utilizeaza capabilitatile demonstrate pana acum in optimizarea combustiei in instalatiile de ardere stationare, eliminand dezavantajele citate mai sus si rezolva problemele tehnice aratate, adica:

Se elimina atat fenomenele de subdozare (la concentratie redusa a lichidului), cat si pe cele de supradozare (in urma evaporarii progresive a apei), fluxul de aditivi fiind constant, datorita faptului ca aerul comprimat are presiune, debit si umiditate aproape constanta, umiditatea acestuia fiind controlata de filtrele tampon de pe traseul retelelor de aer comprimat;

- este foarte mult diminuat fenomenul de infestare a aditivilor, aerul comprimat avand un continut mai redus de impuritati; in cazul in care aceste impuritati exista, acestea vor fi retinute in prima parte a impasliturii (care poate fi si neaditivata), si care functioneaza ca un filtru suplimentar.

La instalatiile de ardere cu arzator monobloc, care in general sunt de capacitate mai redusa nu este necesar sa se utilizeze aer comprimat, ci se utilizeaza o pompa de aer de presiune redusa, iar arzatorul avand functionare intermitenta, pompa de aer va functiona doar in perioadele de timp in care functioneaza si arzatorul (legatura electrica a pompei de aer se va asigura din alimentarea





arzatorului si va primi alimentare cu energie electrica in acelasi timp si pe aceeasi perioada cu arzatorul) si va furniza aditivii proportional cu temperatura si umiditatea aerului aspirat, dar si de presiunea atmosferica.

- In ambele cazuri, cantitatea de aer aditivat este de mai putin de 1% din cantitatea de aer necesar combustiei, iar nivelul de aditivare este de  $10^{-16}$  pana la  $10^{-12}$ , raportat la masa de combustibil conventional intrat in procesul de combustie. In volum, aerul aditivat este in proportie de 0,02 până la max. 1% din aerul de combustie.

Aditivii utilizati sunt saruri de metale tranzitionale, in stare de oxidare maxima si care contin in molecula oxigen singlet (saruri de amoniu, sau saruri de metale alcaline si alcalino-pamantoase ale izopoliacizilor si heteropoliacizilor de vanadium, molibden si wolfram, sau peroxicromati, ca saruri de sodiu, potasiu, litiu sau amoniu).

Avantajele aplicarii procedurii care face obiectul prezentei descrieri sunt:

- se poate aplica pe orice fel de instalatie de ardere, atat la cele aflate deja in exploatare, cat si la cele noi, indiferent de combustibilii utilizati, inclusiv combustibili inferiori sau reziduali si indiferent de capacitatea instalatiei de ardere;
- asigura oxidarea avansata a moleculelor ciclice si policiclice, care se vor descompune si nu vor mai ajunge sa fie evacuate in atmosfera su forma de COV;
- reduce drastic proportia de particule nearsate sau incomplet oxidate, care formeaza depuneri pe suprafetele de schimb de caldura si/sau pe caile de evacuare a gazelor arse, inclusiv cosurile de fum, sau sunt evacuate in atmosfera ;
- determina crearea continua, in procesul de combustie, a unor elemente reducatoare, care vor reduce starea de oxidare a centrilor de formare a moleculelor care constituie emisiile poluante (sulf, alte nemetale, metale tranzitionale) provenite din combustibili sau din aerul de combustie;
- diminueaza cu pana la 100% emisia de  $SO_3$ ;
- reduce cu pana la 80% emisia de  $SO_2$ ;
- inhiba partial oxidarea azotului, reducandu-se prin aceasta proportia de  $NO_x$  ajunsa la evacuare;
- reduce concentratia emisiilor de compusi organici volatili evacuati in atmosfera (COV): in toate cazurile cand s-au efectuat masuratori ale concentratiei COV s-a constatat



o concentrației acestora până aproape de zero, dar concentrația COV a fost invers proporțională cu nivelul de etansare a drumului de gaze arse, deoarece infiltrările de aer fals au condus la reformarea unor COV. Utilizatorii instalațiilor de ardere trebuie să asigure, cu prioritate, etansarea tuturor cailor de evacuare a gazelor arse;

- curată depunerile de pe suprafețele de schimb de căldură și menține aceste suprafețe în stare curată;
- reduce consumul specific de combustibil;
- diminuează coroziunea acida a sistemelor de evacuare a gazelor arse;
- încetinește până spre eliminare evoluția proceselor de coroziune de înaltă temperatură;
- reduce pericolul de infundare a cailor de evacuare a gazelor arse;
- reduce pericolul de apariție a incendiilor;
- prelungeste durata de utilizare a instalației de ardere între două opriri pentru curățirea suprafețelor de schimb de căldură (între 2 și 20 de ore);
- ameliorează procesele de combustie în toate regimurile de funcționare, inclusiv la sarcini reduse sau la suprasarcină;
- îmbunătățește coeficientul de exces de aer, în toate regimurile de funcționare;

Se dau, în continuare, exemple de realizare a invenției, în legătură și cu figurile 1 la 5 care reprezintă:

Fig. 1. – prezentare schematică a dispozitivelor pentru aplicarea procedurii.

Fig. 2. – prezentare schematică a unei porțiuni dintr-un fir de lână ce urmează să fie impregnat cu soluția de aditiv.

Fig. 3. – exemplu de conectare la un arzător monobloc

Fig. 4. – exemplu de conectare a două dispozitive la un cazan CR12 – 50 t/oră, medie presiune; aditivii pot fi și diferiți în cele două dispozitive.

Fig. 5. – exemplu de conectare la un cuptor de uscare funcționând cu biomasa vrac.

Aditivii sunt utilizați doar pentru inițializarea unor lanțuri de reacție, iar după acest moment al inițializării aditivii se vor descompune; din această cauză, cantitatea specifică de aditiv necesară este foarte mică – nano(pico)grame/kg combustibil de combustibil convențional ( $1\text{kg}_{\text{cc}} = 7000 \text{ Kcal/kg}$ ).



Aditivii sunt continuti intr-un dispozitiv (descriis mai sus), care contine un element filtrant, realizat din pasla din fibre din lana naturala, fibre in ale caror cuticule (fig. 2) se gaseste aditivul, introdus print-un proces lent de umectare in solutie apoasa de aditiv(24 + 100 de ore) si apoi supus unui proces de uscare controlata, la temperatura de 15 + 25°C. Aditivii vor fi retinuti in cuticulele fibrei de lana si in impaslitura de fibre presate. Aditivii, fiind saruri de metale tranzitionale, solubile in apa, vor imbiba fibrele de lana, iar dupa evaporarea apei, aceste fibre vor retine particulele de saruri, in stare solida. Dupa ce procesul de uscare se incheie, cuticulele se inchid, "sigiland" particulele de aditiv; aceeaasi contractie are loc in intreaga masa a paslei naturale, "sigiland" si cantitatea de particule solide ramase intre fibre. In timpul functionarii instalatiei de ardere pe care se aplica procedeul, particulele de apa continute in aerul care traverseaza impaslitura aditivata vor antrena, practic molecula de molecula, aditivii catre procesul de combustie; la umiditati reduse cuticulele se inchid, iar apa din aer va antrena doar o mica parte din moleculele „arestate” in impaslitura; la umiditate mai mare impaslitura se dilata puternic si va permite trecerea unei cantitati de aer mai reduse, dar cuticulele se desfac, iar aerul va prelua aceeaasi cantitate de aditivi, de data aceasta si din cuticule.

**Metoda recomandata pentru prepararea paslei este următoarea:**

Aditivii sunt impregnati in fibrele de lana, prin imersie in solutie apoasa, 5 – 15% in functie de solubilitatea sarurilor de aditivi la temperaturi normale, deoarece trebuie evitate, atat supradozarea cu aditivi a proceselor de combustie, cat si depasirea capacitatii de absorbtie si retinere ca substanta solida a fibrelor impasliturii. Pasla utilizata este presata la o densitate de 30 – 250 kg/mc; pasla cu densitate redusa (30 – 100 kg/mc) este destinata utilizarii procedeului la arzatoarele monobloc (care absorb aerul de combustie), iar cea superioara in cazul utilizarii aerului comprimat. Se va avea in vedere faptul ca pasla fiind neomogena, capacitatea de absorbtie a apei difera de la un esantion la altul. Din aceasta cauza, se testeaza capacitatea de absorbtie a apei in esantioanele de pasla prevazute pentru umplerea dispozitivului, prin imersia acestora in apa demineralizata, dupa ce pasla uscata a fost, in prealabil, cantarita. Se scot esantioanele din apa, se scurg, pana ce nu mai apar picaturi, apoi se cantaresc; diferenta fata de masa placilor uscate reprezinta capacitatea de absorbtie a apei si reprezinta cantitatea de solutie pe care o vor absorbi. Se



prepara solutia de aditiv - in general 5 – 15%, continand cantitatea de aditiv solid dizolvat, si se introduce pasla in aceasta. Solutia va fi complet absorbita ( $24 \div 100$  de ore, la temperatura de  $5 \div 20^{\circ}\text{C}$ ), iar dupa uscare, aditivul solid va fi retinut de catre cuticulele firelor de lana si in interspatiile foarte fine dintre fibrele de lana ale paslei. Cantitatea de aditiv retinuta de catre pasla este masurabila prin cantarire, dupa uscare; se va avea in vedere cantitatea totala de aditiv solid, continuta in dispozitiv, de cel mult  $10 \text{ mg/t}_{\text{cc}}$  (miligram/tona de combustibil conventional). Aceasta valoare se ia in considerare la calculul necesarului de aditivare pentru o anumita perioada, adica presupunand 700 ore de functionare pentru o instalatie de ardere care consuma  $5 \text{ tone}_{\text{cc}}/\text{ora}$ , vom avea nevoie de aproximativ 35 grame de aditiv. Din aceasta cantitate se va consuma util cel mult a zecea parte, restul fiind infestat de impuritatile din aerul vehiculat prin pasla, sau degradat prin oxidare lenta. Uscarea este inceata si este nevoie de  $300 \div 600$  de ore, la temperatura de  $15 \div 25^{\circ}\text{C}$  (se va evita expunerea directa la radiatia solara sau evaporarea fortata prin ventilare sau la temperaturi mai mari).

Orice alta metoda de impregnare a paslei poate fi utilizata, dar trebuie sa se aiba in vedere protejarea caracteristicilor functionale ale fibrelor de lana naturale. In cazul in care fibrele sunt supraincalzite sau mentinute un timp prea indelungat in imersie apoasa, cuticulele isi pierd din proprietatile necesare indeplinirii scopului pentru care urmeaza a fi folosite. Uscarea fortata poate conduce la supraincarcarea cu particule solide a cavitatii cuticulelor, urmata de blocarea acestora.

### **În legătură cu aditivii folositi mai putem adăuga următoarele:**

Aditivii folositi sunt saruri de metale tranzitionale in stare de oxidare maxima, care au in molecula un oxigen singlet. Lista prezentata este deschisa, fiind posibil a fi utilizate si alte saruri, cu proprietatile de mai sus, ca saruri de potasiu, litiu sau amoniu – de exemplu: ortovanadati -  $\text{MeVO}_4$ ; pirovanadati -  $\text{MeV}_2\text{O}_7$ ; paramolibdenati -  $\text{MeMo}_7\text{O}_{24}$ ; molibdenati –  $\text{MeMo}_4$ ; metawolframati -  $\text{MeW}_4\text{O}_{13}$ ; bicromati –  $\text{MeCr}_2\text{O}_7$ ; permanganati –  $\text{MeMnO}_4$ .

Sarurile de potasiu au aplicare universala, actionand echilibrat pentru sustinerea proceselor de combustie si reducerii emisiilor  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , HC, COV, PM.

Sarurile de amoniu au actiune mai pregnantă asupra emisiei de  $\text{NO}_x$  si COV si sunt de ales la aplicatiile care functioneaza cu combustibili inferiori, sau reziduali.

Sarurile de litiu actioneaza preponderent asupra CO, accelerand transformarea moleculelor biatomice – CO - in molecule triatomice -  $\text{CO}_2$ .



Schematic, structura firului de lana se prezinta in felul urmatoar, fig. 2:

Un strat exterior, cuticula, ce are rolul de a proteja straturile interne, care se deschide in prezenta a apei si se inchide in stare uscata; cortexul si un strat mijlociu, care reprezinta cea mai rezistentă componentă a firului de păr animal; medula, stratul intern.

Introducerea in pasla a aditivului se bazeaza pe proprietatile specifice ale firului de lana, care are capacitatea de a absorbi cantitati importante de apa, inclusiv in cuticule, care se deschid progresiv la umezta si se inchid dupa evaporarea apei. Proportia de particule, care sunt retinute intre fibre, nu poate fi antrenata de catre fluxul de aer supus aditivarii, datorita barierei formate de fibrele de lina intretesute.

Aditivii vor intra in tubulatura de aer a instalatiei de ardere, unde se omogenizeaza in volumul total al aerului de combustie; dupa intrarea in procesul de combustie, la atingerea unor temperaturi de peste 400°C, moleculele de aditiv devin active, formand acizii peroxosulfuric ( $H_2SO_5$ ) si peroxobisulfuric ( $H_2S_2O_8$ ) (pe baza reactiei cu ionul  $SO_3^{2-}$  care apare la orice proces de ardere a combustibililor), si eliberand ioni de oxigen liberi, care vor deveni initiatori de lanturi de reactie si vor actiona prin multiplicarea vitezei de aparitie de centri secundari de aprindere. Acesti initiatori vor reactiona cu substantele aromatice policiclice din combustibil; de aici vor rezulta peroxizi organici, peroxiacizi si superoxizi ai metalelor alcaline si alcalino-pamantoase, care vor deveni, la randul lor, promotori ai reactiilor urmatoare, reactii pentru care vor fi initiatori.

Toti acesti promotori de reactie au in molecula un oxigen singlet, care are afinitate maxima pentru carbonul singlet din moleculele aromatice policiclice, adica acele hidrocarburi care la functionarea fara aditivi se regasesc, in buna parte, la evacuare si care se depun pe suprafetele traseului de evacuare a gazelor arse. Din reactia dintre promotori si aromaticile policiclice va apare ionul hidrura  $H^-$ , care prin ciocniri eficiente va ceda un electron atomilor centrali din compusii oxigenati ai metalelor si nemetalelor din incinta de ardere, sau dintre cei deja depusi pe suprafetele metalice din incinta de ardere sau pe traseul de evacuare. Acesti atomi centrali, primind electroni, isi vor reduce starea de oxidare, pas cu pas (ciocnire dupa ciocnire), pana la zero, pierzandu-si capacitatea de a forma molecule complexe. Particulele metalice (continute rezidual in combustibil – „trace elements”), ajunse in stare de oxidare minima, se vor depune pe suprafetele metalice ale traseului de evacuare a gazelor arse, la temperaturi sub 600°C constituindu-se, treptat, intr-o pelicula protectoare fata de atacuri acide.

Este foarte important de subliniat necesitatea utilizarii in stare cat mai etansa a intregului

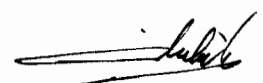
traseu al gazelor arse, altfel, aerul fals care ar ajunge in sistemul de evacuare, va crea conditii de reformare a moleculelor poluantilor.

Aditivii introdusi in combustie vor suferi aceleasi transformari, atomul central reducandu-si starea de oxidare, pe seama aceluiasi ion hidrura, produs in procesul de ardere.

Cateva teste, efectuate pe parcursul a mai mult de 2 ani de zile, cu dispozitive de aditivare a aerului de combustie sub marca ECOBIK<sup>®</sup>, in configuratia indicata in prezenta descriere, au condus la rezultate foarte bune, atat din punct de vedere al imbunatatirii eficientei instalatiilor de ardere (cu reduceri importante de consum de combustibili), cat si al reducerii emisiei de poluanti:

Procedeul a fost aplicat la instalatii de ardere de dimensiuni destul de mari (75 – 150 MWt) functionand cu biomasa si a demonstrat urmatoarele performante:

- reducere consum de caldura > 10%
- reducere emisii gaze cu efect de sera > 10%
- reducere emisii NOx > 30%
- reducere emisii particule > 75%
- reducere emisii SOx > 75%



## Bibliografie:

C.D. Nenitescu – “Chimie Generala” -1979

D. Sandulescu, A. Hanes, M. Keul, E. Mieroiu, M. Zaharia – “Manualul inginerului chimist” - 1972

V. Constantinescu – “Prevenirea uzurii motoarelor de automobile” – 1987

L. Ntziachristos – “Exhaust Heavy Metals From Fuels” – 2010

A. Ulrich, A. Wichser, A. Hess, N. Heeb, L. Emmenegger, J. Czerwinski, M. Kasper, J. Mooney, A. Mayer – “Particle and Metal Emissions of Diesel and Gasoline Engines in Europe” – 2012

M. Winter, E. Slento – “Heavy Metals Emissions For Danish Road Transport” – 2010

W. Souter – “Nanoparticles as Fuel Additives” – 2012

N. Asandei, A. Grigoriu – Chimia si structura fibrelor – 1983

Carsten Reinhardt & Anthony Travis – Heinrich Caro and the Creation of Modern Chemistry



## PROCEDEU DE ADITIVARE A PROCESELOR DE COMBUSTIE LA INSTALATIILE DE ARDERE STATIONARE, COMPOZITIE, DISPOZITIV SI METODA PENTRU APLICAREA PROCEDEULUI

### Revendicari

1. Procedeu de aditivare a procesului de combustie la instalatiile de ardere stationare, aditivare obtinuta prin aditivarea aerului de ardere, **caracterizat prin aceea ca**, se aditiveaza o fractiune de aer de ardere de 0,02 pana la 1% din cantitatea de aer necesara combustiei stoichiometrice; se aditiveaza aceasta fractiune cu un aditiv format din saruri de metale tranzitionale, in stare de oxidare maxima si care contin in molecula oxigen singlet, proportional cu sarcina termica a instalatiei de ardere si invers proportional cu umiditatea aerului; aditivarea se realizeaza prin trecerea prin trecerea unei fractiuni de aer prin interiorul unui recipient ce include aditivul in stare solida, dispersat in impaslitura de lana naturala; se introduce această fractiune de aer aditivat în tubulatura de aer a instalatiei de ardere.
2. Procedeu conform cu revendicarea 1, caracterizat prin aceea că, aditivii folositi sunt ortovanadati si pirovanadati ai metalelor alcaline si alcalino-pamantiase, saruri de metale alcaline si alcalino-pamantoase ale izopoliacizilor si heteropoliacizilor de vanadium, molibden si wolfram, sau peroxicromati, ca saruri de potasiu, litiu sau amoniu
3. Compozitie pentru aplicarea procedului din revendicarea 1, caracterizata prin aceea ca este constituită din unul sau mai multi dintre aditivii mentionati în revendicarea 2, dispersati intr-o impaslitura din lana naturala, dispersie obtinuta prin absorbirea in impaslitura de lana a aditivului dizolvat in apă demineralizată, urmata de indepartarea apei prin uscare lenta, proportia de aditiv solid în litrul de apă demineralizată fiind, in general, de 5 pana la 15% în greutate.
4. Dispozitiv pentru aditivarea aerului de combustie, conform cu revendicarea 1, caracterizat prin aceea ca, într-una din variante, când este construit pentru înglobarea în el a unui singur aditiv, este alcatuit dintr-un recipient (1), ce cuprinde pasla presata impregnata, recipient ce poate fi realizat din metal, sau din material sintetic cu proprietati mecanice adecvate pentru a rezista la presiunea retelei de aer comprimat utilizat, cu





dimensiuni corespunzătoare cu capacitatea termică a instalației de ardere, dimensionarea ținând cont de volumul necesar de pasla impregnată, în așa fel încât să conțină aditiv în proporția de  $10 \text{ mg/t}_{\text{cc}}$  care urmează să fie consumată de instalația de ardere, recipient care se constituie ca o carcasa de filtru, având, la unul din capete un difuzor (2), iar la celălalt capăt, un ajutor (3) prevăzut cu un furtun sau o teava de cuplare la tubulatură de aer a instalației de ardere.

5. Metodă pentru impregnarea placilor de pasla, în vederea realizării procedurii conform cu revendicarea 1, caracterizată prin aceea că, aditivii sunt impregnați în fibrele de lână ale paslei, prin imersie în soluție apoasă de 5 – 15% (saruri solubile în apă demineralizată) a placilor de pasla presate la o densitate de 30 – 250 kg/mc; pasla se păstrează în soluție timp de 100 ÷ 300 ore, la temperatura de 15 ÷ 25°C, apoi se usucă, timp de 300 ÷ 600 de ore la 15 ÷ 25°C.



Fig. 2

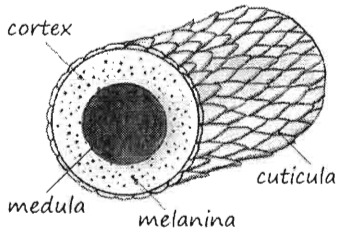


Fig. 1

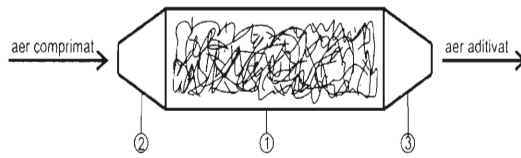


Fig. 3

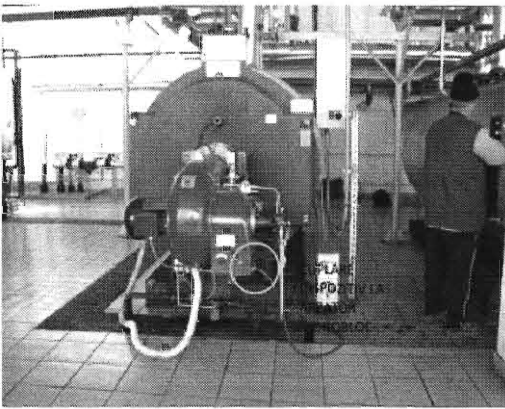


Fig. 4

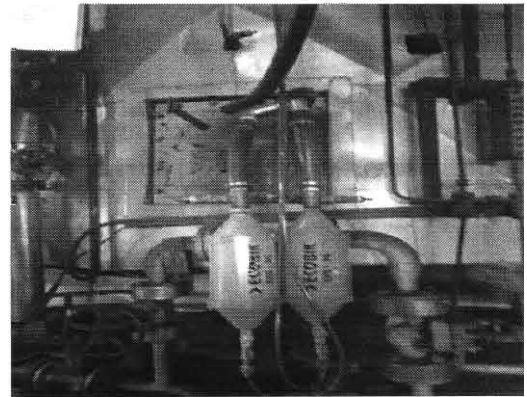


Fig. 5

