



MD 1884 F2 2002.03.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1884⁽¹³⁾ F2
(51) Int. Cl.⁷: C 10 L 1/32;
B 01 F 3/08

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: 99-0104 (22) Data depozit: 1999.03.25 (41) Data publicării cererii: 2001.06.30, BOPI nr. 6/2001	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2002.03.31, BOPI nr. 3/2002
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA de STAT din MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; COVALIOVA, Olga, MD; ȘOFRANSKY, Valentin, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA de STAT din MOLDOVA, MD	

(54) Procedeu de stabilizare a emulsiilor apă-păcură pentru combustibil

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la procedeele de stabilizare a emulsiilor și poate fi folosită în cazangerii pentru arderea combustibilului lichid de hidrocarbură în prezența apei.

Esența invenției constă în stabilizarea emulsiei apă-păcură cu folosirea emulgatorului, care conține în % mas.: produsele saponificării deșeurilor de la producerea uleiurilor și grăsimilor - 90...95; concentratul ultrafiltrat de uleiuri minerale și lichide de răcire - 2...5; solvent (combustibil Diesel) - 2...3. Produsele de saponificare se obțin

2
5 cu ajutorul hidroxidului de calciu și catalizatorului (oxizi de metale grele) în raportul (95...98):1. Emulgatorul se introduce în amestecul apă-păcură în cantitate de 1...3% vol. cu dispersarea ulterioară în flux prin metoda de lichefiere magnetică în câmp electromagnetic rotațional.

10 Rezultatul constă în sporirea eficacității procesului de stabilizare a emulsiilor apă-păcură și în micșorarea cantității noxelor gazoase.

Revendicări: 5

MD 1884 F2 2002.03.31

3

Descriere:

Invenția se referă la procedeele de stabilizare a emulsiilor și poate fi folosită în cazangerii pentru arderea combustibilului lichid de hidrocarbură în prezența apei.

5 Este cunoscut procedeul de stabilizare a emulsiilor în mediu apos prin circularea permanentă a amestecului [1]. Însă acest procedeu este insuficient pentru a stabili emulsiile, care ușor se stratifică după întreruperea procesului de circulare. În plus, aceasta necesită o majorare a cheltuielilor de energie.

10 Cel mai apropiat după esența tehnică și rezultatul obținut este procedeul de stabilizare a emulsiilor apă-păcură pentru combustibil, ce include adăugarea substanțelor superficiale active pentru a facilita procesul de emulsionare [2], cum sunt alcoolii oxietilați, alchilfenoli, eterii alcoolilor poliatomici, alcoizii și derivații lor. Însă folosirea acestor adaosuri este costisitoare și economic neavatajoasă.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție este de a ieftini procesul de emulsionare a emulsiilor apă-păcură și de a majora eficacitatea procesului de combustie.

15 Esența invenției constă în stabilizarea emulsiilor apă-păcură cu folosirea emulgatorului care conține în % mas.: produsele saponificării deșeurilor de la producerea uleiurilor și grăsimilor 90...95, concentratul ultrafiltrat din uleiuri minerale și lichide de răcire 2...5, solvent (combustibil Diesel) 2...3. Produsele de saponificare se obțin cu ajutorul hidroxidului de calciu și catalizatorului (oxizi de metale grele) cu raportul (95...98): 1. Emulgatorul se introduce în amestecul apă-păcură în cantitate de 1...3% vol. cu dispersarea ulterioară în flux prin metoda de lichefiere magnetică în câmp electromagnetic rotațional. În calitate de deșeuri de uleiuri și grăsimi sunt folosite produsele necondiționate de la producerea uleiului din floarea-soarelui și a grăsimilor de la abatoare în raport de (3...4):1, iar saponificarea lor se efectuează la 120...140°C timp de 1...2 ore. În calitate de catalizatori (oxizi ai metalelor grele) sunt folosite precipitate rezultate din purificarea apelor reziduale de la procesele galvanochimice, obținute prin electrocoagulare, care conțin compuși ai fierului, cromului, nichelului și cuprului.

20 Rezultatul invenției constă în sporirea eficacității procesului de stabilizare a emulsiilor apă-păcură și în micșorarea cantității noxelor gazoase.

25 Rezultatul obținut este condiționat de eficacitatea sporită a combustiei combustibilului lichid de hidrocarbură în prezența apei, ca rezultat al gradului de dispersare și a stabilității emulsiei obținute, cât și datorită acțiunii catalitice a componentelor amestecului emulsionat asupra procesului menționat. O acțiune pozitivă asupra acestui proces o manifestă și prelucrarea magnetică a emulsiei.

30 Precipitatele de la procesul de coagulare electrică a apelor reziduale, îndeosebi de la procesele galvanochimice, au următoarea compoziție, % mas.: hidroxid de fier(III) 45...60, hidroxid de nichel(II) 5...7, hidroxid de crom(III) 3...5, hidroxid de cupru(II) 2...4, compuși feritizați $Me_nFe_{3-n}O_4$, unde Me-Fe, Ni, Cr, Cu 20...35.

Astfel de precipitate cu umiditatea de 65-75% se stochează la întreprinderile de prelucrare a metalelor ca deșeuri neutilizabile.

35 Concentratul ultrafiltrat, obținut din uleiuri minerale și lichide de răcire de asemenea prezintă deșeuri de la prelucrarea metalelor. El se obține prin ultrafiltrare, de exemplu, în filtrul de tipul "Ultra-LUR", conține uleiuri minerale, emulgatori, de asemenea conține o serie de premixuri macromoleculare de inhibiție.

40 Grăsimile și uleiurile, fiind esteri ai alcoolului trinucler - glicerină, și ai unor acizi carboxilici, la acțiunea cu hidroxidul de calciu, parțial și cu hidroxizii metalelor grele ce se adaugă cu precipitatele din apele reziduale, la temperaturi ridicate se supun hidrolizei și saponificării cu obținerea unui amestec de compuși ce posedă proprietăți de emulsionare. Uleiurile vegetale conțin acizi cu legături nesaturate și sunt lichide, iar grăsimile conțin acizi saturați. În procesul de saponificare la încălzire se obțin compuși feritizați care posedă proprietăți de emulsionare și sunt capabili să formeze emulsii de tipul "apă în ulei". Partea de metale din componentul feritizat, ce se obține într-un grad înalt de dispersare, catalizează reacția de hidroliză a uleiurilor și grăsimilor, efect care micșorează temperatura și mărește viteza procesului.

45 După procesul de saponificare în amestecul obținut se introduce concentratul ultrafiltrat și solvent până când amestecul devine de consistență lichidă. Proprietatea de stabilizare a emulsiilor se datorește acțiunii lor asupra suprafeței de separare a celor două faze ce formează emulsia apă-păcură, împiedicând coalescența picăturilor de apă din carburant. Este necesar de accentuat că datorită particularităților amestecului obținut, asupra procesului de stabilizare a emulsiei acționează două mecanisme, ce se completează reciproc. Primul din ele se datorează proprietăților superficiale ale compușilor obținuți, care asigură adsorbția lor sporită pe suprafața de separare a fazelor, ceea ce scade tensiunea suprafeței dintre faze, și suplimentar creșterii forței de respingere a picăturilor de apă în urma adsorbției ca rezultat al sarcinii electrostatice a ionilor lor. Proprietatea acestora de a ridica stabilitatea amestecului obținut se datorează acțiunii lor hidrofobe ca rezultat al prezenței sărurilor metalelor polivalente (Ca și parțial Fe, Cr, Ni, Cu), care sunt solubile în hidrocarburi (păcură).

55 Mecanismul al doilea al procesului de stabilizare se datorează prezentei compușilor feritizați, ce prezintă oxizi ai metalelor grele. Astfel de particule în mediul apă-păcură posedă proprietăți hidrofobe și de asemenea contribuie la creșterea efectului de emulsionare în sistemul apă în ulei. Aceste particule se umezesc selectiv numai pe unele porțiuni

MD 1884 F2 2002.03.31

ale suprafeței lor cu ambele faze și se lipesc de suprafața de separare a fazelor, ceea ce de asemenea duce la creșterea stabilității emulsiei.

Procesul de dispersare a amestecului apă-păcură se realizează în flux prin dozarea compoziției de emulsionare în păcură prin metoda de lichefiere magnetică cu ace metalice în câmp electromagnetic. Acest proces se realizează prin introducerea în țevă a secțiunilor de sârmă din fier și plasarea acestei țevi în statorul electromotorului, pe care se transmite curent electric alternativ de trei faze.

Ca rezultat al formării câmpului electrostatic rotațional particulele metalice se excită și încep să se rotească haotic înfăptuind amestecarea, dispersarea și omogenizarea emulsiei, stabilizarea căreia crește suplimentar datorită capacității de dispersare a mediului.

Eficacitatea arderii emulsiei apă-păcură, obținută conform invenției propuse, se datorează celor doi factori. În primul rând, aceasta este determinat în special de particularitățile combustiei emulsiei apă-păcură, ce se bazează pe faptul că, în condiții egale de temperatură, aprinderea vaporilor din picăturile acestui amestec se efectuează mai repede, decât picăturile deshidratate de păcură. Procesul de combustie în aceste condiții este însoțit de dispersarea picăturilor emulsiei apă-păcură ca rezultat al formării vaporilor de apă, ce intensifică procesul de fracționare a acestor picături. Ca rezultat, picăturile de păcură se repartizează în toate părțile, obținând viteză adăugătoare. Datorită pulverizării mai bune a particulelor de păcură, cauzate de microexploziile picăturilor de emulsie, se obține o amestecare mai completă a lor cu oxigenul din aer, ceea ce, în consecință, duce la o combustie mai amplă și la formarea unei cantități mai mici de funingine la combustia păcurii.

Din altă parte, asupra procesului de combustie acționează și procesele catalitice, cauzate atât de prezența compușilor metal-organici solubili în păcură, cât și a particulelor fin dispersate a adaosurilor compușilor feritizați, care determină dezvoltarea atât a proceselor catalitice omogene, cât și eterogene de ardere a combustibilului de hidrocarbură în apă.

Datorită dezvoltării proceselor catalitice la combustie se asigură distrucția termocatalitică a moleculelor apei la temperaturi mult mai scăzute, decât fără prezența catalizatorului. Concomitent se formează radicali intermediari activi ai oxigenului și hidrogenului, care exercită acțiune pozitivă asupra procesului de combustie. Anume, radicalii de oxigen formați catalizează procesele de oxidare, de asemenea ei devin parțial agenți de oxidare suplimentari în procesul de combustie a carburantului, ceea ce diminuează coeficientul surplusului de aer, introdus în sistem. Ca rezultat, aceasta duce la micșorarea cantității de oxizi de azot, care sunt produșii acțiunii termice a azotului și oxigenul din aer. Hidrogenul ce se degajă are și el proprietăți de combustie, ceea ce de asemenea mărește capacitatea calorică a combustibilului.

În absența catalizatorului descompunerea termică a apei are loc la 1100-1250°C conform legii acțiunii maselor. În general, introducerea apei în zona combustiei flăcării este însoțită de cheltuirea energiei termice pentru evaporarea ei și ridicarea temperaturii până la începutul distrucției moleculelor de apă. În prezența catalizatorului temperatura descompunerii moleculelor de apă se coboară până la 470-600°C, fapt care duce la diminuarea pierderilor de căldură pentru încălzirea aburilor de apă. În astfel de cazuri apa însăși devine component al carburantului, deoarece poate să interacționeze cu hidrocarburile.

Deci, consumul carburantului la evaporarea și descompunerea apei, ce se conține în emulsie, se diminuează datorită creșterii capacității calorice a amestecului emulsionat de apă-păcură la combustie, atunci când produsele distrucției moleculelor de apă devin un component al combustibilului.

Particulele solide de oxizi ai metalelor grele, inițial introduse ca agenți de emulsionare, apoi catalizează procesele de oxidoreducere la combustie, în continuare pot fi ușor înlăturate la purificarea gazelor de coș, de exemplu, în hidrocicloane nepoluând atmosfera.

Efectul economic sumar este constituit nu numai în urma creșterii capacității calorice în procesul de combustie a emulsiei apă-păcură stabilizate, ci și prin diminuarea degajării noxelor în atmosferă.

Exemplu. Pentru prepararea emulgatorului a fost folosit ulei necondiționat de floarea-soarelui, ca deșeu de producție, care s-a amestecat cu deșeuri grase de la prelucrarea cărnii, după care s-a adăugat suspensie de 20...30% de hidroxid de calciu în raport stoechiometric pentru a derula reacția de saponificare, cât și precipitatul de la procesul de electrocoagulare la purificarea apelor reziduale de la instalațiile galvanochimice ale Uzinei de tractoare din Chișinău. Încălzirea amestecului se realiza cu vaporii supraîncălziți până la 120-140°C și amestecare continuă timp de 1-2 ore. După aceea în amestecul prelucrat a fost introdus ultrafiltrat de uleiuri minerale și lichide de răcire uzate și adus până la consistența lichidă necesară prin adăugarea solventului - combustibil Diesel.

Amestecul de substanțe cu proprietăți de emulgator a fost dozată în raport de 1...3% de volum în sistemul apă-păcură, care conține 8...12% apă cu dispersare concomitentă a emulsiei prin metode de lichefiere magnetică.

Aprecierea stabilității emulsiei în timp s-a efectuat vizual până la începerea stratificării emulsiei, stabilitatea procesului de combustie a fost evaluată cu pirometru optic, compoziția gazelor de eșapament se stabilea cu ajutorul aparatului TESTO-300. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabel.

MD 1884 F2 2002.03.31

5

Caracteristici	În condiții propuse	În condițiile celei mai apropiate soluției
Gradul de stabilitate a emulsiei apă-păcură, luni	Mai mult de 12	5,6
Stabilitatea arderii	Stabil	Nestabil
Compoziția gazelor de coș, mg/m ³ :		
- Oxizi de azot (NO _x)	20-27	170-190
- Oxizi de carbon (CO)	7-12	150-160
- Funingine	20-25	110-130

Astfel, stabilizarea amestecului apă-păcură conform procedului propus crește mai mult decât de două ori, combustia devine stabilă, degajarea oxizilor de azot se diminuează de 7...8 ori, funingine se formează de 5...6 ori mai puțin, iar cantitatea de oxid de carbon (II) se micșorează de circa 10 ori.

5

10

(57) Revendicări:

1. Procedeu de stabilizare a emulsiilor apă-păcură pentru combustibil, care include introducerea în amestecul de apă și păcură a unui emulgator cu dispersarea lor ulterioară, **caracterizat prin aceea că** în calitate de emulgator se folosește un amestec al produselor de saponificare a deșeurilor industriei uleiurilor și grăsimilor obținut cu ajutorul hidroxidului de calciu cu prezența catalizatorului în raportul procentual (95...98) : 1, în care suplimentar se introduce concentratul ultrafiltrat de uleiuri minerale și lichide de răcire utilizate, solvent, în următorul raport al componentelor, % mas.:

20 produsele saponificării cu hidroxid de calciu
a deșeurilor de la producerea uleiurilor și
grăsimilor 90...95
concentratul ultrafiltrat de uleiuri minerale
și lichide de răcire 2...5
25 solvent 2...3,
în cantitate de 1...3% vol. și dispersarea lor se efectuează în flux prin metoda de "lichefiere magnetică" în câmp electromagnetic rotațional.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în calitate de deșeuri de uleiuri și grăsimi se folosesc produsele necondiționate de la producerea uleiului de floarea-soarelui și a grăsimilor de la abatoare în raport de (3...4) : 1, iar saponificarea lor se efectuează la 120...140°C timp de 1...2 ore.

3. Procedeu conform revendicării 1, 2, **caracterizat prin aceea că** în calitate de catalizator sunt folosite precipitate rezultate din purificarea apelor reziduale de la procesele galvanico-chimice obținute prin metoda de electrocoagulare, care conțin oxizi ai fierului, cromului, nichelului și cuprului.

35 4. Procedeu conform oricărei din revendicările 1-3, **caracterizat prin aceea că** în calitate de solvent se utilizează combustibil Diesel.

5. Procedeu conform oricărei din revendicările 1-4, **caracterizat prin aceea că** în amestecul apă-păcură se utilizează apele reziduale de la întreprinderile de transport și de folosire a petrolului.

(56) Referințe bibliografice:

- Волков Н.А. Сжигание газового и жидкого топлива в котельных малой мощности. Л.: "Недра", 1989 г., с. 160
- Поверхностно-активные вещества. Справочник. Л.: "Химия", 1979 г., с. 322

Examinator:

CRASNOVA Nadejda

Redactor:

ANDRIUȚĂ Victoria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: 99-0104		(85) Data fazei naționale PCT:
(22) Data depozit: 25.03.1999		(86) Cerere internațională PCT:
Prioritatea invocată : (31) nr.: 32) data : 33) țara : (51) Int. Cl. (7) : C 10 L 1/32; B 01 F 3/08 Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Procedeu de stabilizare a emulsiilor apă-păcură pentru combustibil (71) Solicitantul : Universitatea de Stat din Moldova, MD Termeni caracteristici : combustibil, emulsii apă-păcură, emulsii apă-petrol		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indicii de clasificare)		
C.I.B. 7: C10L1/32, B01F3/08		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	SU 810760	1
A	SU 816524	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozitului național reglementat dar după data priorității invocate
A - document care definește statutul general al tehnicii		T - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la data publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data efectuării documentării		2001.09.14
Examinatorul		Crasnova Nadejda

ANEXĂ la RAPORTUL DE DOCUMENTARE

Informația referitoare la brevete paralele		(21) Nr. depozit:	
Date de identificare ale documentelor citate în raport	Data publicării	Brevete paralele	Data publicării
1	2	3	4