



MD 2767 F1 2005.05.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **2767** ⁽¹³⁾ **F1**
(51) Int. Cl.⁷: B 01 D 53/34, 53/48;
C 02 B 11/04

(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: a 2004 0063 (22) Data depozit: 2004.03.25	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2005.05.31, BOPI nr. 7/2005
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; UNGUREANU Dumitru, MD; COVALIOVA Olga, MD; SUMAN Ion, MD; DUCA Gheorghe, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu și instalație pentru purificarea biogazului de hidrogen sulfurat**

(57) **Rezumat:**

1

Invenția se referă la procedee și instalații pentru eliminarea hidrogenului sulfurat din biogaz și poate fi aplicată la instalațiile de epurare sau la stațiile de tratare biochimică anaerobă a deșeurilor organice industriale și menajere.

Esența invenției constă în aceea că procedeul prevede barbotarea biogazului prin soluție de NaCl 0,5...1,0%, în care se află un amestec de așchii de oțel și coes în raport de (3...5):1, la agitare periodică.

Procedeul se realizează printr-o instalație ce include un corp cu încărcătura amplasată în el, ștuțuri de aducție și de evacuare a biogazului, dispozitive de introducere a încărcăturii și de evacuare a sulfurii de fier, totodată corpul este executat în formă de cilindru cu bază conică, dotat în partea inferioară cu un buncăr cu două vane –

2

superioară și inferioară, în interiorul corpului este amplasat coaxial un tambur perforat rotativ pentru încărcătură, dotat cu palete înclinate interioare, sub care este instalat un barbotor unit cu ștuțul de aducție a biogazului, iar pe fața laterală exterioară a corpului este prevăzută o fereastră, care se închide ermetic, pe partea opusă a căreia este instalat un servomotor conectat la un dispozitiv de reglaj și cuplat printr-o presgarnitură cu tamburul rotativ interior; totodată corpul este unit cu un vas auxiliar pentru lichidul de lucru prin intermediul unui ștuț de alimentare având un nivelmetru cu un sistem cu flotor pentru menținerea unui volum stabilit de soluție de NaCl.

Revendicări: 4
Figuri: 2

MD 2767 F1 2005.05.31

Descriere:

Invenția se referă la procedee și instalații pentru eliminarea hidrogenului sulfurat din biogaz și poate fi aplicată la instalațiile de epurare sau la stațiile de tratare biochimică anaerobă a deșeurilor organice industriale și menajere.

5 Este cunoscut procedeul de purificare a biogazului de hidrogen sulfurat care constă în filtrarea gazului prin așa-numitul „burete de fier” care este constituit dintr-un amestec de talaș de lemn și oxid de fier sau așchii de fier [1]. La trecerea biogazului printr-o astfel de umplutură hidrogenul sulfurat reacționează cu oxidul feros, formând un strat subțire de sulfuri. Însă acest procedeu are o eficiență redusă, deoarece, pe măsura creșterii peliculei de sulfuri pe suprafața așchiilor de fier, formarea sulfurilor este frânată și într-un timp scurt încetează, lucru care necesită reînnoirea umpluturii și
10 prepararea specială a acesteia, prin urmare, cheltuieli suplimentare.

Cel mai apropiat conform esenței tehnice și rezultatului obținut este procedeul de purificare a biogazului de hidrogenul sulfurat care constă în trecerea lui printr-un strat de hidroxid de fier (III) [2]. În acest procedeu sunt utilizate granule de hidroxid de fier de dimensiuni 8...12 mm, lucru care
15 necesită prepararea lor specială și este legat de cheltuieli suplimentare. De menționat că procedeul nu este satisfăcător de eficient, deoarece realizarea lui are loc în condiții heterofazice „gaz-solid”, ceea ce nu permite asigurarea unei plenitudini suficiente a reacției hidrogenului sulfurat cu hidroxidul de fier granulat și, respectiv, a plenitudinii purificării biogazului de hidrogenul sulfurat.

Acest procedeu se realizează într-o instalație ce include un recipient cu fund conic umplut cu
20 granule de hidroxid de fier, ștuțuri de alimentare și de evacuare a biogazului, precum și pentru introducerea umpluturii și evacuarea sulfurii de fier. Însă acest dispozitiv nu asigură o purificare eficientă a biogazului de hidrogenul sulfurat și înlăturarea/separarea sulfurii de fier rezultate de la interacțiunea hidroxidului de fier granulat.

Problema pe care o rezolvă invenția este majorarea eficienței purificării biogazului de hidrogen sulfurat și de alți componenți cu conținut de sulf în scopul creșterii puterii calorice a biogazului în
25 procesele de ardere catalitică a lui sau la utilizarea acestuia în instalațiile de cogenerare pentru obținerea energiei electrice și termice, precum și a reducerii acțiunii chimice agresive asupra pieselor aparatului și majorării durabilității acestuia.

Esența invenției constă în aceea că procedeul prevede barbotarea biogazului prin soluție de NaCl
30 0,5...1,0%, în care se află un amestec de așchii de oțel și cocs în raport de (3...5):1, la agitare periodică.

Procedeul se realizează printr-o instalație ce include un corp cu încărcătura amplasată în el, ștuțuri de aducție și de evacuare a biogazului, dispozitive de introducere a încărcăturii și de evacuare a sulfurii de fier, totodată corpul este executat în formă de cilindru cu bază conică, dotat în partea
35 inferioară cu un buncăr cu două vane – superioară și inferioară, în interiorul corpului este amplasat coaxial un tambur perforat rotativ pentru încărcătură, dotat cu palete înclinate interioare, sub care este instalat un barbotor unit cu ștuțul de aducție a biogazului, iar pe fața laterală exterioară a corpului este prevăzută o fereastră, care se închide ermetic, pe partea opusă a căreia este instalat un servomotor conectat la un dispozitiv de reglaj și cuplat printr-o presgarnitură cu tamburul rotativ interior; totodată
40 corpul este unit cu un vas auxiliar pentru lichidul de lucru prin intermediul unui ștuț de alimentare având un nivelmetru cu un sistem cu flotor pentru menținerea unui volum stabilit de soluție de NaCl.

Nivelul soluției de clorură de sodiu în corpul instalației se află în limitele jumătății înălțimii tamburului rotativ, viteza de rotație a tamburului intern constituie 3...5 min⁻¹, iar periodicitatea
45 cuplării în circuit este de 3...5 min și a decuplării de 1...2 min, acestea fiind operate de un aparat de comandă. Periodicitatea în cauză se stabilește în funcție de debitul de biogaz, conținutul de hidrogen sulfurat în el și de viteza de acumulare în soluție a compușilor de fier.

Rezultatul realizării prezentei invenții constă în purificarea mai deplină a biogazului de compuși cu conținut de sulf prin fixarea lor în compuși stabili ai sulfurilor cu ionii de fier generați de procesul de electroliză internă la contactarea umpluturii din așchii de oțel cu cocsul și apariția elementului
50 galvanic. Ca o consecință a acestui proces se mărește capacitatea termică a biogazului și se creează condiții pentru aplicarea procedurii de ardere catalitică a acestuia sau pentru utilizarea lui în instalații de cogenerare cu obținerea energiei electrice și termice. Concomitent se reduce acțiunea chimică agresivă a biogazului purificat asupra pieselor aparatului, asigurându-se astfel creșterea fiabilității și durabilității acesteia.

55 Pentru realizarea procesului de generare a ionilor de fier se utilizează așchii de oțel, care se formează la prelucrarea mecanică (prin frezare sau strunjire) a pieselor metalice. În calitate de contraelectrod este folosit cocsul metalurgic cu dimensiunea particulelor de 5...7 mm.

Dizolvarea fierului are loc în câmpul elementului galvanic scurtcircuitat fier-cocs format la contactul reciproc alternativ al componentelor perechii galvanice. Sub acțiunea diferenței de
60 potențiale electrochimice fierul se polarizează anodic și se transferă în soluție sub formă de ioni Fe²⁺

MD 2767 F1 2005.05.31

4

fără aplicarea din exterior a curentului, iar cocsul în elementul galvanic se polarizează catodic. Realizarea procesului în soluție de clorură de sodiu conduce la majorarea conductibilității electrice a soluției și, concomitent, la activizarea procesului pe electrozi, urmare a activității specifice a ionilor de clor, care, pe de o parte, elimină pasivizarea umpluturii metalice, iar pe de altă parte, contribuie la

5 afânarea peliculei de oxizi și sulfuri de pe suprafața umpluturii, peliculă care în procesul de agitare a umpluturii este continuu înlăturată și înnoită.

Cantitatea de hidrogen sulfurat în componența biogazului constituie de la 0,5 la 2% volumice, restul este metan (până la 55...65%), dioxid de carbon (30...35%), precum și impurități de azot și oxigen din aer.

10 În prezența oxigenului ionii de Fe^{2+} sunt parțial oxidați până la fier trivalent. Hidrogenul sulfurat și alți compuși organici ai sulfului se dizolvă în soluția de apă ca urmare a barbotării și practic momentan intră în reacție cu ionii de fier bi- și trivalent sau cu hidroxizii lor, formând compuși greu solubili – FeS și Fe_2S_3 , care se sedimentează. Celelalte componente ale biogazului nu reacționează cu compușii fierului și sunt evacuate spre cogenerare.

15 În fig. 1 (vedere generală) și 2 (vedere laterală) sunt indicate schemele dispozitivului pentru realizarea procedurii propus.

Instalația conform invenției include un corp cilindric exterior 1 cu orificiu/fereastră ermetică 2, fundul conic 3, ștufuri de aducție 4 a biogazului cu barbotor 5 și de evacuare 6 a lui, precum și cu ștuț de introducere a soluției de clorură de sodiu 7 cu un nivelmetru 8 dotat cu flotor 9 și un vas

20 auxiliar 10, în interiorul corpului 1, coaxial, este instalat tamburul rotativ perforat 11 cu un orificiu lateral 12 și polițe interioare 13 și umplutura 14, care este racordat prin axul 15 prin intermediul presgarniturii 16 la servomotorul electric 17 conectat la dispozitivul de reglaj 18, iar în interiorul fundului conic 3, care are buncărul 19 cu vanele 20 și 21, sunt amplasate polițele înclinate 22.

Instalația funcționează în felul următor.

25 La deschiderea ferestrei 2 prin orificiul 12 se încarcă umplutura din talaș metalic și cocs în tamburul interior perforat 11 până la 1/3 din înălțimea lui, apoi fereastra 2 se închide ermetic și în interiorul corpului 1 se toarnă din vasul auxiliar 10 prin conductorul 7 soluția de clorură de sodiu 0,5...1%, stabilindu-se volumul fixat de soluție prin intermediul nivelmetrului 8 cu flotor 9, care blochează conducta pe măsura creșterii nivelului soluției în corp. După aceea, prin intermediul

30 dispozitivului de reglaj 18, se conectează servomotorul electric 17, care pune în mișcare de rotație tamburul interior 11.

Peste 5...10 minute în spațiul corpului 1 se acumulează o cantitate suficientă de ioni de fier în soluție pe contul electrolizei interne ce are loc la contactul elementului galvanic fier-cocs, care sunt parțial hidrolizați cu formarea hidroxizilor feroși, aceștia posedând și ei, ca și ionii de fier, o activitate

35 suficient de mare în raport cu hidrogenul sulfurat, care are, la dizolvare, reacție acidă, iar ionii de fier intră în reacție de neutralizare cu acesta.

Pe măsura acumulării în soluție a cantității suficiente de ioni de fier sau de hidroxizi feroși prin ștuțul de aducție 4 se efectuează debitarea biogazului prin barbotorul 5. Biogazul este dispersat în soluție sub formă de bule fine, ceea ce favorizează o reacție rapidă între hidrogenul sulfurat dizolvat

40 în soluție și ionii de fier, formând un precipitat de sulfuri atât în interiorul tamburului, cât și în exteriorul lui. Datorită faptului că tamburul este perforat, particulele de precipitat prin sedimentare sunt evacuate din interiorul tamburului în spațiul fundului conic 3 dotat cu polițe înclinate 22, care joacă rolul de decantor lamelar, particulele precipitatului formând un sediment dens sunt evacuate și

45 din buncărul 19 prin vanele 20 și 21. Pe măsura umplerii buncărului cu sediment vana 20 se închide și se deschide vana 21 pentru evacuarea acestuia, apoi ciclul se repetă prin închiderea – deschiderea vanelor în cauză.

Cocsul se consumă în dispozitiv numai în urma antrenării din cauza frecării particulelor, iar talașul metalic reprezintă un component consumabil datorită procesului de dizolvare galvanochimică a lui. Pe măsura epuizării talașului metalic acesta este periodic completat, adăugându-l la deschiderea

50 ferestrei 2 prin orificiul 12.

Cuplarea și decuplarea mișcării de rotație a tamburului 11 poate fi efectuată periodic de la dispozitivul de reglaj 18, frecvența cuplării și decuplării este funcție de conținutul de hidrogen sulfurat în biogaz, de cantitatea lui și de viteza dizolvării și acumulării compușilor fierului în soluția de clorură de sodiu, lucru care se stabilește în mod practic în fiecare caz concret aparte. În intervalul

55 decuplării tamburului rotativ se creează condiții favorabile pentru sedimentarea precipitatului de sulfură feroasă, care se depune pe polițele 22 și se evacuează în buncărul 19.

Biogazul, purificat de compușii sulfului, este evacuat încontinuu prin ștuțul 6 pentru utilizare în procesele de ardere catalitică în instalații termoelectrice sau în cogeneratoare pentru producerea energiei electrice și termice.

60

MD 2767 F1 2005.05.31

5

Exemplu

Biogazul cu un conținut de hidrogen sulfurat de 1,3% volumice a fost trecut cu viteza de 0,05 m³/min printr-o soluție de clorură de sodiu 0,5...1% saturată cu compuși ai fierului generați în urma proceselor de electroliză internă care au loc la contactul umpluturii cocs-talaș metalic în raportul 1:(3...5) în tamburul rotativ cu rotații de 3...5 min⁻¹ timp de 3...5 minute și decuplarea lui periodică pentru 1...2 minute. Acest regim asigură o generare de 1,1...1,2 g de ioni pe minut în condiții galvanochimice.

Pentru comparație au fost efectuate încercări similare în condițiile celei mai apropiate soluții. Gradul de purificare a biogazului de hidrogenul sulfurat a fost determinat prin analiza chimică. Concomitent a fost evaluată capacitatea calorică prin arderea biogazului în calorimetru standard, utilizând un arzător catalitic cu înveliș de platină rodiferă. Rezultatele măsurărilor sunt prezentate în tabel.

Datele prezentate atestă că gradul de purificare a biogazului de hidrogenul sulfurat conform invenției este cu 2...3 ordine mai înalt decât în condițiile celei mai apropiate soluții, și, respectiv, capacitatea calorică a biogazului s-a majorat de 1,1 ori, lucru care confirmă atingerea scopurilor propuse.

Condițiile experimentului	Compo-nența umpluturii, părți masice		Soluția de clorură de sodiu, %	Parametrii de rotație ai tamburului			Caracteristicile biogazului	
	Talaș metalic	Cocs		Viteza de rotație, min ⁻¹	Periodicitatea cuplării, min	Periodicitatea decuplării, min	Hidrogen sulfurat remanent, %	Capacitatea calorică, kcal/m ³
Conform invenției propuse	1	3	1	3	2	1	0,001	5850
	1	5	0,5	5	1	2	urme	5900
Conform celei mai apropiate soluții	1	-	-	-	-	-	0,7	5300

MD 2767 F1 2005.05.31

6

(57) Revendicări:

- 5 1. Procedeu de purificare a biogazului de hidrogen sulfurat care include barbotarea biogazului prin soluție de NaCl 0,5...1,0%, în care se află un amestec de aşchii de oţel şi cocs în raport de (3...5):1, la agitare periodică.
- 10 2. Instalație pentru purificarea biogazului de hidrogen sulfurat, care include un corp, ştuţuri de aducție şi de evacuare a biogazului, dispozitive de introducere a încărcăturii şi de evacuare a sulfurii de fier, **caracterizată prin aceea că** corpul este executat în formă de cilindru cu bază conică, dotat în partea inferioară cu un buncăr cu două vane – superioară şi inferioară, în interiorul corpului este amplasat coaxial un tambur perforat rotativ pentru încărcătură, dotat cu palete înclinate interioare, sub care este instalat un barbotor unit cu ştuţul de aducție a biogazului, iar pe faţa laterală exterioară a corpului este prevăzută o fereastră, care se închide ermetic, pe partea opusă a căreia este instalat un servomotor conectat la un dispozitiv de reglaj şi cuplat printr-o presgarnitură cu tamburul rotativ interior; totodată corpul este unit cu un vas auxiliar pentru lichidul de lucru prin intermediul unui ştuţ de alimentare având un nivelmetru cu un sistem cu flotor pentru menţinerea unui volum stabilit de soluție de NaCl.
- 15 3. Instalație conform revendicării 2, **caracterizată prin aceea că** nivelul soluției de NaCl în corp se află în limitele jumătăţii înălţimii tamburului rotativ.
- 20 4. Instalație conform revendicării 2, **caracterizată prin aceea că** viteza de rotație a tamburului rotativ constituie 3...5 min⁻¹, iar durata cuplării lui este de 3...5 minute şi a decuplării de 1...2 minute.

25

(56) Referințe bibliografice:

1. M. Vintilă. Biogazul: Procese de formare şi utilizare. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1989, p. 144
2. Gh. Constantinescu. Instalații de producere a biogazului. Partea I. Institutul de Construcții, Bucureşti, 1984, p. 120

Şef Secție:

GUŞAN Ala

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana

MD 2767 F1 2005.05.31

7

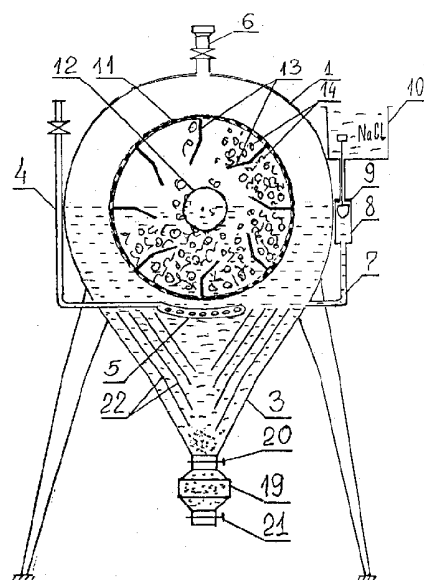


Fig. 1

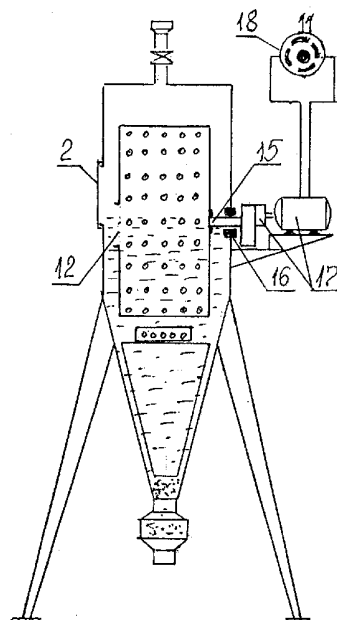


Fig. 2

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2004 0063		
(22) Data depozit: 2004.03.25		
(51) ⁷ : B 01 D 53/34, 53/48; C 02 B 11/04 Alți indici de clasificare:		
Titlul : Procedeu și instalație pentru purificarea biogazului de hidrogen sulfurat		
(71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD		
Termeni caracteristici : Procedeu și instalație pentru purificarea biogazului de hidrogen sulfurat		
Способ и устройтво для очистки биогаза от сероводорода		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))		
MD baza de date 1994-2004 EA buletine oficial 1995-2004 SU colecția de certificate de autor 1970-1991 Int. Cl. ⁷ B 01 D 53/34, 53/48; C 02 B 11/04		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
	1. M. Vintilă. Biogazul: Procese de formare și utilizare. Ed. Tehnică, București, 1989, p. 144 2. Gh. Constantinescu. Instalații de producere a biogazului. Partea I. Institutul de Construcții, București, 1984, p. 120	1 2
☐ 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 de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit 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 determinarea datei 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 cand 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 finalizării documentării		2005.03.14
Examinatorul		EGOROVA Tamara