



MD 2268 B2 2003.09.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **2268** ⁽¹³⁾ **B2**
(51) Int. Cl.⁷: F 23 K 5/02;
B 01 J 21/16, 23/74;
C 10 L 1/10

(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 2001 0169 (22) Data depozit: 2001.03.30 (41) Data publicării cererii: 2002.09.30, BOPI nr. 9/2002	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2003.09.30, BOPI nr. 9/2003
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; COVALIOVA Olga, MD; DUCA Gheorghe, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de ardere a combustibilului lichid de hidrocarbură**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la termoeenergetică, în parti-
cular la procedee de ardere catalitică a combusti-
bilului lichid de hidrocarbură și poate fi utilizată în
instalațiile termoeenergetice.

Procedeul de ardere a combustibilului lichid de
hidrocarbură, conform invenției, include ameste-
carea combustibilului cu precipitat vinicol de cleire
ce conține albastru de Berlin și cu deșeuri din
industria galvanică ce conțin fier în următorul
raport al componentelor, în % de masă: combustibil

2
lichid de hidrocarbură 94...96; precipitat vinicol de
cleire 5,0...6,5; deșeuri din industria galvanică
5 0,1...0,5, după care se efectuează dispersarea și
arderea amestecului în prezența aerului, coefi-
cientul surplusului de aer fiind de 1,02...1,05.

10 Rezultatul constă în mărirea eficacității de
utilizare a combustibilului și în diminuarea emi-
siilor toxice în atmosferă.

Revendicări: 1

MD 2268 B2 2003.09.30

MD 2268 B2 2003.09.30

3

Descriere:

Invenția se referă la termoeenergetică, în particular la procedee de ardere catalitică a combustibilului lichid de hidrocarbură și poate fi utilizată în instalațiile termoeenergetice.

5 Este cunoscut procedeul de ardere a combustibilului lichid de hidrocarbură ce include introducerea catalizatorilor oxido-metalici [1]. Astfel de catalizatori se obțin la sinteza oxizilor corespunzători în faza solidă la temperaturi înalte care la rândul lor se obțin prin sedimentarea din soluții apoase din sărurile corespunzătoare cu filtrarea ulterioară, uscarea și călirea. Oxizii metalici obținuți sau oxizii mici cu structură spinel, de exemplu $MgAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$ sau $LaAlO_3$, se mărunțesc prin agitare în râșnița sferică până la mărirea particulelor de 10...20 μm și se utilizează în calitate de catalizatori la arderea combustibilului de hidrocarbură.

10 Însă acest procedeu este complicat, incluzând multe operații și utilizarea reactivilor speciali pregătiți din sărurile corespunzătoare ale metalelor.

Mai apropiate după esența tehnică și rezultatul obținut este procedeul de ardere a combustibilului lichid de hidrocarbură, ce include introducerea adaosului de oxizi de magneziu sau calciu, magnezit, dolomită, dispersarea și arderea amestecului în prezența aerului [2]. Aceste adaosuri contribuie la micșorarea emisiilor nocive în atmosferă, reducerea coroziiei la temperaturi înalte și a depunerilor pe suprafețele lor de încălzire. Însă adaosurile menționate nu au o utilizare largă, ceea ce este condiționat de deficitul lor. În afară de aceasta, ele nu măresc eficacitatea de ardere a combustibilului lichid și micșorează insuficient emisia substanțelor nocive în atmosferă.

20 Problema pe care o soluționează prezenta invenție constă în mărirea eficacității de ardere a combustibilului lichid și micșorarea emisiilor nocive în atmosferă.

Esența invenției constă în aceea că procedeul de ardere a combustibilului lichid de hidrocarbură, include amestecarea combustibilului cu precipitat vinicol de cliere ce conține albastru de Berlin și cu deșeuri din industria galvanică ce conțin fier în următorul raport al componentelor, în % de masă: 25 combustibil lichid de hidrocarbură 94...96; precipitat vinicol de cleire 5,0...6,5; deșeuri din industria galvanică 0,1...0,5, după care se efectuează dispersarea și arderea amestecului în prezența aerului la un coeficient al surplusului de aer de 1,02...1,05.

30 Rezultatul invenției constă în mărirea eficacității de utilizare a combustibilului lichid de hidrocarbură pe contul proprietăților catalitice ale adaosului introdus, micșorarea cantității combustibilului utilizat grație oxidării mai pronunțate a hidrocarburilor și în diminuarea emisiilor toxice în atmosferă – a oxizilor de azot (NO_3), a benz-(α)-pirenei, a cenușii și a altor poluanți, totodată mărind baza de materie primă a sedimentului în combustibil pe baza utilizării anterioare a deșeurilor industriale neutilizate.

35 Sedimentul vinicol de cleire se obține la demetalizarea și limpezirea materialelor vinicole cu conținutul, % de masă:

bentonit	5...10
levuri	5...7
substanțe colorante și tanante	0,05...1,00
alcool	6...8
legături tartrice ($C_4H_4O_6^{-2}$)	0,1...0,5
albastru de Berlin	0,5...1,2
apă	restul.

40 Albastrul de Berlin din conținutul sedimentului vinicol de cleire se obține ca rezultat al interacțiunii compușilor de fier din materialele vinicole cu hexacianatul (II) de potasiu ($K_4[Fe(CN)_6]$), de regulă utilizat pentru demetalizare și este în stare insolubilă, mărirea particulelor fiind mai mică de 1 μm și se află la nivel coloidal. Bentonitul este un material natural, ce conține oxid de aluminiu. Restul componentilor sunt compuși organici cu temperaturi joase de ardere.

45 Pentru realizarea procesului de ardere a amestecului combustibilului lichid de hidrocarbură (păcură) cu adaosuri în stare suspendată, pot fi utilizate arzătoare cu mai multe flăcări cu ejector cu amestecare preliminară necompletă sau alte arzătoare standard similare. Astfel, în arzătoarele cu mai multe flăcări se declanșează o acțiune de desconcentrare a frontului flăcării care asigură o agitare mai bună a componentilor combustibilului la ardere cu aerul, ceea ce mărește eficacitatea procesului de ardere și micșorează emisia eliminărilor gazoase.

50 Acțiunea adaosului utilizat are un caracter complex. Acțiunea pozitivă a apei în componența adaosului în procesul de ardere a combustibilului este determinată de faptul că la nimerirea ei în zona temperaturilor înalte ale flăcării are loc o explozie, trecerea rapidă a picăturilor de apă în faza de vapori și eliminarea din ea a vaporilor de apă, în urma căreia particulele combustibilului se dispersează, împrăștiindu-se în diferite părți și căpătând o viteză adăugătoare. Efectul microexploziilor picăturilor de

MD 2268 B2 2003.09.30

4

amestec îmbunătățește procesul de pulverizare și amestecare a combustibilului cu aerul, ceea ce duce la mărirea eficacității de ardere a lui și la micșorarea cantității de cenușă, asigurând posibilitatea micșorării coeficientului de exces de aer avansat în zona de ardere.

În condițiile unei temperaturi înalte în procesul de ardere decurg sincron și rapid un șir de transformări structurale ale fazelor la temperaturi înalte, ca rezultat oxizii metalelor pot interacționa între ei, formând oxizi micști cu structură spinel, de exemplu, FeAl_2O_4 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ etc. Astfel de compuși ai oxizilor micști posedă proprietăți catalitice înalte. Aceste proprietăți se observă atât în moleculele de apă, cât și în combustibilul lichid de hidrocarburi. Apa în aceste condiții la început este supusă distrucției termocatalitice, obținându-se forme de tranziție peroxidice de tipul H_2O_2 și ale radicalilor activi (HO_2 , O^{2-} etc.). Radicalii oxigenului și hidrogenului se pot mobiliza obținându-se O_2 și H_2 , care în procesul de oxidoreducere al arderii combustibilului joacă un rol important la îmbunătățirea parametrilor de ardere ai combustibilului și micșorarea emisiilor nocive în atmosferă. Dacă în condiții termice astfel de distrucție poate decurge numai la temperaturi de până la 1100°C și incomplet, pentru aceasta o parte a energiei termice se cheltuie la încălzirea apei până la temperatura menționată, iar în prezența catalizatorilor procesul termocatalitic de distrucție a moleculei de apă decurge complet la temperatură mult mai scăzută, și anume $470\ldots 500^\circ\text{C}$, astfel se micșorează și pierderile neproductive de căldură și se mărește coeficientul de utilizare a combustibilului.

Radicalii activi de tranziție formați, peroxizii și O_2 ale apei posedă proprietăți oxidative puternice, asigurând condiții de ardere mai eficiente a combustibilului de hidrocarbură cu parametrii calorici de ardere mult mai înalți. Astfel, partea oxigenului din aer se micșorează, ceea ce conduce la micșorarea utilizării ei. Întrucât aerul conține în componența sa aproximativ 80% de azot, atunci micșorarea cantității introduse de aer duce, corespunzător, la micșorarea emisiilor în atmosferă a oxizilor de azot termali.

Hidrogenul format în rezultatul distrucției termocatalitice a moleculei de apă, în procesul arderii oxidative a combustibilului lichid de hidrocarbură posedă ardere calorică mărită. Toate acestea în general asigură eficacitatea arderii combustibilului și micșorării emisiilor nocive în atmosferă, înainte de toate CO , alte produse ale arderii incomplete a combustibilului, astfel ca benz-(α)-pirenul și compușii cenușii, pe contul oxidării lor complete până la CO_2 .

În procesul de ardere a combustibilului, albastrul de Berlin, de asemenea, este expus descompunerii termice, deoarece după datele cercetărilor termoderivatografice, temperatura de descompunere a lui se găsește în limitele $450\ldots 600^\circ\text{C}$, care desigur este mai mică decât temperatura atinsă la arderea combustibilului, astfel grupele cianice complexe în îmbinare cu albastrul de Berlin repede se descompun până la produse gazoase netoxice (CO_2 și N_2), asigurând efectul de denocivizare completă a sedimentului. Fierul din componența albastrului de Berlin în procesul de descompunere a lui, se oxidează la temperaturi înalte până la (Fe_2O_3) și după aceea intră în faza de interacțiune la temperaturi înalte cu alți componenți introduși în precipitat. De aceea, prezența fierului în adaosul utilizat în componența combustibilului este binevenită, deoarece oxizii lui în procesul de ardere îndeplinesc funcția de catalizatori. Procesul de ardere a combustibilului în care se dezvoltă temperaturi până la 1600°C și mai sus asigură descompunerea absolut completă a complexului cianic, deci și a sedimentului vinicol de cleire.

Exemplu de realizare a invenției. Pentru cercetare s-a utilizat păcură de marca 100. Sedimentul vinicol de cleire conținea, în % de masă: bentonit 10; levuri 6; substanțe colorante și tanante 0,5; alcool 6; legături tartrice ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$) 0,3; albastru de Berlin 1,0; apă restul. Deșeurile cu conținut de fier conțin, în % de masă: Fe_3O_4 (magnetit) 45, CaSO_4 (ghips) 55.

Raportul amestecului constituia, în % de masă:

păcură	95
sediment vinicol de cleire	6,3
deșeuri ce conțin fier	0,3.

Experiențele au fost efectuate la arzătorul cu eiecție. Cantitatea de emisii în atmosferă s-a determinat cu ajutorul analizatorului de gaze de tipul TECTO- 350. De rând cu aceasta s-a controlat conținutul cianidelor libere colectând probe de aer și apoi trecându-le prin soluție bazică de sodiu. Procesul de ardere s-a petrecut la variația optimă a introducerii aerului, conform condițiilor propuse, cât și conform celei mai apropiate soluții. Datele cercetărilor sunt prezentate în tabel.

MD 2268 B2 2003.09.30

5

Tabel

Parametri	Conform prezentei invenții	Conform celei mai apropiate soluții
Coeficientul optim de introducere a aerului "a"	1,03	1,10...1,15
Oxizii de azot (NO_x), mg/m^3	8	200...250
Monooxid de carbon (CO), mg/m^3	75	900...1050
Cenușă, mg/m^3	55	180...250
Benz-(α)-piren, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	7	80...180
Cianide libere	lipsesc	lipsesc

- 5 Din datele obținute conchidem că introducerea adaosului din sediment vinicol de cleire și deșeuri ce conțin fier diminuează cantitatea de aer utilizat în procesul de ardere a combustibilului, micșorează cantitatea emisiilor toxice în atmosferă, ceea ce se datorează arderii catalitice complete a combustibilului. Totodată, compușii cianici lipsesc datorită descompunerii lor complete. Valoarea optimă a consumului de aer, introdus în combustibil în procesul de ardere se micșorează, ceea ce de asemenea
- 10 micșorează emisiile nocive în atmosferă și contribuie indirect la creșterea randamentului sobei, reducând considerabil consumul specific al combustibilului.

15

(57) Revendicare:

- Procedeu de ardere a combustibilului lichid de hidrocarbură care include amestecarea combustibilului cu adaosuri, dispersarea și arderea amestecului în prezența aerului, **caracterizat prin aceea că** în calitate de adaosuri se utilizează precipitat vinicol de cleire ce conține albastru de Berlin și deșeuri din industria galvanică ce conțin fier, amestecarea se efectuează în următorul raport al componentelor, în % de masă:
- 20 combustibil lichid de hidrocarbură 94...96
precipitat vinicol de cleire 5,0...6,5
deșeuri din industria galvanică 0,1...0,5,
- 25 iar arderea amestecului se efectuează la un coeficient al surplusului de aer de 1,02...1,05.

(56) Referințe bibliografice:

1. US 4337028 1982.06.29
2. Иванов В.М. Топливные эмульсии. М., Изд. АН СССР, 1962, 214 с.

Șef-adjunct

Direcție Invenții:

JOVMIR Tudor

Examinator:

GUȘAN Ala

Redactor:

LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2001 0169	(85) Data fazei naționale PCT:
(22) Data depozit: 2001.03.30	(86) Cerere internațională PCT:
(51) ⁷ : F 23 K 5/02; B 01 J 21/16, 23/74; C 10 L 1/10 Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Procedeu de ardere a combustibilului lichid de hidrocarbură (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : a) limba română: procedeu de ardere, combustibil de hidrocarburi lichid, aditivi, catalizatori, argile, oxizi ai metalelor b) limba engleză: combustion proces, liquid carbonaceous fuel, catalyst, silicates, metal oxide	
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.- 7)	
Int. Cl. ⁷ F 23 K 5/02; B 01 J 21/16, 23/74; C 10 L 1/10	
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)	
1. Иванов В.М. Топливные эмульсии. М., Изд. АН СССР, 1962, 214 с.	
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)	
MD 1993-2001 EA 1996-2001 RU 1994-2001 ESPACENET WORLDWIDE	

IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	US 4337028	1
A	SU 819153 1981.04.09	1
A	RU 2117523 1998.08.20	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV ☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează		
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		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 pe care se bazează invenția
E - document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă cand documentul este luat de unul singur
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate sau 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 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 divulgare		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării 15.04.2003		
Examinatorul Ala Gușan		

RAPORT 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