



MD 1939 C2 2002.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1939 (13) C2  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: B 01 D 53/54, 53/48;  
C 01 B 17/04, 21/04

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2001 0291 (22) Data depozit: 2001.09.11	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2002.06.30, BOPI nr. 6/2002
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	
(72) Inventatori: SAJIN Tudor, MD; CRĂCIUN Alexandru, MD; DUCA Gheorghe, MD; BOTEZ Cleopatra, RO; CRĂCIUN Svetlana, MD; DMITRIEV Serghei, MD	
(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Procedeu de reducere a emisiilor de oxizi de azot și sulf din gazele de ardere

(57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la protecția mediului în-  
conjuraător.

5  
Esența invenției constă în aceea că se propune  
un procedeu de reducere a emisiilor de oxizi de azot  
și sulf din gazele de ardere, care constă în ionizarea  
prin șoc a fluxului de gaze de ardere într-un câmp  
electric de descărcare corona pulsatorie, în care  
10  
concomitent se aplică câmpul electric alternativ cu  
intensitatea efectivă de 5...30 kV/cm, și cu o  
frecvență determinată prin următoarea formulă:

$$f = (1,10 \dots 1,25) \cdot \frac{K_{max} \bar{E}}{l}$$

unde  $f$  este frecvența câmpului electric alternativ, 15  
Hz;

2  
 $K_{max}$  - valoarea maximă a mobilității ionilor, care  
participă la formarea radicalilor activi,  $m^2/(V \cdot S)$ ;  
5  
 $\bar{E}$  - intensitatea efectivă a câmpului electric  
alternativ, V/m;  
10  
 $l$  - distanța dintre electrozii care creează câmpul  
electric alternativ, m,  
cu formarea de radicali activi, oxidarea cu radicali  
activi a oxizilor de azot și sulf cu obținerea ca  
rezultat al reacției de hidroliză a acizilor azotici și  
sulfurici și neutralizarea acizilor cu amoniac.

Revendicări: 1

MD 1939 C2 2002.06.30

## MD 1939 C2 2002.06.30

3

### Descriere:

Invenția se referă la protecția mediului înconjurător.

5 Este cunoscut un procedeu efectiv de reducere simultană a emisiilor de oxizi de azot și sulf ce se bazează pe ionizarea gazelor de ardere prin intermediul unor fascicule de electroni accelerați, rezultând radicali O, OH, HO<sub>2</sub> care oxidează oxizii de azot și sulf, transformându-i apoi prin reacția de hidroliză în acid azotic, respectiv sulfuric, iar prin injecția de amoniac în gazele de ardere acizii formați sunt neutralizați obținându-se nitrat și sulfat de amoniu sub formă de particule fine care sunt reținute într-un electrofiltru (Ion V. Ion, Protecția mediului în energetică, Editura "ARIONDA", Galați, 2000, p. 172).

10 Dezavantajul acestui procedeu constă în realizarea fascicolului de electroni accelerați în exteriorul canalului gazelor de ardere, ceea ce conduce la pierderi importante de energie a electronilor și implicit la limitarea eficienței reducerii oxizilor de azot și sulf.

15 Cea mai apropiată soluție tehnică de cea propusă este procedeu de reducere a emisiilor de oxizi de azot și sulf din gazele de ardere, realizată prin ionizarea prin șoc a fluxului de gaze de ardere într-un câmp electric de descărcare corona pulsatorie cu formarea de radicali activați, oxidarea cu radicalii activați a oxizilor de azot și sulf și obținerea în continuare a acizilor azotic, respectiv sulfuric și prin neutralizarea acizilor formați cu amoniac [1]. Datorită câmpului electric consumul de amoniac se reduce esențial.

20 Dezavantajele acestui procedeu constau în limitarea în faza de formare secundară a radicalilor prin efectul de neutralizare și transferare de sarcină, produs în urma ciocnirilor dintre molecule, ioni și electroni și faza de transformare a NO<sub>x</sub> și SO<sub>x</sub> în acizii respectivi. Aceste faze decurg în regim de difuzie moleculară, în care probabilitatea ciocnirilor dintre molecule și speciile reactante este redusă. De asemenea nu este evitată neutralizarea particulelor încărcate prin cedarea sarcinilor electrice electrozilor – fenomen care reduce eficiența procedeuului. În consecință eficiența reducerii oxizilor de sulf nu depășește 75...90% (în funcție de temperatura gazelor de ardere), iar a oxizilor de azot 50%.

25 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în realizarea unui procedeu de reducere a emisiilor de oxizi de azot și sulf din gazele de ardere cu o eficiență maximă de reducere a acestora.

30 Esența invenției constă în aceea că se propune un procedeu de reducere a emisiilor de oxizi de azot și sulf din gazele de ardere, care constă în ionizarea prin șoc a fluxului de gaze de ardere într-un câmp electric de descărcare corona pulsatorie, în care concomitent se aplică câmpul electric alternativ cu intensitatea efectivă de 5...30 kV/cm, și cu o frecvență determinată prin următoarea formulă:

$$f = (1,10...1,25) \cdot \frac{K_{max} \bar{E}}{l},$$

unde  $f$  este frecvența câmpului electric alternativ, Hz;

35  $K_{max}$  - valoarea maximă a mobilității ionilor, care participă la formarea radicalilor activi, m<sup>2</sup>/(V · S);

$\bar{E}$  - intensitatea efectivă a câmpului electric alternativ, V/m;

$l$  - distanța dintre electrozii care creează câmpul electric alternativ, m,

cu formarea de radicali activi, oxidarea cu radicali activi a oxizilor de azot și sulf cu obținerea în rezultatul reacției de hidroliză a acizilor azotic și sulfuric și neutralizarea acizilor cu amoniac.

40 Rezultatul invenției constă în creșterea eficienței procedeuului de reducere a oxizilor de azot până la 90% și a oxizilor de sulf până la 95...98% față de cea mai apropiată soluție.

Astfel, aplicarea peste fluxul de gaze de ardere ionizate concomitent cu câmpul de descărcare corona pulsatorie a câmpului electric alternativ impune speciilor ionizate rezultate din descărcarea corona pulsatorie o mișcare oscilatorie în spațiul dintre electrozi, care mărește considerabil probabilitatea ciocnirilor dintre moleculele participante la reacțiile electrochimice de formare a radicalilor activi și de oxidare a oxizilor de azot și sulf pentru obținerea acizilor respectivi. Intensificarea acestor reacții conduce la creșterea eficienței procedeuului de reducere a oxizilor de azot și sulf în gazele de ardere. Menținerea intensității câmpului electric alternativ în intervalul de 5...30 kV/cm corespunde limitelor valorilor acestei mărimi, în care realizarea procedeuului propus are o eficiență mai mare decât cea obținută prin aplicarea procedeelor deja cunoscute.

50 Procedeu de reducere a emisiilor de oxizi de azot și sulf din gazele de ardere se realizează în modul următor.

Gazele de ardere, înainte de evacuarea în coș sunt vehiculate cu viteza de 0,3...0,5 m/s, prin canale metalice cu pereți legați electric la pământ, în centrul cărora sunt dispuși electrozi filiformi asupra cărora este aplicat un potențial pulsatoriu potrivit cu amplitudinea de până la 80 kV, durata impulsului de 1...2 μs cu o pantă de creștere de 20 ns și cu frecvența de repetare a impulsurilor de până la 300 impulsuri/s. Densitatea de curent la electrodul legat la pământ este de până la 30 A/m<sup>2</sup>. La acești parametri are loc descărcarea corona prin gazele de ardere, începând de la electrozii filiformi și

## MD 1939 C2 2002.06.30

4

ajungând la peretele canalului legat la pământ în timp de 20...40 ns. La durate ale impulsului de cca 1 μs descărcarea corona este completă. În aceste condiții moleculele de gaze de ardere se ionizează prin ciocnire cu electronii accelerați în câmpul de descărcare corona, formându-se alți electroni, ioni negativi și pozitivi, radicali activați, atomi și molecule excitate, indispensabile procesului.

5 Concomitent cu câmpul de descărcare corona pulsatorie, se aplică peste gazele de ardere și un câmp electric alternativ cu intensitatea de 5...30 kV/cm și frecvența determinată de condiția (1). Acesta antrenează particulele ionizate într-o mișcare oscilatorie în spațiul dintre electrozi, fapt ce mărește probabilitatea de ciocnire a particulelor încărcate cu polarități opuse și a acestora cu particulele neutre de gaze, intensificând astfel reacțiile chimice de formare a radicalilor activi și de oxidare a oxizilor de azot și sulf, obținându-se în continuare, prin reacția de hidroliză, acizii respectivi.

10 Condiția (1) a fost stabilită din următoarele considerente. Viteza de mișcare a particulei încărcate în câmpul electric este funcție de mobilitatea sa și de intensitatea câmpului, conform relației

$$v = k \cdot \bar{E}, \quad (2)$$

15 în care  $k$  este mobilitatea particulei,  $m^2/(V \cdot s)$ .

Cu această viteză timpul de parcurgere de către ionul cel mai mobil a distanței dintre electrozi va fi egal cu:

$$\tau = \frac{l}{v} = \frac{l}{k_{max} \cdot \bar{E}}. \quad (3)$$

20 Prin urmare, perioada de oscilație a câmpului electric alternativ  $t_0$  trebuie să fie mai mică decât timpul  $\tau$  pentru ca ionii să oscileze în spațiul dintre electrozi fără a ceda sarcina peretelui canalului legat la pământ:

$$t_0 < \tau \quad (4)$$

25 Inversată, relația (4) se poate transforma în formula de calcul al frecvenței câmpului electric alternativ (1).

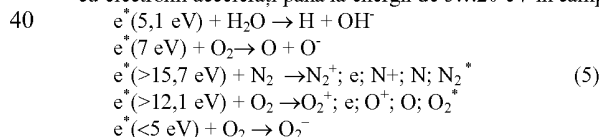
Valoarea frecvenței alese nu trebuie să depășească cu mult valoarea  $k_{max} \cdot \bar{E}/l$  pentru ca amplitudinea de oscilație a ionilor să fie cât mai mare, însă mai mică decât distanța dintre electrozi  $l$ . Valoarea concretă a frecvenței  $f$  trebuie, astfel, să satisfacă condiția (1), la care amplitudinea de oscilație a ionilor fără a se ciocni cu electrozii este maximă.

30 Ca rezultat al acțiunii simultane a câmpului de descărcare corona pulsatorie și a câmpului electric alternativ are loc formarea primară de radicali (O, OH, HO<sub>2</sub>), formarea secundară de noi radicali activați (O•, OH•, HO<sub>2</sub>•) și transformarea oxizilor de azot și sulf în acizi azotic și sulfuric.

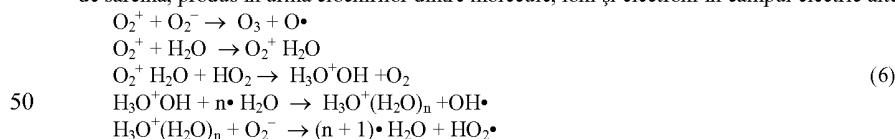
35 La ieșirea din canalele cu electrozi în gazele tratate electric se injectează amoniac care neutralizează acizii formați, dând nitrat și sulfat de amoniu sub formă de particule fine, care se rețin într-un electrofiltru și se utilizează ca îngrășămintă.

Principalele reacții chimice ce conduc la transformarea oxizilor de azot și sulf în acizi azotic, respectiv sulfuric, apoi în nitrat, respectiv sulfat de amoniu pot fi grupate după următoarea schemă:

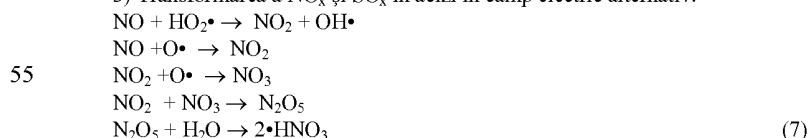
1) formarea primară de radicali (O, OH, HO<sub>2</sub>) și de alte specii activate prin ciocnirea moleculelor cu electronii accelerați până la energii de 5...20 eV în câmpul de descărcare corona pulsatorie:



45 2) Formarea secundară de noi radicali (O•, OH•, HO<sub>2</sub>•) prin efectul de neutralizare și transferare de sarcină, produs în urma ciocnirilor dintre molecule, ioni și electroni în câmpul electric alternativ:

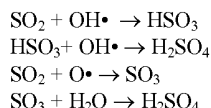


3) Transformarea a NO<sub>x</sub> și SO<sub>x</sub> în acizi în câmp electric alternativ:



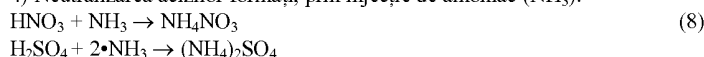
## MD 1939 C2 2002.06.30

5



5

4) Neutralizarea acizilor formați, prin injecție de amoniac ( $\text{NH}_3$ ):



10 Exemplu. Procedeu propus de reducere a emisiilor de oxizi de azot și sulf din gazele de ardere a fost încercat în condiții de laborator. Modelul experimental era constituit dintr-un tub de oțel cu diametrul de 200 mm și lungimea de 1,5 m, în centrul căruia era amplasat un electrod filiform cu diametrul de 3 mm. Prin tub se refluxau gazele de ardere preluate de la un cuptor industrial cu temperatura de intrare de 100°C și viteza de 0,45 m/s. Compoziția medie a gazelor de ardere măsurată cu un analizor de gaze digital este:

15  $\text{N}_2 = 71\%$ ;  $\text{O}_2 = 10\%$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 5\%$ ;  $\text{NO}_x = 500\dots550$  ppm;  $\text{SO}_2 = 350\dots400$  ppm; cantitatea de amoniac injectată – conform raportului molar  $\text{NH}_3/(\text{NO}_x + \text{SO}_x) = 0,7\dots0,8$ .

20 Tubul de oțel era legat electric la pământ, iar electrodul filiform central la o bornă cu polaritate pozitivă a unui generator de înaltă tensiune pulsatorie și printr-un transformator de separare și un convertizor de frecvență la borna de tensiune sinusoidală a generatorului. Rolul convertizorului de frecvență era de a regla frecvența tensiunii sinusoidale aplicate asupra electrodului filiform, iar a transformatorului de separare – de a separa circuitul de tensiune alternativă de circuitul de tensiune pulsatorie (pentru evitarea scurtcircuitelor). Generatorul impulsului era de 1,5  $\mu\text{s}$  cu panta de creștere de 15 ns. Frecvența de repetare a impulsurilor constituia 250 impulsuri/s.

25 Cu ajutorul acestui model a fost realizat procedeu de reducere a emisiilor de oxizi de azot și sulf din gazele de ardere, determinându-se eficiența procedeuului de reducere a acestor oxizi în funcție de intensitatea efectivă și frecvența câmpului electric alternativ.

În reacțiile de formare a radicalilor activi (7) cel mai mobil este ionul  $\text{O}_2^-$  pentru care  $k_{max} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . Având în vedere că distanța dintre electrozi  $l = 0,1$  m, formula de calcul al frecvenței câmpului electric alternativ este următoarea:

$$30 \quad f = (0,10\dots1,25) 1,8 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{E}$$

În lipsa câmpului electric alternativ ( $\bar{E} = 0$ ) s-au reprodus pentru comparație rezultatele obținute de firma ENEL, Italia, care a realizat instalația DeNO<sub>x</sub> – DeSO<sub>x</sub>, cu ajutorul căreia a efectuat probe experimentale ale procedeuului – celei mai apropiate soluții în condiții și caracteristici geometrice apropiate de cele realizate în acest exemplu.

35 Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 1 și 2.

Tabelul 1

Influența intensității  $\bar{E}$  a câmpului electric alternativ asupra eficienței procedeuului de reducere a emisiilor de oxizi de azot și sulf din gazele de ardere

$\bar{E}$ , kV/cm	0	4	5	10	20	30	35
$f$ , kHz	0	0,79	1,0	2,0	4,0	6,0	7,0
Reducere NO <sub>x</sub> , %	50	52	59	81	86	90	Străpungere a gazelor de ardere
Reducere SO <sub>x</sub> , %	75	76	80	90	93	95	

40

Tabelul 2

Influența frecvenței câmpului electric alternativ  $f$  asupra eficienței procedeuului de reducere a emisiilor de oxizi de azot și sulf din gazele de ardere

$\bar{E}$ , kV/cm	2,0	3,0	3,6	4,0	6,0	8,0
$f$ , kHz	20	20	20	20	20	20
Reducere NO <sub>x</sub> , %	23	35	48	86	64	57
Reducere SO <sub>x</sub> , %	31	56	70	93	86	81

45

Din aceste tabele se observă că pentru valori ale intensității câmpului electric alternativ în intervalul 5...30 kV/cm eficiența procedeuului de reducere a emisiilor de oxizi de azot și sulf din gazele de ardere este mai mare decât în procedeuul cunoscut (tabelul 1, coloana  $E = 0, f = 0$ ), iar variația frecvenței câmpului la valori mai mici, respectiv mai mari față de valoarea de referință  $f=4$

## MD 1939 C2 2002.06.30

6

kHz determinată prin relația (9), conduce la diminuarea eficienței procedurii de reducere a acestor emisii. Pentru  $f < 4$  kHz această diminuare a eficienței se explică prin faptul că o parte din ioni sunt neutralizați pe pereții tubului legat la pământ și nu participă la reacțiile (6) și (7). În cazul când  $f > 4$  kHz mișcarea oscilatorie a ionilor în câmp electric alternativ are loc într-un spațiu mai restrâns, ceea ce micșorează probabilitatea ciocnirilor ionilor între ei și cu moleculele neutre, iar implicit și eficiența procedurii de reducere a oxizilor de azot și sulf.

### (57) Revendicare:

Procedeu de reducere a emisiilor de oxizi de azot și sulf din gazele de ardere, care constă în ionizarea prin șoc a fluxului de gaze de ardere într-un câmp electric de descărcare corona pulsatorie cu formarea de radicali activi, oxidarea cu radicali activi a oxizilor de azot și sulf și obținerea în continuare prin reacția de hidroliză a acizilor azotic și sulfuric, neutralizarea acizilor formați cu amoniac, **caracterizat prin aceea că** asupra fluxului de gaze de ardere ionizate se aplică concomitent și un câmp electric alternativ cu intensitatea efectivă de 5...30 kV/cm și cu frecvența determinată prin următoarea formulă:

$$f = (1,10 \dots 1,25) \cdot \frac{K_{max} \bar{E}}{l},$$

unde  $f$  este frecvența câmpului electric alternativ, Hz;  
 $K_{max}$  - valoarea maximă a mobilității ionilor, care participă la formarea radicalilor activi,  $m^2/(V \cdot S)$ ;  
 $\bar{E}$  - intensitatea câmpului electric alternativ, V/m;  
 $l$  - distanța dintre electrozii care creează câmpul electric alternativ, m.

### (56) Referințe bibliografice:

1. Ion V. Ion, Protecția mediului în energetică, Editura "ARIONDA", Galați, 2000, p. 172-176

Șef Secție:	EGOROVA Tamara
Examinator:	IUSTIN Viorel
Redactor:	CANȚER Svetlana

## RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2001 0291	
(22) Data depozit: 2001.09.11	
(51) <sup>7</sup> : B 01 D 53/54; 53/48; C 01 B 17/04, 21/04 Alți indici de clasificare:	
(54) <b>Titlul : Procedeu de reducere a emisiilor de oxizi de azot și sulf din gazele de ardere</b>	
(71) Solicitantul : <b>Universitatea de Stat din Moldova, MD</b>	
Termeni caracteristici :	
a) limba română: oxizi, azot, sulf, procedeu	
b) limba engleză:	
I. Minimul de documente consultate ( sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.- 7)	
Int. Cl. <sup>7</sup> B 01 D 53/54; 53/48; C 01 B 17/04, 21/04 MD și EA în perioada 1993-2000 și respectiv 1996-2000.	
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)	
Protecția mediului în energetică. Editura "ARIONDA", Galați, 2000.	
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)	
MD perioada 1993-2000	brevetele, cereri BI, cereri MU, certificate MU
EA perioada 1996-2000 17/04, 21/04	brevetele, cereri BIB 01 D 53/54; 53/48; C 01 B
RU perioada 1994-2000 C 01 B 17/04, 21/04)	brevetele, cereri BI, cereri MU: (B 01 D 53/54; 53/48;
SU perioada 1972-1993	brevete, certificate
RO perioada 1990-2000 53/48; C 01 B 17/04, 21/04)	brevetele, cereri BI, cereri MU: ( B 01 D 53/54;
ESP@CENET	WORLDWIDE (EP, PCT, CH, DE, GB, WO, FR...)
17/04, 21/04)	brevetele, cereri BI (B 01 D 53/54; 53/48; C 01 B

IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	EP 1074057 A	
<input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii IV		<input type="checkbox"/> Informația referitoare la brevete paralele se anexează
<b>* categoriile speciale ale documentelor consultate:</b>		<b>P</b> - document publicat înainte de data depozitului național reglementat dar după data priorității invocate
A - document care definește statutul general al tehnicii		<b>T</b> - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria care conține baza invenției
<b>E</b> - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		<b>X</b> - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
<b>L</b> - 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)		<b>Y</b> - 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
<b>O</b> - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		<b>&amp;</b> - document care face parte din aceeași familie de documente
Data efectuării de documentare	2002.02.06	
Examinatorul	Iustin Viorel	

032 / EC / 05.0 / A / 2 / 1 /