

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **232854**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **404807**

(51) Int.Cl.
B01J 20/20 (2006.01)
B01D 53/64 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **22.07.2013**

(54) **Zastosowanie pyłu koksowego pochodzącego z instalacji suchego chłodzenia koksu do usuwania rtęci z gazów spalinowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
02.02.2015 BUP 03/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.08.2019 WUP 08/19

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**PIOTR BURMISTRZ, Kraków, PL
LESZEK CZEPIRSKI, Kraków, PL
WACŁAW JANICKI, Zabrze, PL
KRZYSZTOF KOGUT, Kraków, PL
ANDRZEJ STRUGAŁA, Kraków, PL
STANISŁAW TOKARSKI, Jaworzno, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Elżbieta Postolek

PL 232854 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie pyłu koksowego pochodzącego z instalacji suchego chłodzenia koksu do usuwania rtęci z gazów spalinowych, powstających w wyniku spalania paliw, głównie węgla przy produkcji energii elektrycznej i ciepłej.

W gazach spalinowych opuszczających kocioł, stosunek zawartości rtęci gazowej do jej formy utlenionej Hg^0/Hg^{2+} może się zmieniać w bardzo szerokim zakresie od 90:10 do 20:80. Rtęć ta jest usuwana w procesach stosowanych do eliminowania z gazów spalinowych: tlenków azotu, tlenków siarki oraz zanieczyszczeń pyłowych. Wielkość redukcji emisji rtęci w tych tzw. pasywnych metodach usuwania rtęci zależy od specjacji rtęci, składu i temperatury spalin, skuteczności pracy węzłów odpylania (elektrofiltrów, filtrów tkaninowych, cyklonów) oraz warunków pracy instalacji usuwania tlenków azotu i odsiarczania spalin. W przypadku dużej zawartości rtęci w spalanych węglach, przy niekorzystnym składzie pierwiastkowym węgla (mała zawartość chloru, bromu, żelaza oraz wysoka zawartość siarki i wapnia) oraz niewystarczającej skuteczności metod pasywnych usuwania rtęci, konieczne jest zastosowanie dodatkowych technologii ograniczających emisję rtęci do atmosfery (tzw. metod aktywnych). Jedną z najskuteczniejszych metod aktywnych obniżania emisji rtęci do atmosfery jest iniekcja pylistych sorbentów do gazów spalinowych.

Z opisu zgłoszenia nr WO 2010/123609 A1 dotyczącego sorbentu do usuwania i utleniania rtęci oraz z opisu zgłoszenia nr WO 2009/129298 A1, dotyczącego sposobu i sorbentu do usuwania rtęci z gazów spalinowych z wykorzystaniem elektrofiltru, znany jest sposób usuwania rtęci w wyniku iniekcji pylistych sorbentów węglowych (m.in. pylistych węgla aktywnych przeznaczonych do usuwania rtęci) do gazów spalinowych w różnych punktach układu oczyszczania gazów spalinowych.

Znana jest technologia iniekcji sorbentu do gazów spalinowych przed urządzeniem odpylającym, stosowana powszechnie w elektrowniach amerykańskich. Jako sorbenty są stosowane pyliste węgle aktywne PACs (*Powdered Active Carbons*) lub bromowane węgle aktywne. Skuteczność usuwania rtęci tą metodą zależy od specjacji rtęci w spalinach (rtęć utleniona bardzo dobrze adsorbuje się na powierzchni sorbentów, natomiast rtęć gazowa praktycznie nie ulega adsorpcji), temperatury spalin (im wyższa temperatura tym efekt sorpcji jest mniejszy), składu spalin, wielkości dawki sorbentu mierzonej stosunkiem C:Hg, stopnia wymieszania sorbentu w spalinach, czasu kontaktu sorbentu ze spalinami oraz skuteczności urządzeń odpylających, w których jest wydzielany sorbent. Powyższy sposób działania w zakresie usuwania rtęci z gazu znany jest z amerykańskiego zgłoszenia patentowego US 2008/0305021 A1.

Powszechnie są stosowane dwa miejsca iniekcji sorbentu do spalin: przed elektrofiltrem (jednym z wariantów może być dozowanie sorbentu np. przed ostatnią strefą elektrofiltru) i po elektrofiltrze. W drugim przypadku instaluje się układ dozowania sorbentu oraz zabudowuje filtr tkaninowy do usuwania ze spalin cząstek sorbentu. Dozowanie sorbentu pylistego przed elektrofiltrem ma swoje niedogodności. Są to: wysoka temperatura spalin niekorzystnie wpływająca na skuteczność sorpcji, konieczność stosowania dużych ilości drogiego sorbentu (stosunek atomowy C:Hg winien wynosić około 1000:1), przy najczęściej stosowanych pylistych węglach aktywnych, zwiększenie zawartości pierwiastka C w popiele, co ogranicza możliwość jego utylizacji – tę niedogodność ogranicza się poprzez dozowanie sorbentu przed ostatnią strefą elektrofiltru; przy iniekcji sorbentu do ostatniej strefy elektrofiltru, problem utylizacji osobno odbieranego z tej strefy popiołu z dużą zawartością węgla i rtęci, spadek skuteczności odpylania z powodu zbyt niskiej oporności stałych cząstek submikronowych.

Średnia skuteczność redukcji rtęci przy iniekcji pylistych węgla aktywnych do spalin przed elektrofiltrem wynosi około 60%.

Iniekcja PACs po elektrofiltrze i wydzielanie sorbentu w specjalnie do tego celu zabudowanych filtrach tkaninowych ma swoje zalety. Są to: niższa temperatura spalin korzystnie wpływająca na skuteczność sorpcji; zmniejszenie ilości stosowanego sorbentu (stosunek atomowy C:Hg może wynosić tylko 12:1); dłuższy czas kontaktu PACs zatrzymanego na filtrze tkaninowym z gazami spalinowymi; brak zanieczyszczenia węglem popiołów lotnych wydzielanych w elektrofiltrze; wydzielanie w filtrze tkaninowym praktycznie samego pylistego węgla aktywnego, co ułatwia jego utylizację.

Średnia skuteczność usuwania rtęci przy iniekcji PACs do spalin po elektrofiltrze sięga prawie 90%. Jednym z zasadniczych mankamentów procesu jest wysoki koszt stosowanych węgla aktywnych (usunięcie 1 kg rtęci z gazów spalinowych/nawet do 90 tys. USD).

Z polskiego opisu patentowego PL 156600 B1, znany jest sposób likwidacji zanieczyszczeń przemysłowych wód ściekowych, natomiast z opisu patentowego PL 199636 B1 znany jest sposób

oczyszczania wód koksowniczych z inhibitorów biodegradacyjnych, obydwu z wykorzystaniem pyłów koksowych o odpowiedniej granulacji do oczyszczania zanieczyszczeń wodnych, jako czynnika pochłaniającego.

Próba obniżenia wysokich kosztów jest zastosowanie taniego substytutu pylistych węgla aktywnych. Materiałem takim może być pył koksowy wydzielany w procesach odpylania traktu gazowego instalacji suchego chłodzenia koksu. Przeznaczony jest do usuwania rtęci i/lub innych zanieczyszczeń z gazów spalinowych metodą jego iniekcji do oczyszczanych spalin. Na podstawie badań własnych ustalono, że pył aktywowany termicznie w procesie suchego chłodzenia koksu jest również bardzo skutecznym sorbentem do usuwania z roztworów wodnych, jonów metali ciężkich, m.in. Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} i Hg^{2+} . Skuteczność usuwania wynosi wówczas od 61% do 94%. [A.Karcz, P.Burmistrz „Pulverförmige Adsorbentien zur Entfernung von Schwermetallen und polyaromatischen Kohlenwasserstoffen aus Abwässern” / „Neue Entwicklungen zur adsorptiven Gas- und Wasserreinigung” Redaktionelle Leitung: W.Heschel, Freiburger Forschungshefte, A 859, 2000, 97–112 (ISBN 3-86012-113-8); A.Karcz, P.Burmistrz „Usuwanie metali ciężkich i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych ze ścieków przemysłowych przy użyciu taniego sorbentu pylistego”, „Przemiany środowiska naturalnego a ekorozwój” pod redakcją M.J. Kotarby, Kraków 2001, 229–236 (ISBN 83-915765-0-7)].

Istotą wynalazku jest zastosowanie pyłu koksowego pochodzącego z instalacji suchego chłodzenia koksu do usuwania rtęci z gazów spalinowych w ilości 1,0–25,0 kg/10³ normalnych m³ spalin w zależności od miejsca dozowania oraz zawartości rtęci w gazach spalinowych.

Podczas operacji suchego chłodzenia koksu pył koksowy kontaktuje się z gazem obiegowym o temperaturze dochodzącej do 850°C, zawierającym w swoim składzie m.in. CO₂, O₂ i niewielkie ilości pary wodnej.

Pył koksowy, zawierający nie mniej niż 50% frakcji poniżej 0,1 mm, dozuje się do opuszczających kocioł gazów spalinowych przed elektrofiltrem w miejscu gwarantującym co najmniej 5 sekundowy czas jego kontaktu i jest on wydzielany wraz z popiołami lotnymi w elektrofiltrze albo do jednej ze stref elektrofiltrowej i wówczas jest on wydzielany w kolejnych strefach elektrofiltrowej albo za elektrofiltrem, co wymaga zabudowania filtra tkaninowego lub innego aparatu odpylającego, w którym będzie on wydzielany.

Przykład

W zastosowaniu oczyszczania gazów spalinowych z rtęci, według wynalazku, jako środek pochłaniający rtęć stosuje się sorbent w postaci pyłu koksowego, przedstawionego w tabeli 1. Dla porównania przedstawiono także parametry pylistego węgla aktywnego.

Tabela 1

Parametr	Pył koksowy wydzielony w elektrofiltrach	Pył koksowy z silosów zbiorczych	Pylisty węgiel aktywny
Zawartość wilgoci, %	0,7	0,9	5,0
Zawartość popiołu, %	14,1	12,3	7,6
Zaw. Pierwlastka C, %	83,8	85,5	83,3
Zaw. Wodoru, %	0,36	0,31	1,47
Zaw. Siarki, %	0,97	0,88	0,08
Fracja <0,1mm, %	83,0	50,2	87,5
Gęstość rzeczywista, g/cm ³	1,99	1,96	1,95
Powierzchnia właściwa, m ² /g	32,0	15,8	670,5
Objętość mikroporów, cm ³ /g	0,008	0,004	0,307
Objętość mezoporów, cm ³ /g	0,019	0,009	0,055
Sredni promień mezoporów, nm	4,17	3,95	2,90
Pow. mezoporów, m ² /g	9,1	4,8	37,9

Pył koksowy pochodzący z silosów zbiorczych instalacji suchego chłodzenia koksu, zawierający nie mniej niż 50% frakcji poniżej 0,1 mm, dozowano w ilości 0,005 i 0,015 kg pyłu/m³ spalin za elektrofiltrem do opuszczających kocioł gazów spalinowych.

Podczas operacji suchego chłodzenia koksu pył koksowy kontaktując się z gazem obiegowym o temperaturze dochodzącej do 850°C, zawierającym w swoim składzie m.in. CO₂, O₂ i niewielkie ilości pary wodnej poprawia swoje właściwości sorpcyjne w porównaniu z pyłami koksowymi nie podawanymi temu procesowi.

W poniższej tabeli 2 przedstawiono wyniki otrzymane dzięki zastosowaniu pyłów koksowych pochodzącym z silosów zbiorczych.

Tabela 2

Parametr	Test nr 1	Test nr 2
Ilość dozowanego pyłu koksowego [kg/m ³]	0,005	0,015
Stężenie rtęci w surowych gazach spalinowych [µg/m ³]	6,550	28,875
Stężenie rtęci w gazach spalinowych po wydzieleniu pyłu koksowego [µg/m ³]	1,271	4,065
Usunięcie rtęci [%]	80,6	85,9

Pył koksowy zastosowany jako sorbent wykazał wysoką skuteczność (80,6% oraz 85,9%) w usuwaniu z gazów spalinowych rtęci. Dla porównania, zastosowanie pylistych węgli aktywnych daje skuteczność w granicach od 50 do 95% w zależności od konkretnego rozwiązania. Dodatkowym profitem jest znacznie niższy koszt procesu oczyszczania, w porównaniu z zastosowaniem komercyjnych sorbentów pylistych. Koszt usunięcia 1 kg rtęci nie powinien przekroczyć 10 tys. USD w porównaniu z 90 tys. USD przy zastosowaniu do tego celu komercyjnych, pylistych węgli aktywnych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Zastosowanie pyłu koksowego zawierającego nie mniej niż 50% frakcji poniżej 0,1 mm, pochodzącego z instalacji suchego chłodzenia koksu, do usuwania rtęci z gazów spalinowych.
2. Zastosowanie według zastrzeż. 1, **znamiennie tym**, że do gazów spalinowych dozuje się pył koksowy w ilości 1,0–25,0 kg/10³ normalnych m³ spalin w zależności od miejsca dozowania oraz zawartości rtęci w gazach spalinowych.
3. Zastosowanie według zastrzeż. 1, **znamiennie tym**, że pył koksowy podczas procesu suchego chłodzenia koksu kontaktuje się z gazem obiegowym o temperaturze dochodzącej do 850°C, zawierającym w swoim składzie m.in. CO₂, O₂ i niewielkie ilości pary wodnej.