

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242503 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **430723**

(22) Data zgłoszenia: **2019.07.26**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.02.08 BUP 03/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.03.06 WUP 10/2023**

(51) MKP:

B01D 53/64 (2006.01)

B01J 20/20 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**STANISŁAW BUDZYŃ, Kraków, PL
MARTA MARCZAK, Stalowa Wola, PL
FAUSTYNA WIEROŃSKA, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

Maciej Magoński, Kraków, PL

(54) Tytuł:

Sposób usuwania pierwiastków toksycznych z gazów spalinowych

PL 242503 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania zanieczyszczeń z gazów spalinowych, powstających podczas spalania paliw stałych w energetyce wykorzystujący karbonizat otrzymany w wyniku pirolizy odpadów gumowych, zwłaszcza opon samochodowych.

Rtęć jest uważana za jedną z najbardziej toksycznych substancji zanieczyszczających środowisko. Rtęć emitowana podczas spalania paliw stałych, w strumieniu gazów spalinowych występuje w postaci elementarnej, utlenionej oraz związanej z pyłami. Rtęć w formie elementarnej może zostać utleniona w procesie odazotowania i odsiarczania spalin. Rtęć utleniona i pyłowa jest częściowo usuwana ze strumienia spalin podczas odpylania oraz odsiarczania spalin, ale skuteczną redukcję emisji rtęci do atmosfery może zagwarantować zastosowanie sorbentów. W praktyce stosuje się różne metody oczyszczania gazów spalinowych za pomocą sorbentów. Jedną z najsukuteczniejszych metod i najczęściej stosowanych jest iniekcja pylistych sorbentów do gazów spalinowych. Sorbent można wprowadzić do strumienia spalin w dwóch miejscach, przed lub za elektrofiltrem. Wadą wprowadzania sorbentu do spalin przed elektrofiltrem jest wysoka temperatura spalin, co wpływa niekorzystnie na skuteczność sorbentu. Najczęściej stosowanym sorbentem organicznym jest pylisty węgiel aktywny PAC (z ang. Powdered Activated Carbon). Pyliste węgle aktywne charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą ($700 \text{ m}^2/\text{g}$) oraz wysoką skutecznością sorpcji rtęci. W przypadku węgla aktywnych skuteczność sorbentu wprowadzanego do strumienia spalin za elektrofiltrem dochodzi do 90%, natomiast przed elektrofiltrem na ogół nie przekracza 60%. Wadą pylistych węgli aktywnych jest ich cena, będąca skutkiem zaawansowanej technologii produkcji. Koszty stosowania węgla aktywnego jako sorbentu do usuwania rtęci i innych pierwiastków toksycznych są duże i znacznie ograniczają stosowanie tej metody na szeroką skalę. Dlatego też prowadzone są badania nad opracowaniem tańszych sorbentów między innymi na bazie zeolitów, popiołów lotnych czy pyłów koksowych. Alternatywą drogich węgli aktywnych może być też substytut w postaci karbonizatu z pirolizy odpadów gumowych. Karbonizat jest stałym produktem pirolizy odpadów gumowych, głównie zużytych opon samochodowych. Zawiera od 70%–80% węgla, około 2,5% siarki a jego powierzchnia właściwa mieści się w zakresie $50 \text{ m}^2/\text{g}$ – $70 \text{ m}^2/\text{g}$.

Znany jest z międzynarodowego zgłoszenia patentowego WO/1999/002243 sposób wykorzystujący skrawki opon w celu oczyszczania gazów spalinowych z rtęci, SO_2 i NO_x (WO/1999/002243, „Simultaneous mercury, SO_2 , and NO_x control by adsorption on activated carbon”). W opisie patentowym opisany został sposób przygotowania sorbentu, który zawiera jego późniejszą aktywację przy użyciu CO_2 w temperaturze 922°C – 939°C , co zmienia jego własności sorpcyjne. Rozwiązanie opisane w powyższym zgłoszeniu zakłada wykorzystanie aktywowanego karbonizatu z opon, który po procesie aktywacji ma w swoim składzie co najmniej 3% siarki. Znany jest z artykułu *Adsorbenty węglowe otrzymane ze zużytych opon przeznaczone do usuwania rtęci z gazów spalinowych* autorstwa: Krzysztof Jastrząb, Sławomir Stelmach, Jan Figa, [w:] *Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle* (2008), sposób usuwania par rtęci z gazów spalinowych zakładający wykorzystanie karbonizatów otrzymanych ze zużytych opon. W artykule wykazano, że usuwanie par rtęci zachodzi w zadowalającym stopniu w temperaturach powyżej 120°C , przy wykorzystaniu frakcji o wymiarach $4\div 5 \text{ mm}$. Znany jest także z opisu zgłoszeniowego WO2015112582 A1 karbonizat w postaci aktywowanego węgla o wielkości ziaren od 1 do 28 mikronów, otrzymywany, między innymi z zużytych opon samochodowych.

Istotą sposobu usuwania pierwiastków toksycznych z gazów spalinowych, wykorzystującego karbonizat otrzymany w wyniku pirolizy odpadów gumowych, jest to, że sorbent w postaci pyłu, zawierającego minimum 60% frakcji o uziarnieniu poniżej $0,1 \text{ mm}$, otrzymanego z karbonizatu po pirolizie odpadów gumowych wprowadza się do strumienia spalin przed urządzeniami odpylającymi, w miejscach, gdzie temperatura spalin wynosi od 185°C do 210°C , przy czym sorbent wprowadza się do strumienia spalin w ilości od $1,0$ do $20,0 \text{ kg}/10^3 \text{ Nm}^3$ a następnie cząstki sorbentu usuwa się ze spalin przy pomocy urządzenia odpylającego. Korzystnie w kroku usuwania ze strumienia spalin cząsteczek sorbentu wykorzystuje się urządzenia odpylające w postaci elektrofiltrow i/lub filtrów tkaninowych. Ilość sorbentu wprowadzanego do strumienia spalin, uzależniona jest od zawartości pierwiastków toksycznych w spalinach. Usuwane pierwiastki obejmują przede wszystkim rtęć ale również siarkę oraz inne pierwiastki ekotoksyczne (m.in. arsen, ołów, tal, nikiel).

Zużyty sorbent, jeżeli jest podawany przed elektrofiltrem, jest usuwany ze spalin wraz z pyłem zawartym w spalinach na elektrofiltrze, natomiast gdy wprowadzany jest do spalin za elektrofiltrem jest

usuwany ze spalin w dodatkowych urządzeniach odpylających (filtry tkaninowe). Korzystne jest wprowadzanie karbonizatu do strumienia spalin przed elektrofiltrem gdyż w porównaniu do innych stosowanych sorbentów jego skuteczność usuwania zanieczyszczeń w tym przypadku jest większa.

Skuteczność usuwania rtęci za pomocą karbonizatu wynosi około 80% w warunkach temperatury spalin wynoszącej 120°C ale aż 95% w przypadku temperatur 185°C–210°C. W przeciwieństwie do innych znanych sorbentów, zwłaszcza węgla aktywnych, których zdolność sorpcyjna wynosi około 90% w przypadku temperatur rzędu 120°C ale spada nawet do 60% w przypadku temperatur powyżej 150°C. Zdolność sorpcyjna karbonizatu rośnie wraz ze wzrostem temperatury spalin, a nie maleje jak ma to miejsce w przypadku innych sorbentów. Czyni to wykorzystanie karbonizatu w procesie usuwania pierwiastków toksycznych preferowanym rozwiązaniem w przypadku oczyszczania strumienia spalin w wysokich temperaturach. Temperatury takie jak wymienione wyżej występują w strumieniu spalin zanim zostanie on skierowany do elektrofiltru, co umożliwia osiągnięcie wysokiej skuteczności usuwania rtęci a jednocześnie wykorzystanie elektrofiltru do usunięcia zużytego karbonizatu.

Wykorzystanie to uzasadnione jest także kosztami samego karbonizatu w porównaniu z ceną materiałów o podobnych właściwościach i funkcji, zwłaszcza węgla aktywnych.

Przykład wykonania.

Przeprowadzono badania sorpcji rtęci na karbonizacie otrzymanym z pirolizy zużytych opon samochodowych. Karbonizat cechowało występowanie frakcji uziarnienia mniejszej niż 0,1 mm w ilości 75%. Próbkę węgla brunatnego spalano w przepływie tlenu w rurze kwarcowej umieszczonej w piecu nagrzanym do temperatury 950°C. Spaliny przepływały przez pojemnik z karbonizatem umieszczonym na wylocie rury do spalań, gdzie umieszczony był filtr tkaninowy. Ilość zaadsorbowanej rtęci na karbonizacie oznaczano na podstawie bilansu rtęci w układzie. Mierzono zawartość rtęci w próbce węgla przed pomiarem, w próbce popiołu otrzymanego po spalaniu węgla, oraz w karbonizacie przed i po pomiarze. Analizowano wpływ temperatury spalin na sorpcję rtęci na karbonizacie. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono że sorpcja rtęci na karbonizacie w temperaturze 95°C wyniosła 81%, w temperaturze 150°C – 92%, natomiast w temperaturze 185°C – 95%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania pierwiastków toksycznych z gazów spalinowych wykorzystujący karbonizat otrzymany w wyniku pirolizy odpadów gumowych, zwłaszcza opon samochodowych, **znamienny tym**, że sorbent w postaci pyłu, który posiada frakcję uziarnienia poniżej 0,1 mm w ilości nie mniejszej niż 60%, otrzymanego z karbonizatu po pirolizie odpadów gumowych wprowadza się do strumienia spalin przed urządzeniami odpylającymi, w miejscach, gdzie temperatura spalin wynosi od 185°C do 210°C, przy czym sorbent wprowadza się do strumienia spalin w ilości od 1,0 do 20,0 kg/10³ Nm³ a następnie usuwa się ze spalin cząsteczki sorbentu przy pomocy urządzenia odpylającego.
2. Sposób usuwania pierwiastków toksycznych z gazów spalinowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w kroku usuwania ze strumienia spalin cząsteczek sorbentu, wykorzystuje się urządzenia odpylające w postaci elektrofiltru i/lub filtrów tkaninowych.
3. Sposób usuwania pierwiastków toksycznych z gazów spalinowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ilość sorbentu wprowadzanego do strumienia spalin, uzależniona jest od zawartości pierwiastków toksycznych w spalinach.
4. Sposób usuwania pierwiastków toksycznych z gazów spalinowych według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że sorbent stosuje się do usuwania ze spalin rtęci, siarki, arsenu, ołowiu, talu oraz innych pierwiastków toksycznych.