

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243198 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **435454**

(22) Data zgłoszenia: **2020.09.25**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.03.28 BUP 13/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.07.17 WUP 29/2023**

(51) MKP:

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/32 (2006.01)

B01D 53/60 (2006.01)

B01D 53/75 (2006.01)

B01D 53/78 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ,
Warszawa, PL**

TORIMS TOMS, Ryga, LV

(72) Twórca(-y) wynalazku:

ANDRZEJ PAWELEC, Warszawa, PL

ANDRZEJ CHMIELEWSKI, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:

Anna Bełz, Lublin, PL

(54) Tytuł:

Sposób oczyszczania gazów odlotowych emitowanych przez silniki Diesla w szczególności zamontowane na jednostkach transportu morskiego

PL 243198 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób radiacyjnego oczyszczania gazów odlotowych emitowanych z silników Diesla zwłaszcza stosowanych w transporcie morskim z zanieczyszczeń nieorganicznych zwłaszcza SO_2 i NO_x .

Podstawowym paliwem okrętowym są ciężkie oleje opałowe (HFO) zawierające do 3,5% wagiowych siarki, zaś w wyniku spalania tych paliw w silnikach wysokoprężnych emitowane są tlenki siarki i azotu, przy czym stężenie tlenków azotu w spalinach dochodzi do 1700 ppmv, a stężenia dwutlenku siarki (SO_2) do 700 ppmv [Emission Control Man B&W. Two-stroke Diesel engines, Man B&W Diesel A/S, Copenhagen (2012) oraz D. Cooper. Exhaust emissions from high speed passenger ferries, *Atmospheric Environment* 35 (2001) 4189–4200]. Obecnie transport morski stanowi znaczny udział w globalnej emisji zanieczyszczeń, zaś Europejska Agencja Ochrony Środowiska szacuje, że od 2020 r. źródła morskie będą emitować tyle tlenków azotu, co wszystkie źródła lądowe [European Environment Agency. "The impact of international shipping on European air quality and climate forcing." Technical Report, Copenhagen (2013)]. Wskazuje to na rosnące znaczenie transportu morskiego w zakresie zanieczyszczenia powietrza. W miarę wzrostu zanieczyszczania środowiska morskiego, stopniowo rozszerza się zakres działań mających na celu zapobieganie występowania tego zjawiska. Według obowiązujących regulacji Międzynarodowej Organizacji Morskiej (IMO) w zakresie tlenków azotu dla statków zawijających do portów w rejonie szczególnej ochrony NO_x (Morze Bałtyckie, Morze Północne i wschodnie wybrzeże USA) wymagana jest 80–90% obniżenie emisji NO_x . Podobnie w przypadku SO_2 wprowadzono limit emisji odpowiadający zawartości 0,5% siarki w paliwie, a więc ponad 80% obniżenie emisji SO_2 . Dla obszarów specjalnie chronionych limit emisji jest jeszcze ostrzejszy i odpowiada 0,1% zawartości siarki w paliwie, co odpowiada 97% redukcji emisji tego zanieczyszczenia.

W celu obniżenia emisji tlenków siarki z silników okrętowych w praktyce stosuje się dwa typy rozwiązań – zmianę paliwa na paliwo zawierające niższe stężenia siarki oraz absorpcja w wodzie morskiej (ang. seawater scrubbing). Proces usuwania siarki z paliw jest zarówno kosztowny, jak również pogarsza jego własności smarne mogąc prowadzić do większego zużycia współpracujących elementów silników dlatego zastosowanie paliw nisko zasiarzonych wiąże się z wyższymi kosztami paliwowymi dla armatorów. Z kolei proces wymywania w wodzie morskiej jest efektywny i szeroko stosowany, jednak pozwala na usunięcie tylko jednego z zanieczyszczeń obecnych w spalinach.

W przemyśle okrętowym stosuje się dwa podstawowe podejścia do zagadnienia ograniczenia emisji tlenków azotu: modyfikacje konstrukcji silnika (procesu spalania) powodujące obniżenie ilości tworzonych tlenków azotu (metody pierwotne) oraz oczyszczanie spalin (metody wtórne). Spośród metod pierwotnych w praktyce stosowane są takie jak: zastosowanie zaworów suwakowych w silniku, wtrysk słodkiej wody do komory spalania, nawilżanie powietrza wykorzystywanego w procesie spalania oraz recyrkulacja spalin [Lovblad G., Fridel E, Experiences from use of some techniques to reduce emissions from ships, *Report for the Swedish Maritime Administration and Region Vastra Gotaland, Goteberg* (2006), updated version]. Metody te pozwalają na uzyskanie przeciętnie 40–50% redukcji emisji tlenków azotu, co jest niewystarczające w świetle obecnych przepisów.

Z kolei jedyną metodą wtórną kontroli emisji tlenków azotu stosowaną w transporcie morskim jest selektywna redukcja katalityczna (ang. selective catalytic reduction – SCR). Metoda ta opiera się na reakcji mocznika oraz NO_x w gazach spalinowych w obecności katalizatora [Winnes H., Fridell E., Yaramenka K., Nelissen D., Faber J., Ahdour S., NO_x controls for shipping in EU Seas, Report of IVL Swedish Environmental Research Institute and CE Delft, Commissioned by Transport & Environment (2016)]. Sprawność procesu dochodzi do 95%, jednak z powodów ekonomicznych efektywność redukcji NO_x dla SCR jest często utrzymywana na poziomie około 90%.

W celu kontroli emisji obu głównych zanieczyszczeń nieorganicznych obecnych w spalinach, w większości przypadków jest konieczne stosowanie systemów połączonych szeregowo. W przypadku transportu morskiego najczęściej stosowane są połączenia redukcji katalitycznej z absorpcją w wodzie morskiej. Są to jednak dwie niezależne instalacje, w których procesy realizowane są w odmiennych warunkach.

Usuwanie NO_x w metodzie SCR zachodzi w temperaturach powyżej 300°C i realizowane jest zaraz za komorą spalania silnika, zaś usuwanie SO_2 w skruberze zachodzi w temperaturach 20–40°C i realizowane jest przed wylotem spalin. Spełnienie wymogów obniżenia emisji zgodnie z obowiązują-

cymi przepisami za pomocą kombinacji tych metod generuje wysokie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne, wysokie zużycie energii w całym procesie oraz wymaga dużej przestrzeni do zabudowy obu instalacji.

Radiacyjna metoda kontroli emisji zanieczyszczeń pozwala na jednoczesną redukcję emisji SO_2 i NO_x . W metodzie tej wykorzystuje się strumień przyspieszonych elektronów do wytwarzania wolnych rodników, a tym samym do inicjowania procesu utleniania zanieczyszczeń nieorganicznych, przez co w reakcji z parą wodną i amoniakiem dodawanym do spalin tworzą odpowiednie sole amonowe, usuwane następnie przy użyciu filtrów. W procesie można wyróżnić cztery główne etapy: przygotowanie gazów do procesu (chłodzenie i nawilżanie), dodatek amoniaku, napromieniowanie spalin i wytworzenie produktów, usunięcie stałych produktów reakcji za pomocą filtracji.

Bardzo ważnym elementem instalacji do radiacyjnego oczyszczania gazów jest reaktor w którym gazy są napromieniowywane wiązką elektronów. Od jego konstrukcji zależy efektywność energetyczna procesu, a co jest z tym związane również skuteczność usuwania szkodliwych zanieczyszczeń gazowych. Elektrony wprowadzane są do gazu poprzez okno wykonane z folii tytanowej która może być chroniona kurtyną powietrzną przed działaniem korozyjnych zanieczyszczeń gazowych obecnych w gazach spalinowych (polski opis patentowy 302066). Wydajność energetyczną procesu można poprawić poprzez wprowadzenie dwustopniowego nierównomiernego napromieniowania gazu (polski opis patentowy 298336). Innym rozwiązaniem zwiększającym efektywność procesu jest zamontowanie na reaktorze falowodów doprowadzających do gazu dodatkową energię mikrofalową (polski opis patentowy 165728; opis patentowy USA 5397444; koreański opis patentowy 233772; opis patentowy Federacji Rosyjskiej 2113889; europejski opis patentowy EP 0 540 756 B1, japoński opis patentowy 6501202; opis patentowy Niemieckiej Republiki Federalnej 69216367; chiński opis patentowy 1067724; duński opis patentowy 0540756; austriacki opis patentowy 146986; grecki opis patentowy 3023008; szwedzki opis patentowy 0540756; hiszpański opis patentowy 2102501, kanadyjski opis patentowy 2 087 833, ukraiński opis patentowy 93003026). Intensyfikacja procesu może być również uzyskana przez zastosowanie dodatkowo, obok wiązki elektronów, silnego pola magnetycznego (polski opis patentowy 293194). Inne rozwiązania dotyczą budowy reaktorów dla instalacji o większym przepływie gazów które wymagają stosowania wielu akceleratorów (polskie opisy patentowe 172964 i 173176).

Modyfikacja tej metody pozwala na zastosowanie jej do oczyszczania spalin z okrętowych silników Diesla. Jednakże z uwagi na fakt, że w przypadku oczyszczania gazów spalinowych z silnika Diesla stężenia tlenków azotu są bardzo wysokie, technologie wykorzystujące wiązkę elektronów stosowane w przypadku oczyszczania gazów odlotowych z kotłów energetycznych opalanych węglem, czy też ropą naftową (z dodatkiem amoniaku czy też związków wapnia) nie spełniają wymogów procesu co do wysokiego stopnia usunięcia obu zanieczyszczeń gazowych. Dlatego konieczne jest stosowanie metod hybrydowych [Licki J., Pawelec A., Zimek Z., Witman-Zajac S. "Electron beam treatment of simulated marine diesel exhaust gases." *Nukleonika* 60 (2015) 689–695]. W tym procesie nie stosuje się amoniaku, lecz napromieniowane w reaktorze gazy kieruje się do skrubera, gdzie następuje ich absorpcja w wodzie morskiej. Jednakże w cytowanej pracy usunięcie NO_x nie przekroczyło 51% dla wejściowego stężenia tego zanieczyszczenia wynoszącego 1700 ppmv.

Nieoczekiwanie, w trakcie badań laboratoryjnych stwierdzono, że wad tych pozbawiony jest sposób według niniejszego wynalazku. W zgłaszanym rozwiązaniu część wody procesowej z układu skrubera lub jej całkowita ilość zostaje rozpylona bezpośrednio w reaktorze, gdzie następuje napromieniowanie gazów wiązką elektronów z akceleratorów powodujące utlenienie SO_2 i NO do wyższych tlenków.

Sposób oczyszczania gazów odlotowych według wynalazku, obejmujący napromieniowanie gazów wiązką elektronów z akceleratorów w reaktorze, które kierowane są do skrubera, gdzie absorbuje się zanieczyszczenia w wodzie procesowej, a oczyszczone gazy kierowane są do wylotu zaś woda oczyszczona zawracana jest do skrubera i reaktora, polega na tym, że gazy odlotowe wprowadzane do reaktora napromieniowuje się wiązką elektronów z akceleratorów przy jednoczesnym rozpylaniu wody procesowej pochodzącej z obiegu skrubera, przy czym wodę procesową, która zawiera utleniacz oraz roztwór alkaliczny dla utrzymania jej odczynu zasadowego, rozpyla się na wlocie gazów do reaktora, po czym proces prowadzi się w znany sposób.

Korzystnie do rozpylania używa się 5–30% strumienia wody procesowej, korzystnie 10%.

Korzystnie jako utleniacz stosuje się NaClO , NaClO_2 lub NaClO_3 w ilości 0,1–5% korzystnie 0,5%.

Korzystnie do przygotowania roztworu wody procesowej stosuje się wodę morską.

Korzystnie dla utrzymania odpowiedniego pH, korzystnie pH 8–10 do strumienia wody procesowej dodawany jest wodorotlenek sodu lub inny roztwór alkaliczny zawierający zasadę nieorganiczną, a zwłaszcza zasadę potasową lub amonową.

Korzystnie strumień wody procesowej rozpyla się jednocześnie w kilku szeregowo połączonych reaktorach.

Korzystnie rozpylanie prowadzi się w sposób ciągły lub impulsowy lub okresowy.

Korzystnie stosuje się recyrkulację wody procesowej, z częściowym odbiorem strumienia wody procesowej w ilości od 5 do 50% w celu jej oczyszczania.

Korzystnie dawka napromieniowania zawiera się w zakresie 2–22 kGy, korzystnie 2–12 kGy.

Korzystnie stosuje się maksimum trzy reaktory, w których dawka jest obniżana o 20% w każdym kolejnym z nich.

Korzystnie reaktor lub reaktory ustawione są pionowo i przepływ gazu odbywa się od dołu do góry.

Korzystnie stosuje się natrysk w postaci zraszanie współprądowe.

Korzystnie roztwór wody procesowej do reaktorów wprowadza się do reaktora z dysz umieszczonych na obwodzie reaktora lub reaktorów.

Korzystnie gdy gazy napromieniowuje się w reaktorze wiązką elektronów o energii od około 300 keV do około 1,5 MeV.

Wynalazek przez zastosowanie rozpylania części wody procesowej z układu skrubera lub jej całkowitej ilości w reaktorze, gdzie następuje napromieniowanie gazów wiązką elektronów z akceleratorów powodujące utlenienie SO_2 i NO do wyższych tlenków, pozwala na efektywne oczyszczenie gazów o około 5–10% skuteczniejsze od sposobów gdzie nie stosowano rozpylania wody procesowej.

Dodatek utleniacza w wodzie procesowej wspomaga utlenianie SO_2 i NO , przez co zwiększa efektywność całego procesu. Utlenione zanieczyszczenia są następnie absorbowane w skruberze. Takie rozwiązanie pozwala na znaczne zwiększenie skuteczności usuwania tlenków siarki i azotu z gazów spalinowych. Pod pojęciem „woda procesowa” rozumie się każdy roztwór wodny stosowany do absorpcji w skruberze, zawierający utleniacze oraz związki alkaliczne. Roztwór taki może być przygotowany w oparciu o wodę morską albo słodką, w związku z tym zawartość NaCl w wodzie procesowej korzystnie wynosi do 4%.

Sposób oczyszczania gazów odlotowych z wysokimi stężeniami NO_x , emitowanych przez okrętowe silniki Diesla według wynalazku opisano w poniższych przykładach wykonania.

Proces oczyszczania realizowany jest w ciągu technologicznym przedstawionym na rysunku na Fig. 1. Oczyszczane gazy wprowadzane są kanałem wlotowym 1 do reaktora 2, gdzie następuje natrysk wody procesowej z dysz 3 znajdujących się przed akceleratorem 4. W wyniku zachodzących procesów inicjowanych wiązką elektronów SO_2 i NO_x zostają utlenione do wyższych tlenków i wraz z gazem skierowane do skrubera 5, gdzie następuje ich absorpcja w wodzie procesowej. Oczyszczony w ten sposób gaz kierowany jest do kanału wylotowego 6. Woda zawierająca pochłonięte zanieczyszczenia kierowana jest do układu oczyszczania 7 pozwalającego na wydzielenie pochłoniętych zanieczyszczeń. Część strumienia wody wraz z oddzielonymi zanieczyszczeniami kierowana jest do utylizacji, a oczyszczona woda procesowa kierowana jest do zbiornika 8, gdzie następuje uzupełnienie wody i reagentów. Woda procesowa ze zbiornika 8 zwracana jest do skrubera oraz kierowana jest do reaktora.

W wariantcie realizacji procesu według wynalazku przedstawionym na Fig. 2 woda zawierająca pochłonięte zanieczyszczenia kierowana jest do zbiornika 8, z którego część strumienia wody procesowej kierowana jest do układu oczyszczania 7 pozwalającego na zatężenie pochłoniętych zanieczyszczeń i zgromadzenie ich w zbiorniku szlamu 9 w celu późniejszej utylizacji. Pozostała część strumienia wody procesowej kierowana jest do mieszalnika 10, gdzie następuje uzupełnienie wody i reagentów, a następnie zwracana jest do skrubera.

W przypadku rozpylania całkowitej ilości wody procesowej w jednym lub kilku reaktorach (warianty realizacji procesu według wynalazku gdzie Fig. 3 przedstawia wariant z jednym reaktorem, a Fig. 4 wariant z trzema reaktorami) roztwór wody procesowej wydzielony z gazu w odkraplaczu 11 kierowany jest do układu oczyszczania 7, a następnie do zbiornika 8, gdzie następuje uzupełnienie wody i reagentów. Woda procesowa ze zbiornika 8 zwracana jest w całości do reaktora.

Przykład 1: Gazy odlotowe silnika Diesla posiadały następujące parametry wejściowe: temperaturę 240°C, wilgotność 5,3% objętościowych, zawartość O_2 13,2% zawartość SO_2 700 ppmv, zawartość NO_x 1700 ppmv. Strumień objętościowy gazów wynosił 5 m³/h. Gazy przed wejściem do urządzenia

zostały wstępnie schłodzone w wymienniku ciepła gaz-gaz do temperatury 95°C, a następnie wprowadzone do reaktora 2, gdzie nastąpiło ich napromieniowanie wiązką elektronów o energii 800 keV z akceleratora 4 przy jednoczesnym rozpylaniu roztworu wody procesowej z dysz 3 w sposób ciągły oraz bez rozpylania wody procesowej w komorze. Woda procesowa rozpylana była na wlocie gazów do komory zapewniając współprądowy przepływ obu faz. W badaniach stosowano system laboratoryjny wyposażony w akcelerator ILU – 6 opisany w książce „Electron Accelerators for Research, Industry and Environment – the INCT Perspective”, A. G. Chmielewski & Z. Zimek, Eds., Wydawnictwa PW, Warszawa (2019)]. Następnie gazy były kierowane do skrubera 5. Zastosowano recyrkulację wody procesowej, z częściowym odbiorem strumienia wody procesowej w ilości 10% w celu jej oczyszczania. Woda procesowa w obiegu skrubera imitowała wodę morską, którą zawierała 3,5% NaCl oraz 0,5% utleniacza (NaClO_2). pH roztworu wynosiło 8 dzięki dodatkowi NaOH w celu neutralizacji pochłoniętych zanieczyszczeń kwaśnych. Do reaktora zostało rozpylone 10% strumienia wody procesowej. Zaabsorbowana przez gazy dawka energii wynosiła 12 kGy. Po procesie gazy odlotowe zostały skierowane przez kanał wylotowy 6 do komina, zaś woda procesowa poddana procesowi oczyszczania i zawrócona do procesu. W wyniku zachodzącego procesu stwierdzono, że efektywność usunięcia zanieczyszczeń wyniosła 99% w odniesieniu do SO_2 . W przypadku NO_x stopień usunięcia wyniósł 88% dla braku rozpylania wody w reaktorze oraz 96% przy zastosowaniu rozpylania roztworu wody procesowej w reaktorze.

Przykład 2: Eksperyment w sposób opisany w przykładzie 1 przeprowadzono również dla znacznie wyższych stężeń NO_x w celu określenia zależności efektywności usuwania tego zanieczyszczenia gazowego od pochłoniętej dawki energii, przy czym przy recyrkulacji zastosowano odbiór strumienia wody procesowej w ilości 10%. Badano usunięcie NO_x w wodzie z dodatkiem NaCl (3,5%) oraz zasady sodowej (pH początkowe 10,7) i utleniacza NaClO_2 w ilości 0,5%. Początkowe stężenie SO_2 wynosiło 716 ppm, zaś początkowe stężenie NO_x wynosiło 2263 ppm. Porównanie efektywności pracy samego skrubera oraz skrubera z rozpylaniem roztworu w komorze, przedstawiono na Fig. 5. W przeprowadzonych badaniach zakres stosowanych dawek sięgał 22 kGy.

Przykład 3: Eksperyment w sposób opisany w przykładzie 1 i 2 przeprowadzono również dla układu trzech reaktorów połączonych szeregowo i ustawionych pionowo, jak pokazano na rysunku na Fig. 4, każdy z nich z pojedynczym akceleratorem. Sumaryczna dawka energii pochłoniętej przez gaz wynosiła 12 kGy i została rozłożona pomiędzy poszczególne reaktory w sposób następujący: 5 kGy w pierwszym reaktorze, 4 kGy w drugim i 3 kGy w trzecim reaktorze. Badano usunięcie NO_x w wodzie z dodatkiem NaCl (3,5%) oraz zasady sodowej (pH początkowe 10,5) i utleniacza NaClO_2 w ilości 0,5%. Początkowe stężenie SO_2 wynosiło 650 ppm, zaś początkowe stężenie NO_x wynosiło 2324 ppm. W przypadku procesu bez rozpylania wody procesowej w reaktorze usunięcie zanieczyszczeń wynosiło 93% zaś przy zastosowaniu rozpylania roztworu wody procesowej w reaktorze 98%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania gazów odlotowych emitowanych przez silniki Diesla korzystnie określone, polegający na napromieniowaniu gazów wiązką elektronów z akceleratorów w reaktorze i skierowaniu ich do skrubera, gdzie absorbuje się zanieczyszczenia w wodzie procesowej, która zawiera utleniacz oraz roztwór alkaliczny dla utrzymania jej odczynu zasadowego, po czym oczyszczane gazy kierowane są do wylotu zaś woda z zanieczyszczeniami kierowana jest do układu oczyszczania, skąd oczyszczona woda zwracana jest do skrubera i reaktora **znamienny tym**, że gazy odlotowe wprowadzane do reaktora napromieniowuje się wiązką elektronów z akceleratorów przy jednoczesnym rozpylaniu wody procesowej pochodzącej z obiegu skrubera, przy czym wodę procesową rozpyla się na wlocie gazów do reaktora, po czym proces prowadzi się w znany sposób.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że do rozpylania używa się 5–30% strumienia wody procesowej, korzystnie 10%.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako utleniacz stosuje się NaClO , NaClO_2 lub NaClO_3 w ilości 0,1–5% korzystnie 0,5%.
4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że do przygotowania roztworu wody procesowej stosuje się wodę morską.

5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że dla utrzymania odpowiedniego pH korzystnie pH 8–10 do strumienia wody procesowej dodawany jest wodorotlenek sodu lub inny roztwór alkaliczny zawierający zasadę nieorganiczną, a zwłaszcza zasadę potasową lub amonową.
6. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że strumień wody procesowej rozpyla się jednocześnie w kilku szeregowo połączonych reaktorach.
7. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że rozpylanie prowadzi się w sposób ciągły lub impulsowy lub okresowy.
8. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się recyrkulację wody procesowej, z częściowym odbiorem strumienia wody procesowej w ilości od 5 do 50% w celu jej oczyszczania.
9. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że dawka napromieniowania zawiera się w zakresie 2–22 kGy, korzystnie 2–12 kGy.
10. Sposób według zastrz. 6 i 8 **znamienny tym**, że stosuje się maksymalnie trzy reaktory, w których dawka jest obniżana o 20% w każdym kolejnym z nich.
11. Sposób wg zastrz. 1 lub 6 **znamienny tym**, że reaktor lub reaktory ustawione są pionowo i przepływ gazu odbywa się od dołu do góry.
12. Sposób wg zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że stosuje się natrysk w postaci zraszanie współprądowe.
13. Sposób wg zastrzeżeń 1 i 2 **znamienny tym**, że roztwór wody procesowej do reaktorów wprowadza się do reaktora z dysz umieszczonych na obwodzie reaktora lub reaktorów.

Rysunki

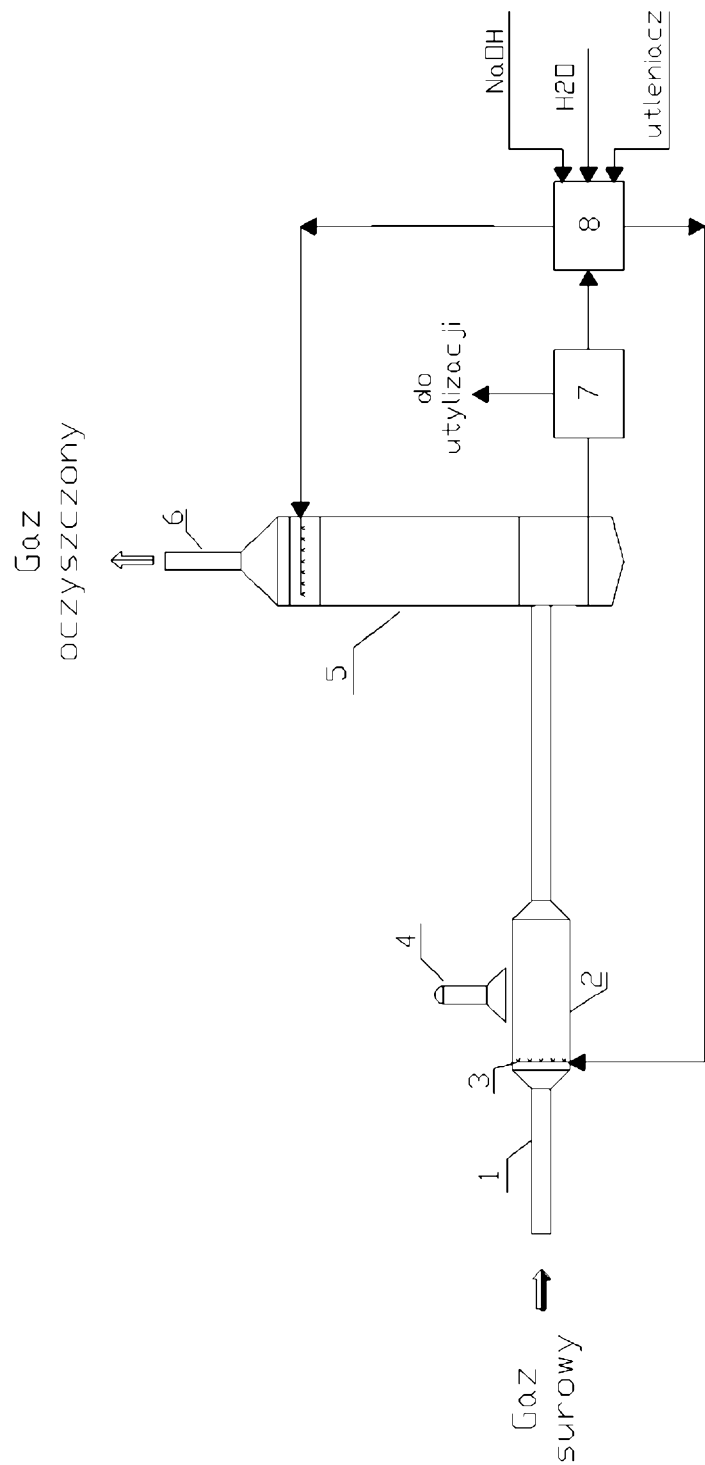
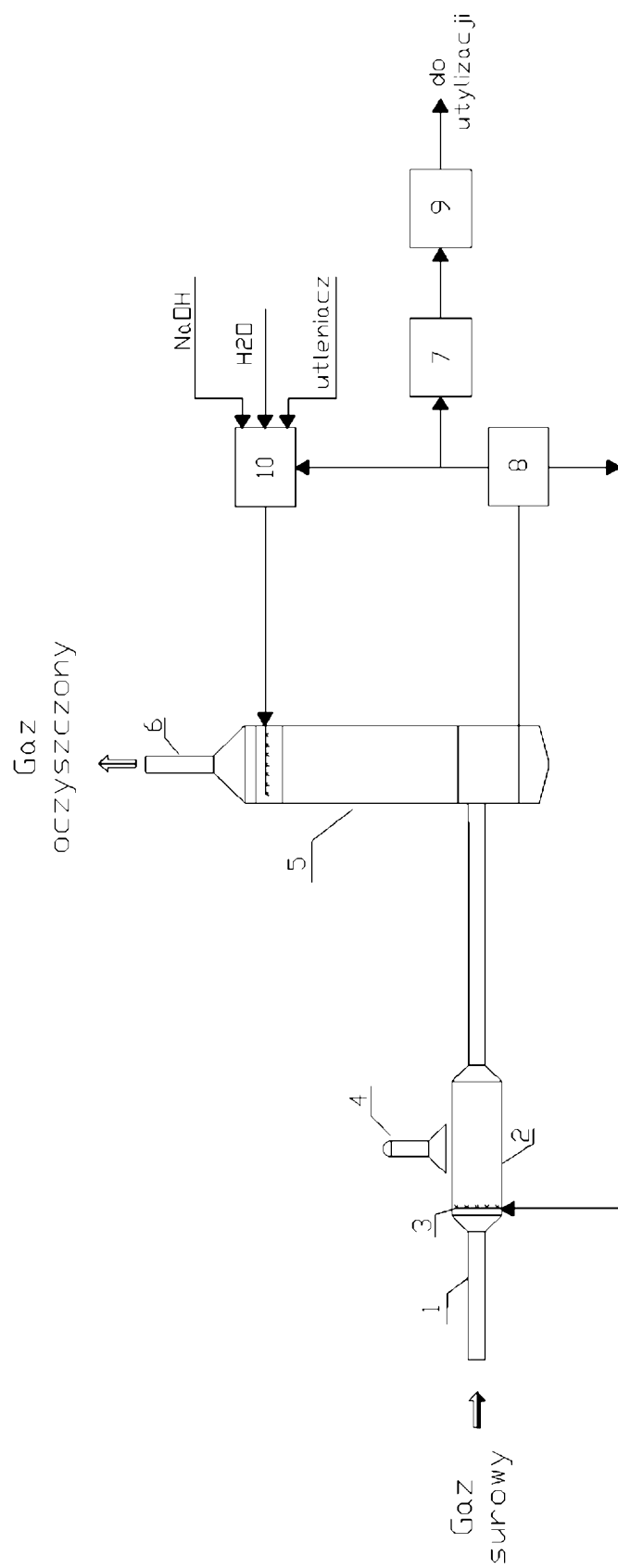


Fig. 1

**Fig. 2**

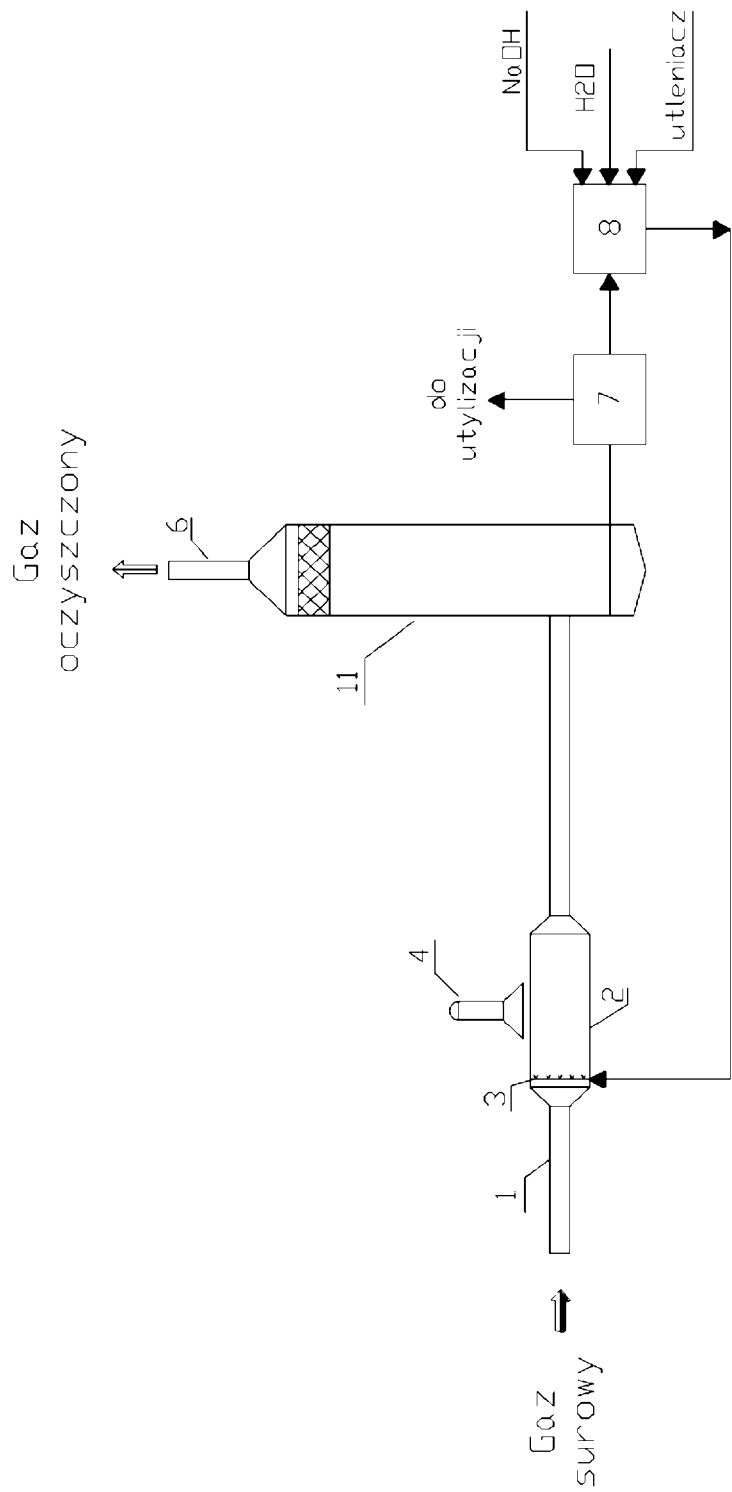


Fig. 3

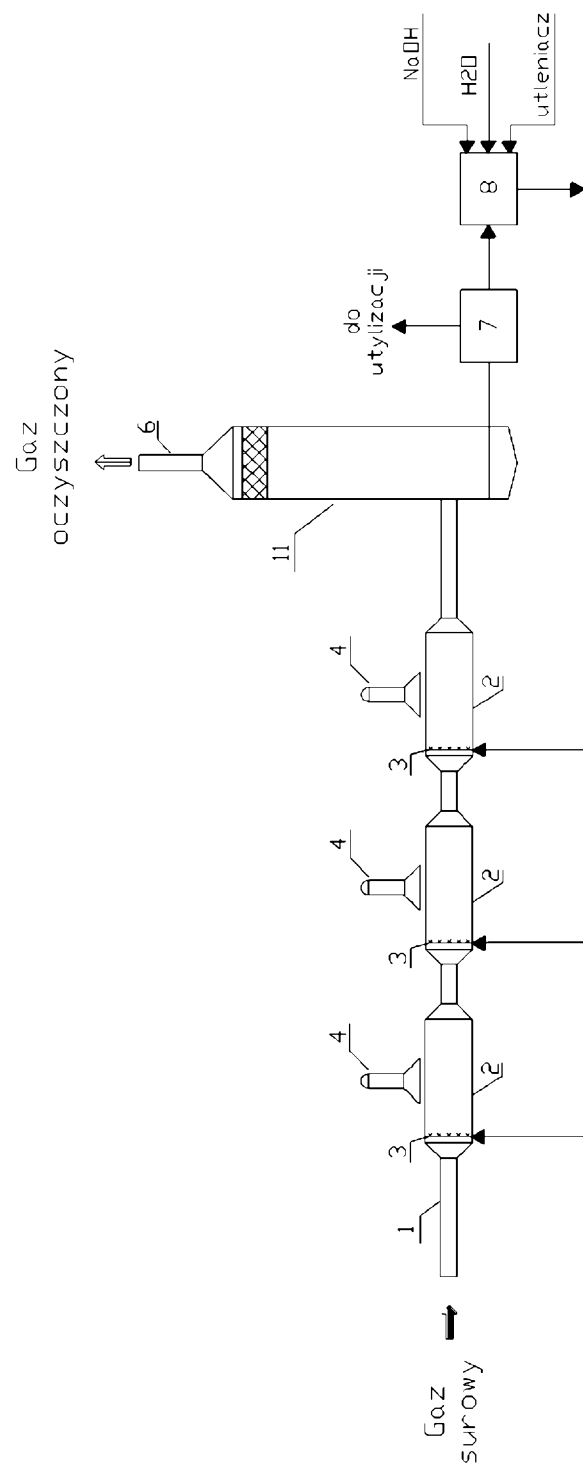


Fig. 4

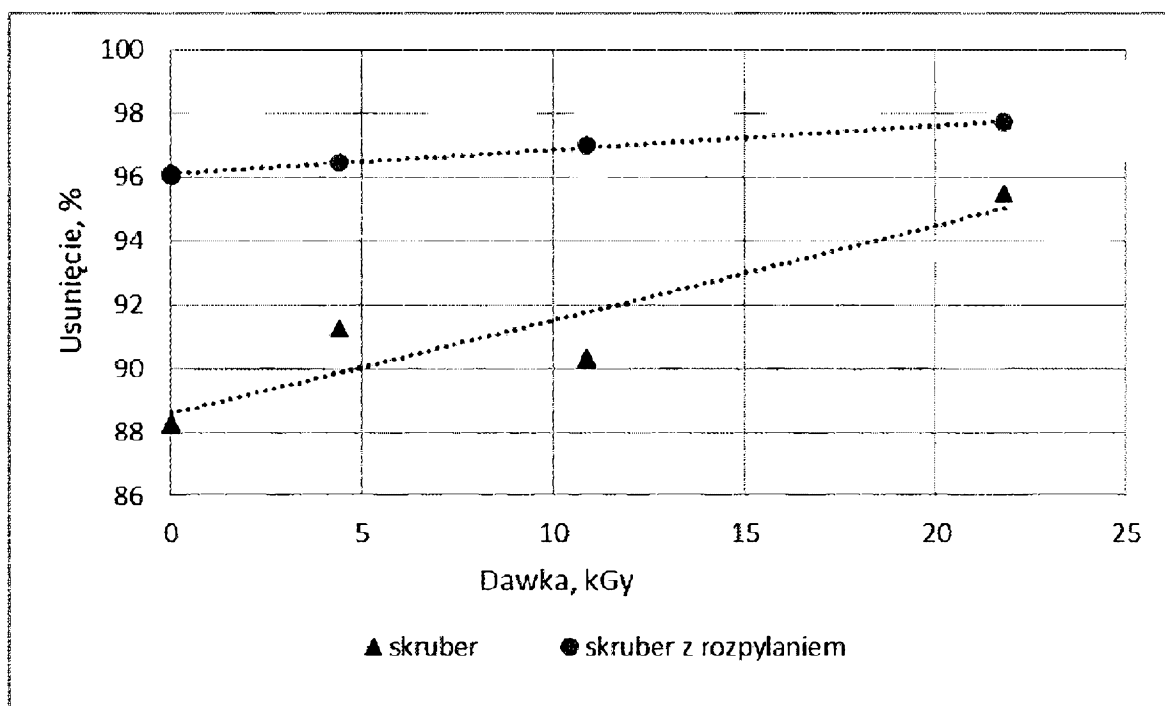


Fig. 5