

Krzysztof JASTRZĄB\*, Izabela MAZUREK

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, ul. Zamkowa 1, 41-803 Zabrze  
\*e-mail: kjastrzab@ichpw.zabrze.pl

## Badania desorpcji termicznej związków rtęci ze zużytych koksów aktywnych stosowanych do końcowego oczyszczania spalin w spalarniach odpadów

Przedstawiono wyniki badań regeneracji termicznej zużytego koksu aktywnego stosowanego do oczyszczania gazów odlotowych w spalarniach odpadów. Badaniom poddano polski koks aktywny typu AKP-5, zawierający chlorek rtęci(II). Przebadano wpływ czasu desorpcji, temperatury i natężenia przepływu gazów inertnych na stopień regeneracji koksu aktywnego. Przebieg desorpcji można opisać równaniem kinetycznym II rzędu. Wykazano, że termiczna regeneracja pozwala na całkowite usunięcie rtęci z materiału węglowego i ustalono optymalne parametry regeneracji. Zregenerowany adsorbent można ponownie zastosować do oczyszczania gazów spalinowych.

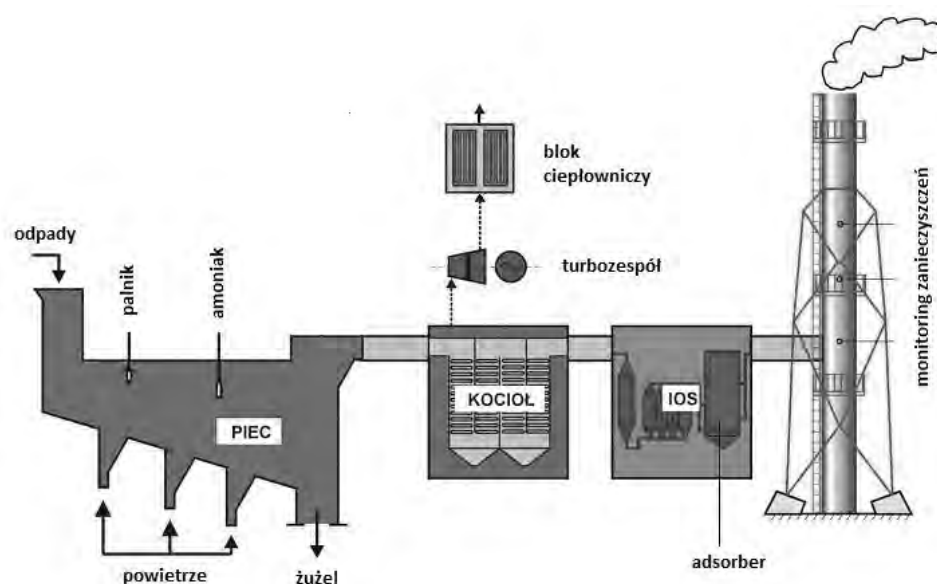
**Słowa kluczowe:** koks aktywny, oczyszczane spalin, usuwanie rtęci, regeneracja adsorbentów węglowych

### Wstęp

Potencjalnym źródłem emisji wielu niebezpiecznych zanieczyszczeń do atmosfery są spalarnie odpadów przemysłowych i komunalnych. Oprócz klasycznych produktów spalania, takich jak ditlenek węgla czy para wodna, powstaje również cały szereg zanieczyszczeń, m.in.: pył, tlenek węgla, tlenki siarki i azotu, HCl, HF, dioksyny, furany, metale ciężkie. Skład jakościowy i ilościowy emitowanych zanieczyszczeń jest bardzo trudny do przewidzenia z uwagi na zmienny skład przetwarzanych odpadów. Dlatego spalarnie odpadów, jako zakłady bardzo drażliwe społecznie, wyposażone są w skomplikowany układ oczyszczania spalin, a emisja poszczególnych zanieczyszczeń jest ściśle kontrolowana i monitorowana. W Polsce funkcjonuje stosunkowo niewiele spalarni odpadów, do największych należy zaliczyć: spalarnię odpadów komunalnych ZUSOK w Warszawie oraz spalarnie odpadów niebezpiecznych SARPI w Dąbrowie Górniczej i EKOTOP w Rzeszowie. Każda z tych spalarni stosuje odmienny sposób oczyszczania spalin. Stosunkowo najprostszy układ występuje w Zakładzie Unieszkodliwiania Stałych Odpadów Komunalnych (ZUSOK) w Warszawie - największej spalarni odpadów w Polsce [1]. Proces oczyszczania spalin składa się z trzech etapów (rys. 1):

- dozowania amoniaku do komory spalań w celu niekatalitycznej redukcji tlenków azotu,

- absorpcji gazów kwaśnych w fluidalnym złożu wapna hydratyzowanego połączonej z sekcją filtrów workowych,
- adsorpcji metali ciężkich, dioksyn i furanów w złożu specjalnego adsorbentu węglowego, tzw. koksu aktywnego.



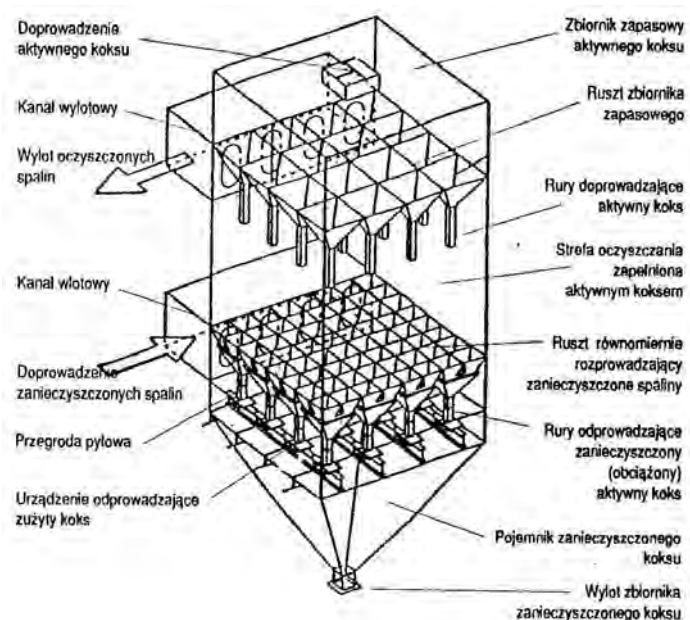
Rys. 1. Schemat działania spalarni odpadów ZUSOK w Warszawie

Fig. 1. ZUSOK waste incineration plant in Warsaw

Zastosowanie takiego układu oczyszczania pozwala na utrzymanie stężenia szkodliwych substancji znacznie poniżej obowiązujących norm. Przykładowo stężenie rtęci w spalinach wynosi  $0,002 \text{ mg/m}^3$  przy dopuszczalnym stężeniu  $0,05 \text{ mg/m}^3$ , zaś dioksyn i furanów  $< 0,009 \text{ ng/m}^3$  (norma  $0,1 \text{ ng/m}^3$ ). Należy podkreślić, że dotrzymanie tak wysokich standardów jest możliwe dzięki zastosowaniu technik adsorpcyjnych na końcowym etapie oczyszczania spalin. W ZUSOK jako adsorbenty stosowane są specjalnie spreparowane materiały węglowe, zwane kokсами aktywnymi, pracujące w przeciwnym kierunku w adsorberze typu WKV (rys. 2).

Koksy aktywne to adsorbenty otrzymywane, podobnie jak węgiel aktywny, poprzez karbonizację i aktywację substancji bogatych w pierwiastkowy węgiel. Odpowiednio dobrane parametry aktywacji pozwalają na uzyskanie materiału o dużej wytrzymałości mechanicznej, wysokiej temperaturze zapłonu i odpowiednich właściwościach sorpcyjnych i katalitycznych [3]. Właściwości te pozwalają na kompleksowe oczyszczanie spalin z szeregu zanieczyszczeń. Prekursorem technologii oczyszczania spalin z zastosowaniem kokсів aktywnych jest niemiecka technologia Bergbau Forschung, stosowana na skalę przemysłową w elektrowni w Arzbergu [4, 5]. Metodą tą usuwano przede wszystkim tlenki siarki i azotu, osiągając sku-

teczności odsiarczania i denitryfikacji odpowiednio powyżej 95 oraz 60%. Równocześnie usuwane były inne zanieczyszczenia, takie jak: WWA, dioksyny, furany, metale ciężkie itp. Podobne instalacje pracują w Japonii, m.in. w elektrowni w Jokohamie [6].



Rys. 2. Zasada działania adsorbentu WKV [2]

Fig. 2. WKV adsorber [2]

W Polsce koks aktywny AKP oprócz instalacji ZUSOK są stosowane także w spalarniach odpadów EKOTOP w Rzeszowie oraz SARPI w Dąbrowie Górniczej. Poważnym problemem jest zagospodarowanie zużytego koks aktywnego. Stanowi on odpad zawierający szereg niebezpiecznych zanieczyszczeń. Aktualnie odpad ten jest utylizowany poprzez współspalanie z innymi odpadami w macierzystej spalarni odpadów. Z uwagi na wysoką cenę adsorbentu (500÷1000 euro/t) celowe wydaje się poddanie zużytego koks aktywnego procesowi regeneracji i powtórne zawrócenie do procesu czyszczenia spalin. Najbardziej odpowiednią metodą wydaje się być regeneracja termiczna. Większość zanieczyszczeń (głównie organicznych) obecnych na powierzchni zużytego adsorbentu ulega wówczas destrukcji termicznej. Odmiennie jest w przypadku zaadsorbowanych metali ciężkich. Są one bowiem silnie związane z powierzchnią adsorbentu. Dodatkowo, po desorpcji zachodzi konieczność ich usuwania z gazów podesorpcyjnych.

Jednym z najbardziej toksycznych metali obecnych w zużytym koksie aktywnym jest rtęć. Występuje ona na powierzchni węgla zarówno w postaci metalicznej, jak i lotnych związków, głównie  $HgCl_2$ . Proces desorpcji rtęci metalicznej z powierzchni koksów aktywnych był przedstawiony we wcześniejszych

pracach [7, 8]. Wykazano w nich, że skuteczne usuwanie rtęci metalicznej z koksu aktywnego jest możliwe w temperaturze 400°C. W niniejszym opracowaniu zaprezentowano wyniki badań desorpcji termicznej chlorku rtęci(II) z powierzchni zużytego koksu aktywnego AKPS-5.

## 1. Metodyka badań

### 1.1. Badany materiał węglowy

W pracy badano koks aktywny AKPS-5 (rys. 3) produkowany przez Zakłady Produkcji Węgla Aktywnych „Gryfskand” w Hajnówce. Jest to modyfikacja klasycznego koksu aktywnego AKP-5 opracowanego na potrzeby oczyszczania gazów spalinowych metodą Bergbau Forschung [9, 10]. Koks AKPS-5 jest stosowany m.in. w spalarni odpadów komunalnych ZUSOK w Warszawie. Koksy aktywne typu AKP są otrzymywane z pyłu węgla kamiennego odpowiedniego typu oraz wodnego roztworu lepiszcza skrobiowego. Po uformowaniu granulat suszy się w temperaturze 350°C, poddaje karbonizacji w temperaturze 900°C i aktywacji parą wodną w temperaturze 800°C. Ponieważ powierzchnia właściwa kokсів aktywnych nie przekracza 500 m<sup>2</sup>/g, nie są one klasycznymi węglami aktywnymi i nazywa się je semikoksami, karbonizatami albo po prostu sorbentami węglowymi. Podstawowe właściwości badanego koksu aktywnego AKPS-5 przedstawiono w tabeli 1.



Rys. 3. Granule koksu aktywnego AKPS-5

Fig. 3. Granules of AKPS-5 active coke

W trakcie użytkowania w spalarni odpadów koks aktywny ulega stopniowemu nasyceniu parami rtęci metalicznej i jej związków (głównie lotnym HgCl<sub>2</sub>). Badania zużytego koksu aktywnego w spalarni odpadów ZUSOK wykazały, że sumaryczna zawartość rtęci w koksie aktywnym usuwanym z instalacji adsorpcyjnej wynosi 0,3÷0,35 mg Hg/kg koksu [8]. Należy podkreślić, że są to wyniki analizy

jednej partii zużytego adsorbentu. Należy sądzić, że stężenie to jest zmienne i w dużym stopniu uzależnione od rodzaju spalanych odpadów. Z tego powodu do badań użyto próbek koksu aktywnego o dziesięciokrotnie wyższej zawartości rtęci. Rtęć na powierzchnię koksu aktywnego наносzono w formie  $\text{HgCl}_2$ .

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne koksu aktywnego AKPS-5 [11, 12]

Table 1. Physical and chemical properties of AKPS-5 active coke [11, 12]

Średnica ziaren	4,52 mm
Gęstość nasypowa	575 kg/m <sup>3</sup>
Ścieralność	0,1%
Wilgotność	2,1%
Nasiąkliwość wodna	0,384 cm <sup>3</sup> /g
Wytrzymałość mechaniczna	99,9%
Temperatura zapłonu	469°C
Powierzchnia właściwa (BET, N <sub>2</sub> )	342 m <sup>2</sup> /g
Zawartość rtęci	< 5 µg Hg/kg AC

Do badań regeneracji przygotowano jednorodną próbkę koksu aktywnego o dużym stężeniu chlorku rtęci(II). Próbkę koksu aktywnego (200 g) suszono do stałej masy w temperaturze 110°C i zalewano wodnym roztworem chlorku rtęci(II) o stężeniu 10 mg/dm<sup>3</sup>. Ilość roztworu była tak dobrana na podstawie nasiąkliwości wodnej (0,384 cm<sup>3</sup>/g). W celu równomiernego nasycenia koksu używano nieznacznie większej ilości roztworu, niż to wynikało z szacunkowych obliczeń. Po upływie 1 h wilgotny materiał węglowy odsączono na bibule filtracyjnej i pozostawiono na powietrzu w celu wysuszenia. Następnie oznaczono sumaryczną zawartość rtęci w otrzymanej próbce materiału węglowego.

## 1.2. Analiza rtęci w próbkach koksu aktywnego

Zawartość rtęci w koksie aktywnym oznaczono za pomocą analizatora MA 2 firmy Nippon Instrument Corporation [13]. Analiza próbek stałych polegała na termicznym rozkładzie i spalaniu rozdrobnionej próbki analitycznej w temperaturze 600°C. Spalanie prowadzono na porcelanowych łódeczkach w obecności dwóch zasypek: M - mieszaninie stałych Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i Ca(OH)<sub>2</sub> pochłaniających kwaśne produkty rozkładu oraz B (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) - adsorbującej powstające podczas rozkładu lotne substancje organiczne. Gazy po rozkładzie próbki kierowano do katalizatora miedziowego konwertującego wszystkie formy rtęci do rtęci metalicznej, którą następnie zagęszczano na złotym amalgamatorze (gold-trapie). Po rozkładzie próbki termicznie desorbowano rtęć z amalgamatora i oznaczano sumaryczną zawartość rtęci metodą CVAAS (atomowa spektroskopia absorpcyjna przy zastosowaniu techniki zimnych par rtęci przy długości fali 253,7 nm). Stosowany analizator MA-2 i metodyka oznaczeń pozwala uzyskać detekcję rtęci na poziomie 0,02 ng

oraz dużą powtarzalność analiz. W praktyce do analizy pobierano próbki koksu aktywnego o masie 25 mg, rozdrobnionego do uziarnienia poniżej 0,1 mm. Średnie stężenie rtęci w wyjściowym koksie aktywnym wynosiło  $C_{os} = 2,98 \pm 0,10$  mg Hg na 1 kg koksu aktywnego (pięć oznaczeń). Materiał ten wykorzystano do badań regeneracji termicznej koksu aktywnego.

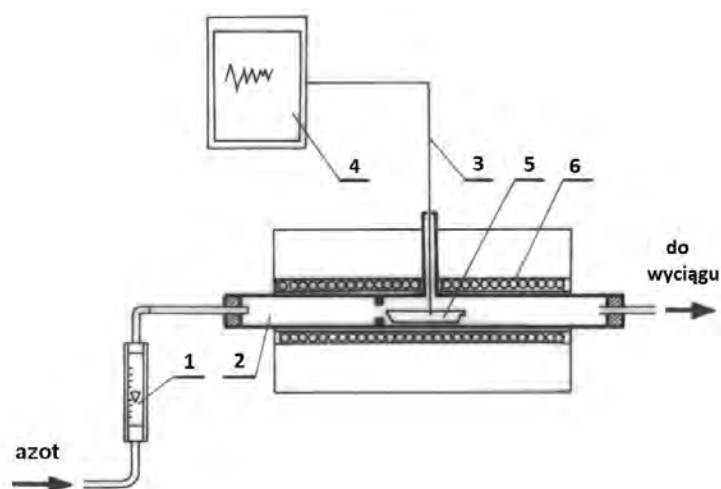
### 1.3. Metodyka badań desorpcji

Badania desorpcji związków rtęci ze zużytego koksu aktywnego prowadzono w instalacji laboratoryjnej przedstawionej na rysunku 4. Jej budowa i zasada działania była oparta o instalację opisaną w polskiej normie PN-C-06306 - *Karbonizaty węglowe. Oznaczanie temperatury zapłonu* [12]. Zasadniczym elementem instalacji był poziomy, kwarcowy reaktor o średnicy 0,02 m i długości 0,3 m, ogrzewany prądem elektrycznym. Do desorbera wsuwano porcelanową łódeczkę do spalań, w której umieszczano próbkę regenerowanego koksu aktywnego. Temperaturę procesu kontrolowano za pomocą termopary platynowej. Przez desorber przepływał gaz inertny - azot, którego natężenie przepływu regulowano na pomocą rotametry. Gazy po desorpcji kierowano do zewnętrznego adsorbera zabezpieczającego, wypełnionego węglem aktywnym. Pochłaniał on całkowicie pary rtęci i jej związki opuszczające aparat i zapobiegał zanieczyszczeniu atmosfery w laboratorium.

Do badań każdorazowo pobierano 4 g wysyconego solami rtęci koksu aktywnego i umieszczano w kwarcowym desorberze. Po uszczelnieniu układu przez reaktor przepuszczano azot z założonym natężeniem przepływu i nagrzewano koks aktywny do założonej temperatury. Sumaryczny czas desorpcji wynosił każdorazowo 2 godziny. W trakcie pomiaru okresowo pobierano próbkę kilku granul regenerowanego koksu aktywnego. Poboru próbek każdorazowo dokonywano w 15, 30, 45, 60, 90 i 120 minucie od momentu rozpoczęcia pomiaru. Pobrane próbki umieszczano w woreczkach strunowych i analizowano na zawartość rtęci po zakończeniu pomiaru desorpcji. Metodyka oznaczeń była analogiczna jak podczas oznaczania stężenia początkowego rtęci w wyjściowej próbce koksu aktywnego. Pobrane granulę rozdrabniano w moździerz agatowym do uziarnienia poniżej 0,1 mm. Z rozdrobnionego materiału pobierano około 25 mg próbki i oznaczano zawartość rtęci przy użyciu analizatora MA-2 firmy Nippon Instrument Corporation metodą adsorpcji zimnych par przy długości fali 257 nm. Stężenie rtęci w próbkach stałych przeliczano na bezwymiarowy stopień desorpcji  $\beta$ , obrazujący skuteczność regeneracji koksu aktywnego:

$$\beta = 1 - \frac{C_s}{C_{os}}$$

gdzie:  $\beta$  - stopień regeneracji koksu aktywnego,  $C_s$  - stężenie rtęci w fazie stałej w trakcie desorpcji, mg/kg,  $C_{os}$  - początkowe stężenie rtęci w fazie stałej, wynoszące 2,98 mg/kg.



Rys. 4. Instalacja laboratoryjna do badań regeneracji koksu aktywnego: 1 - rotametr, 2 - desorber, 3 - termopara, 4 - regulator temperatury, 5 - lódeczka z koksem aktywnym, 6 - spirala grzewcza

Fig. 4. Installation for the studies of regeneration: 1 - rotameter, 2 - desorber, 3 - thermocouple, 4 - temperature controller, 5 - sample of active coke, 6 - heating coils

#### 1.4. Zakres wykonanych badań

Stosując przedstawioną metodykę badawczą, wykonano dwie serie pomiarów. Były to:

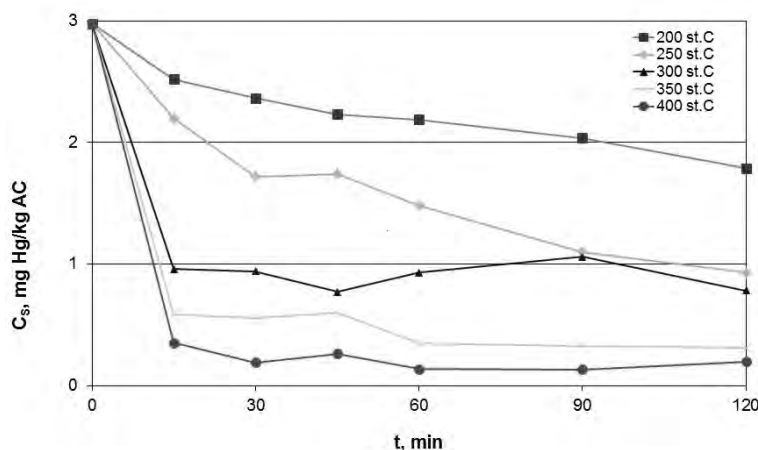
- badania wpływu temperatury na przebieg procesu usuwania chlorku rtęci(II) w zakresie temperatur 200÷400°C ze skokiem 50°C przy stałym przepływie gazu inertnego 10 dm<sup>3</sup>/h,
- badania wpływu natężenia przepływu azotu na przebieg desorpcji. Wykonano pomiary przy przepływie 5, 10, 20 i dm<sup>3</sup>/h w stałej temperaturze 250°C.

W każdym pomiarze okresowo oznaczano zawartości rtęci w fazie stałej. Każdorazowo wykonywano 2-3 powtórzenia oznaczeń analitycznych. Po odpowiednich przeliczeniach otrzymywano kinetyczne zależności stopnia desorpcji chlorku rtęci od czasu  $\beta(t)$ . Zależności te posłużyły do opisu procesu regeneracji i ustalenia optymalnych parametrów regeneracji.

## 2. Omówienie otrzymanych wyników

Wykonane badania wykazały, że temperatura ma wyraźny wpływ na przebieg procesu desorpcji rtęci. Stężenie rtęci w koksie aktywnym maleje ze wzrostem temperatury szczególnie przy krótszych czasach desorpcji (rys. 5). Największy spadek stężenia rtęci obserwuje się w zakresie temperatur 300÷400°C w początkowym okresie desorpcji (poniżej 30 min). Dalsze wydłużanie czasu procesu tylko nieznacznie obniża stężenie rtęci w fazie stałej. Należy zatem sądzić, że w wyższej temperaturze równowaga desorpcji ustala się już w pierwszych

minutach procesu. Odmienny przebieg ma regeneracja sorbentu w temperaturze 200 i 250°C. Stężenie rtęci w złożu koksu aktywnego systematycznie maleje przez cały okres pomiaru, nie osiągając stabilizacji nawet po upływie 120 min.



Rys. 5. Zależności zmian stężenia rtęci w koksie aktywnym AKPS-5 od czasu desorpcji otrzymane w różnej temperaturze. Przepływ gazu inertnego 10 dm<sup>3</sup>/h

Fig. 5. Changes of the concentration of mercury in the active coke obtained at different temperatures of desorption. Inert gas flow rate of 10 dm<sup>3</sup>/h

Otrzymane zależności posłużyły do opisu kinetyki procesu regeneracji termicznej. Interpretacji danych kinetycznych dokonano metodą całkową [14]. Procedura obliczeniowa polegała na założeniu rzędowości procesu i przyjęciu odpowiedniego równania kinetycznego w formie całkowitej:  $k \cdot t = \phi(C_s)$ . Obliczenia wykonano dla modeli procesu odpowiadających kinetyce 0, 1/2, 1 i 2 rzędu. Odpowiednie równania kinetyczne zestawiono w tabeli 2, a otrzymane wyniki w tabeli 3.

Tabela 2. Postać różniczkowa i całkowita równań kinetycznych o różnej rzędowości [14]

Table 2. Differential and integral form of kinetic equations with different order of reaction [14]

Rząd procesu	Równanie kinetyczne	
	postać różniczkowa $r = f(C_s)$	postać całkowita $k \cdot t = \phi(C_s)$
0	$r = -\frac{dC_s}{dt} = C_{os}$	$k \cdot t = C_{os} - C_s$
$\frac{1}{2}$	$r = -\frac{dC_s}{dt} = k \cdot C_s^{0,5}$	$k \cdot t = 2(C_s^{0,5} - C_{os}^{0,5})$
1	$r = -\frac{dC_s}{dt} = k \cdot C_s$	$k \cdot t = -\ln \frac{C_s}{C_{os}}$
2	$r = -\frac{dC_s}{dt} = k \cdot C_s^2$	$k \cdot t = \frac{1}{C_s} - \frac{1}{C_{os}}$

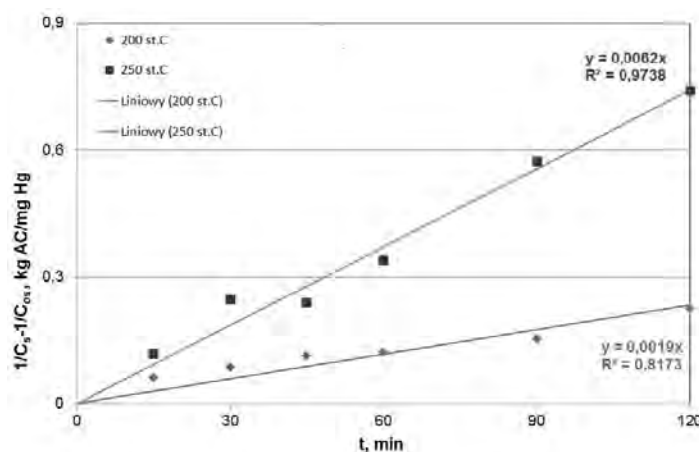


Tabela 3. Interpretacja kinetyczna wyników, wyznaczone wartości stałych szybkości procesu

Table 3. Interpretation of kinetic results. Rate constants of the process

Temperatura	Wartość stałej szybkości k			
	Model 0 rzędu $\text{mg Hg} \cdot (\text{kg AC} \cdot \text{min})^{-1}$	Model 1/2 rzędu $(\text{mg Hg})^{0,5} \cdot (\text{kg AC})^{-0,5} \cdot \text{min}^{-1}$	Model I rzędu $\text{min}^{-1}$	Model II rzędu $\text{kg AC} \cdot (\text{mg Hg} \cdot \text{min})^{-1}$
200°C	0,0114 $R^2 = 0,20$	0,0073 $R^2 = 0,43$	0,0047 $R^2 = 0,60$	0,0019 $R^2 = 0,82$
250°C	0,0209 $R^2 = 0,09$	0,0149 $R^2 = 0,56$	0,0108 $R^2 = 0,82$	0,0062 $R^2 = 0,97$
300°C	0,0257 $R^2 = 0,00$	0,0193 $R^2 = 0,00$	0,0149 $R^2 = 0,00$	0,0099 $R^2 = 0,00$
350°C	0,0319 $R^2 = 0,00$	0,0273 $R^2 = 0,00$	0,0255 $R^2 = 0,00$	0,0296 $R^2 = 0,15$
400°C	0,0344 $R^2 = 0,00$	0,0320 $R^2 = 0,00$	0,0347 $R^2 = 0,00$	0,0679 $R^2 = 0,00$

Analizując uzyskane wyniki, stwierdzono, że najlepsze dopasowanie do linii prostej, przechodzącej przez początek układu współrzędnych, uzyskano dla 2-rzędowego modelu procesu w temperaturze 200 i 250°C (rys. 6). Świadczą o tym zarówno przebieg linii regresji, jak i współczynnik korelacji  $R^2$  zbliżony do jedności. Niestety, trudno jest stwierdzić, czy model ten może być stosowany do opisu przebiegu procesu w wyższej temperaturze. Szybkość procesu jest wówczas bardzo duża i dane nie pozwalają na ich interpretację kinetyczną. Zasadnicza zmiana stężenia rtęci w fazie stałej przebiega bowiem w początkowych 15 minutach procesu.

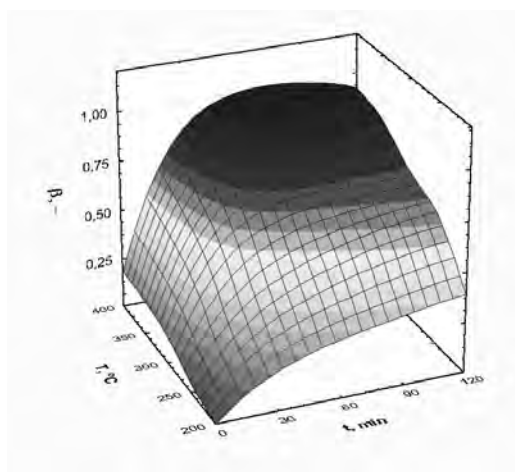
Rys. 6. Zależności  $\phi(C_s) = k \cdot t$  otrzymane dla modelu 2 rzędu w temperaturze 200 i 250°CFig. 6. Dependencies  $\phi(C_s) = k \cdot t$  obtained for the model of second order reaction at 200 and 250°C

W podsumowaniu można stwierdzić, że desorpcję  $\text{HgCl}_2$  ze złoża koksu aktywnego można opisać równaniem kinetycznym II rzędu:

$$r = -\frac{dC_s}{dt} = k \cdot C_s^2$$

Stała szybkości reakcji  $k$  wynosi  $0,0019 \text{ kg AC} \cdot (\text{mg Hg} \cdot \text{min})^{-1}$  w temperaturze  $200^\circ\text{C}$  oraz  $k = 0,0062 \text{ kg AC} \cdot (\text{mg Hg} \cdot \text{min})^{-1}$  w  $250^\circ\text{C}$ . Z uwagi na określenie stałej szybkości desorpcji jedynie w dwóch temperaturach nie wyznaczono energii aktywacji procesu z równania Arrheniusa  $k = k_0 \exp(-E/RT)$ .

Do analizy wpływu temperatury na przebieg desorpcji lepiej nadaje się bezwymiarowy stopień regeneracji  $\beta$ . Pozwala bowiem na uniezależnienie się od początkowej zawartości rtęci w badanych próbkach i umożliwia porównanie sorbentów o różnym stopniu wysycenia. Wpływ poszczególnych parametrów na przebieg regeneracji dobrze obrazuje trójwymiarowa zależność  $\beta(t,T)$  (rys. 7). Do sporządzania wykresu użyto programu STATISTICA [15], stosując opcję ogólnych modeli liniowych (GLM).



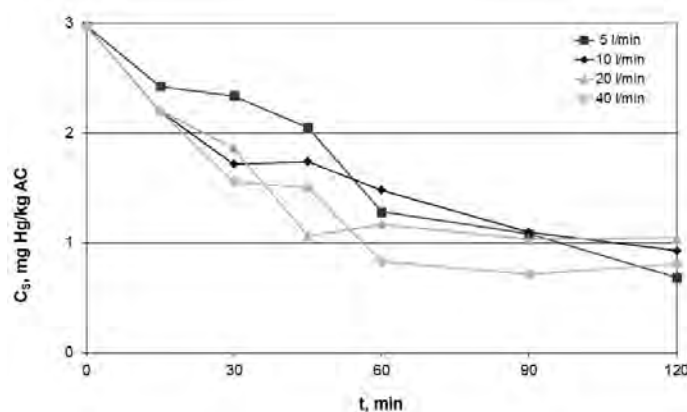
Rys. 7. Zależność stopnia regeneracji koksu aktywnego AKP-5/A od czasu i temperatury procesu  $\beta(t,T)$ . Przepływ gazu inertnego  $10 \text{ dm}^3/\text{h}$

Fig. 7. Dependence of the desorption degree on time and temperature  $\beta(t,T)$ . Inert gas flow rate of  $10 \text{ dm}^3/\text{h}$

Można zaobserwować, że stopień regeneracji wzrasta wraz ze wzrostem czasu desorpcji w całym zakresie przebadanej temperatury. Najszybszy wzrost obserwuje się w pierwszych 15 minutach pomiaru. Dla temperatur powyżej  $300^\circ\text{C}$  stopień regeneracji stabilizuje się po upływie 15 minut i wynosi  $0,6 \div 0,7$  w  $300^\circ\text{C}$  oraz  $0,9$  w temperaturze  $400^\circ\text{C}$ . Taki przebieg należy tłumaczyć temperaturą wrzenia sublimatu  $\text{HgCl}_2$  ( $302^\circ\text{C}$ ). Sublimat jest związany z powierzchnią sorbentu stosunkowo słabymi wiązaniami cząsteczkowymi, wobec czego łatwo ulega desorpcji. W temperaturach wyższych niż  $300^\circ\text{C}$  zachodzi odparowanie  $\text{HgCl}_2$ , co powoduje

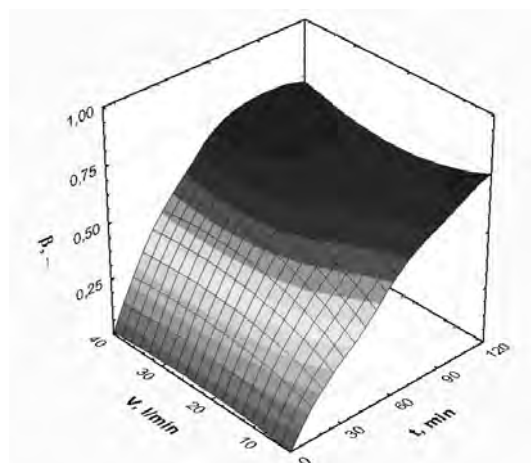
szybki spadek stężenia rtęci w próbkach. Natomiast przy niskich temperaturach, tj. 200 i 250°C, desorpcja jest efektem stopniowej sublimacji i zachodzi znacznie wolniej.

Badania regeneracji zużytego koksu aktywnego przy różnych natężeniach przepływu gazu inertnego wykazały, że parametr ten nieznacznie wpływa na osiągnięte stopnie regeneracji (rys. 8 i 9). Obserwuje się jedynie nieznaczny wzrost stopnia regeneracji z wydłużeniem czasu desorpcji. Wnioski te potwierdza analiza przebiegu trójwymiarowych zależności  $\beta(t,V)$ , otrzymanej za pomocą programu STATISTICA z wykorzystaniem wszystkich punktów pomiarowych.



Rys. 8. Zmiana stężenia rtęci w próbkach koksu aktywnego w trakcie regeneracji termicznej przy różnym przepływie azotu. Temperatura regeneracji 250°C

Fig. 8. Changing the concentration of mercury in active coke during thermal regeneration at different nitrogen flow. Regeneration temperature of 250°C



Rys. 9. Zależność stopnia regeneracji koksu aktywnego AKP-5/A od temperatury i przepływu azotu  $\beta(t,V)$ . Temperatura regeneracji 250°C

Fig. 9. Dependence of the desorption degree on time and nitrogen flow rate  $\beta(t, V)$ . Regeneration temperature of 250°C

### 3. Ustalenie optymalnych parametrów regeneracji koks u aktywnego

Na podstawie uzyskanych wyników można określić parametry usuwania chlorku rtęci z powierzchni koks u aktywnego AKP. Temperatura 350°C jest optymalną temperaturą regeneracji koks u aktywnego zawierającego HgCl<sub>2</sub>. Osiąga się wówczas 80% usunięcie rtęci ze zużytego koks u już po upływie 15 minut. Wydłużanie czasu regeneracji nie wpływa znacząco na spadek stężenia rtęci w fazie stałej. Również zastosowanie wyższej temperatury jedynie nieznacznie podnosi stopień regeneracji. Natężenie przepływu gazu inertnego nie ma zasadniczego wpływu na szybkość regeneracji w przebadanym zakresie przepływu. Do skutecznego usunięcia HgCl<sub>2</sub> z koks u aktywnego wystarcza minimalny przepływ gazu inertnego, zapewniający wynoszenie produktów desorpcji z desorbera.

Zużyty koks aktywny może zawierać rtęć zarówno w postaci elementarnej Hg<sup>0</sup>, jak i w formie utlenionej Hg(II) [16]. We wcześniejszych pracach [7] wykonano badania wpływu temperatury i przepływu gazu inertnego na przebieg regeneracji koks u aktywnego typu AKP wysyconego parami rtęci metalicznej. Wykazano, że zmiana natężenia przepływu azotu nie ma zasadniczego wpływu na przebieg regeneracji. Stwierdzono, że proces desorpcji rtęci metalicznej najkorzystniej jest prowadzić w temperaturze 400°C. Należy zauważyć, że jest to wartość wyższa niż temperatura niezbędna do skutecznego usunięcia związków rtęci(II).

#### Podsumowanie

Wykazano, że termiczna regeneracja pozwala na skuteczne usunięcie chlorku rtęci(II) z powierzchni zużytego koks u aktywnego. Optymalną temperaturą regeneracji koks u aktywnego zawierającego HgCl<sub>2</sub> jest 350°C. W celu uzyskania dużego stężenia rtęci w gazach podesorpcyjnych regenerację należy prowadzić, stosując nieznaczny przepływ azotu. Uzyskane wyniki w powiązaniu z wynikami wcześniejszych badań desorpcji rtęci metalicznej wykazały, że 400°C jest optymalną temperaturą pozwalającą usunąć rtęć zarówno w formie elementarnej, jak i utlenionej. Możliwość regeneracji zużytego adsorbentu i jego ponowne użycie może znacząco obniżyć koszt oczyszczania spalin omawianą metodą.

#### Podziękowanie

*Pracę wykonano w ramach projektu badawczego 3\_2011\_IP19\_CoolGas finansowanego przez KIC InnoEnergy SE.*

#### Literatura

- [1] Sochan S., Edukacja ekologiczna społeczeństwa na przykładzie ZUSOK, Konferencja Termiczne Przekształcanie Odpadów Komunalnych - Technologie, Realizacja Inwestycji, Finansowanie, Warszawa 2009.

- [2] Witaliński G., Przeciwwądowy system adsorpcyjnego oczyszczania spalin i przemysłowych gazów odlotowych metodą WKV z wykorzystaniem reaktorów ze złożem koksu/węgla aktywnego, *Przegląd Komunalny* 1998, 3(78), 41-43.
- [3] Jastrząb K., Properties of activated cokes used for flue gas treatment in industrial waste incineration plants, *Fuel Processing Technology* 2012, 101, 16-22.
- [4] Knoblauch K., Richter E., Juntgen H., Application of active coke in processes of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> removal from flue gases, *Fuel* 1981, 60, 832-838.
- [5] Olson D., Tsuji K., Shiraishi I., The reduction of gas phase air toxics from combustion and incineration sources using the MET-Mitsui-BF activated coke process, *Fuel Processing Technology* 2000, 65-66, 393-405.
- [6] Miyagawa S., Miya M., Regenerative activated coke technology (ReACT), 7th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperatures, June 2008, Shoal Bay, Australia 2008.
- [7] Jastrząb K., Badania regeneracji termicznej adsorbentów węglowych przeznaczonych do usuwania rtęci z przemysłowych gazów spalinowych, [w:] *Rtęć w środowisku, identyfikacja zagrożeń dla zdrowia człowieka*, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2013, 229-234.
- [8] Świątkowski A., Biniak S., Trykowski G., Buczek B., Ziętek J., Badania nad stopniem zużycia koksu aktywnego stosowanego w końcowym etapie oczyszczania spalin w spalarni odpadów, *Przemysł Chemiczny* 2009, 88, 358-361.
- [9] Jastrząb K., Zin M., Porównanie właściwości koksów aktywnych stosowanych w przemysłowych instalacjach oczyszczania gazów spalinowych, *Inżyniera i Ochrona Środowiska* 2000, 3, 377-388.
- [10] Jastrząb K., Badania nad usuwaniem par rtęci metalicznej z gazów odlotowych na złożu koksu aktywnego AKP-5S, *Przemysł Chemiczny* 2011, 90, 1527-1530.
- [11] Norma PN-EN 12915-1:2009, Produkty do uzdatniania wody przeznaczonej do spożycia. Granulowany węgiel aktywny.
- [12] Polska Norma PN-C-06306 - Karbonizaty węglowe. Oznaczanie temperatury zapłonu
- [13] Instrukcja obsługi analizatora rtęci MA-2000 firmy Nippon Instruments Corporation, Wydawnictwo TESTCHEM, Pszów 2006.
- [14] Szarawara J., Skrzypek J., Podstawy inżynierii reaktorów chemicznych, WNT, Warszawa 1980.
- [15] Instrukcja programu STATISTICA 6.0 firmy Stat Soft, Inc. 1984-2001.
- [16] Hławiczka S., *Rtęć w środowisku atmosferycznym*, Wydawnictwo Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze 2007.

### **The Study of Thermal Desorption of Mercury Compounds from Spent Active Cokes Used for Exhaust Gas Treatment in Waste Incineration Plants**

This paper presents the results of thermal regeneration of spent activated coke used gas cleaning in waste incineration plants. The study involved a Polish active coke AKP-5 saturated with mercuric chloride. The influence of the time of desorption, the temperature and flow rate of inert gas to the degree of regeneration of the active coke have been tested. Description of kinetic desorption has been attempted. It has been shown that the thermal regeneration allows total removal of mercury from a carbon material. Optimal conditions for regeneration have been established. The regenerated adsorbent can be re-used for flue gas cleaning.

**Keywords:** active coke, treatment of combustion gases, mercury removal, regeneration of carbon adsorbents