

**Sławomir STELMACH\*, Krzysztof JASTRZĄB\*\***

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, ul. Zamkowa 1, 41-803 Zabrze

\*e-mail: sstelmach@ichpw.zabrze.pl

\*\*e-mail: kjastrzab@ichpw.zabrze.pl

## Porównanie właściwości komercyjnych koksów aktywnych

Przedstawiono wyniki badań właściwości pięciu komercyjnych koksów aktywnych dostępnych aktualnie na rynku światowym, przeznaczonych do oczyszczania gazów spalinowych. Jako materiał odniesienia posłużył krajowy koks aktywny AKP-5 produkcji Gryfskand, używany m.in. w technologii Bergbau Forschung. Oznaczono podstawowe właściwości fizykochemiczne badanych materiałów, w tym również scharakteryzowano ich strukturę porowatą. Przetestowano właściwości adsorpcyjne koksów aktywnych w stosunku do SO<sub>2</sub> i Hg oraz ich zdolność do katalitycznej redukcji NO. Opracowano metodykę kompleksowej oceny właściwości koksów aktywnych i sporządzono ranking przydatności tych adsorbentów do oczyszczania spalin.

**Słowa kluczowe:** koksy aktywne, adsorpcja, katalityczna redukcja

### Wstęp

Wraz ze spalinami odprowadzanymi do atmosfery z elektrowni, elektrociepłowni i spalarni odpadów do środowiska naturalnego trafia wiele niebezpiecznych substancji. Są to tlenki siarki i azotu, pyły, HCl, HF, WWA, dioksyne, furany, PCB, metale ciężkie i wiele innych. Dodatkowo, niektóre z metali (np. rtęć) są emitowane zarówno w formie par wolnego metalu, jak i lotnych związków. Usunięcie wszystkich wymienionych zanieczyszczeń w jednym procesie jest niemożliwe. Dlatego zazwyczaj stosowane są układy kilku szeregowych aparatów/instalacji, w których sekwencyjnie usuwane są ze spalin poszczególne zanieczyszczenia. Interesującym rozwiązaniem pozwalającym usunąć większość zanieczyszczeń w jednym urządzeniu/operacji jest technologia adsorpcyjna wykorzystująca koksy aktywne. Są to granulowane, łagodnie aktywowane karbonizaty, charakteryzujące się niewielką powierzchnią właściwą (150÷300 m<sup>2</sup>/g), dużą wytrzymałością mechaniczną i wysoką temperaturą zapłonu [1, 2]. Dzięki wysokiej wytrzymałości mechanicznej oraz niedużej powierzchni właściwej koksy aktywne po ich użyciu w procesie oczyszczania spalin mogą być wielokrotnie regenerowane [3, 4]. Za pierwszą przemysłową metodę oczyszczania spalin wykorzystującą koks aktywny można uznać niemiecką technologię Bergbau Forschung (BF) [5, 6]. Według tej technologii pracowała przez wiele lat instalacja w niemieckiej elektrowni w Arzbergu, oczyszczająca ponad 1 mln m<sup>3</sup>/h spalin [7]. Jest to metoda sucha, w której usuwa się większość zanieczyszczeń zawartych w spalinach. Ditle-

nek siarki, chlorowodór, fluorowodór, metale ciężkie i substancje organiczne są adsorbowane na powierzchni koksu aktywnego. Dytlenek siarki ulega ponadto katalitycznej konwersji do kwasu siarkowego. Do odsiarczonych gazów dodawany jest amoniak w celu przeprowadzenia katalitycznej redukcji tlenków azotu do elementarnego azotu. Zużyty koks aktywny regenerowany jest w osobnym procesie. Podobną zasadę stosuje się w japońskiej technologii MET-Mitsui-BF, która jest ulepszonym wariantem technologii BF [8]. Obecnie technologia ta oferowana jest w Japonii przez firmę J-POWER EnTech Inc. pod nazwą ReACT [9, 10]. W lipcu 2009 r. uruchomiono według tej technologii instalację Isogo Power Plant w Yokohamie/Japonia, oczyszczającą 1,8 mln Nm<sup>3</sup>/h spalin. Również w tym przypadku ze spalin usuwane są SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, metale ciężkie, dioksyny i inne zanieczyszczenia.

Na świecie funkcjonuje obecnie jedynie kilku producentów kokсів aktywnych. Są to przede wszystkim CarboTech Aktivkohlen GmbH w Essen/Niemcy [<http://www.carbotech.de>], Mitsui Mining Company w Kitakyushu/Japonia (od kwietnia 2009 przemianowana na Nippon Coke & Engineering Company) [<http://www.ncoke.com>], NOROMO Shanghai Hongzhan Environmental Protection Technology Co., Ltd/Chiny [<http://www.activatedcarbon-tech.com>], Shanxi Yuehui Trading Co., Ltd/Chiny [<http://shanxiyuehui.cn>], a także polski producent - firma Gryfskand z zakładem produkcyjnym koksu aktywnego w Hajnówce/Polska [<http://gryfskand.pl>]. Wszyscy ci producenci wytwarzają koksy aktywne głównie pod potrzeby instalacji pracujących według technologii BF i jej pochodnych.

Koksy aktywne powinny charakteryzować się odpowiednimi dla ich zastosowania właściwościami fizykochemicznymi. Do podstawowych właściwości należy zaliczyć dużą pojemność adsorpcyjną (SO<sub>2</sub>, Hg, WWA, dioksyny) i odpowiednie właściwości katalityczne (redukcja NO<sub>x</sub>). Ponadto powinny one posiadać dużą wytrzymałość mechaniczną i wysoką temperaturę zapłonu. Nie mniej ważną rolę odgrywa odpowiednio duże, jednorodne uziarnienie (opory przepływu gazów), jak również - ze względu na skalę zastosowania - możliwie niska cena. W przemysłowej praktyce laboratoryjnej brak jest zunifikowanych metod określających właściwości kokсів aktywnych. Utrudnia to znacząco ich porównanie i odpowiednią aplikację w warunkach przemysłowych. Szczególnie duże rozbieżności obserwuje się podczas oceny właściwości sorpcyjnych i katalitycznych tych adsorbentów.

Celem niniejszej pracy było wykonanie badań właściwości fizykochemicznych, sorpcyjnych i katalitycznych dostępnych aktualnie na rynku światowym komercyjnych kokсів aktywnych. Uzyskane wyniki posłużyły do sporządzenia rankingu przydatności poszczególnych kokсів aktywnych do oczyszczania gazów spalinowych.

## 1. Badane koksy aktywne

W pracy przebadano i porównano właściwości pięciu komercyjnych kokсів aktywnych przeznaczonych do oczyszczania gazów spalinowych. Jako materiał odniesienia posłużył koks aktywny AKP-5 [11, 12] produkowany przez firmę

Gryfskand w zakładzie w Hajnówce (Polska). Jeden koks aktywny pochodził z wytwórni w Niemczech, a pozostałe trzy były pochodzenia chińskiego. Obecnie nie ma innych znaczących producentów granulowanych koksów aktywnych przeznaczonych do oczyszczania gazów spalinowych. Oferowane przez innych dostawców produkty to najczęściej odsprzedawane koksy aktywne ww. producentów bądź otrzymywane w ich wytwórniach na zamówienie.

Koks aktywny AKP-5 wykorzystany w prowadzonych badaniach jako materiał odniesienia został opracowany specjalnie pod potrzeby instalacji oczyszczania spalin w elektrowni w Arzbergu/Niemcy, pracującej według technologii Bergbau Forschung. Jest to granulowany materiał w formie cylindrów o średnicy 5 mm i długości 4÷6 mm. Do jego produkcji używany jest pył węgla kamiennego odpowiedniego gatunku oraz wodny roztwór lepiszcza skrobiowego. Uformowany granulak, po wysuszeniu w temperaturze ~350°C, jest karbonizowany w temperaturze ~900°C, a następnie aktywowany parą wodną w temperaturze ~800°C. Pozostałe badane próbki koksów charakteryzowały się zbliżonym do koksu AKP-5 wyglądem. Autorem badań nie były znane szczegóły dotyczące sposobu ich wytworzenia, ale można domniemywać, że sposób ten nie odbiegał zasadniczo od opisanego wyżej.

## 2. Metodyka badań

Badania właściwości koksów aktywnych można podzielić na dwie grupy: badanie właściwości fizykochemicznych oraz badanie właściwości sorpcyjnych i katalitycznych. Określenie właściwości fizykochemicznych próbek koksów aktywnych oparto na obowiązujących polskich i międzynarodowych normach badań adsorbentów i materiałów węglowych. Oznaczono następujące parametry:

- *średni wymiar granul koksu* wg PN-90/C-97555/1 [13], wykonany śrubą mikrometryczną;
- *gęstość nasypową w stanie zagęszczonym* wg ISO 12915 [14], PN-90/C-97554 [15];
- *zawartość wilgoci* wg PN-90/C-97555/9 [13] poprzez suszenie próbki o masie 2 g do stałej masy;
- *zawartość popiołu* wg PN-90/C-97555/8 [13] poprzez spalenie wysuszonej, rozdrobnionej próbki o masie 0,2 g w temperaturze 815°C;
- *wytrzymałość mechaniczną metodą kulową* wg PN-90/C-97554 [15]. Polega ona na bębnowaniu 30 g koksu w stalowym bębnie z kulami stalowymi (15 min, 50 rpm);
- *ścieralność* wg PN-90/C-97554 [15] poprzez wytrząsanie 100 g koksu (150 rpm, 15 min) na sicie 1 mm;
- *temperaturę zapłonu* wg PN-C-06306: 2002 [16] poprzez ogrzewanie 1,5 g koksu (10°C/min) w strumieniu tlenu (24 dm<sup>3</sup>/h);
- *powierzchnię właściwą* za pomocą przyrządu 3Flex firmy Micromeritics Instrument Corp (USA), na podstawie analizy izoterm adsorpcji azotu w temperaturze 77 K.

Badania własności sorpcyjnych i katalitycznych prowadzono w układzie z nieruchomym zozem koksu aktywnego i przepływajaca fazą gazową. Szczegolowy opis instalacji laboratoryjnych można znaleźc we wcześniejszych pracach [17, 18]. W przyjętych parametrach procesowych eksperymentów starano się odadac jak najwiernej warunki przemyslowe. Badano nierozdrobniony koks aktywny, co pozwoliło na uwzględnienie wplywu zjawisk dyfuzyjnych na przebieg procesu. Badania prowadzono w temperaturze  $T = 120^{\circ}\text{C}$ , stosując liniową szybkosc przeplywu gazów przez adsorber  $u = 0,11$  m/s. Odpowiada to parametrom stosowanym w technologiach BF i Mitsui (ReACT) oraz w spalarniach odpadów.

### 2.1. Badania sorpcji $\text{SO}_2$

Próbkę badanego koksu aktywnego umieszczano w termostatowanym ( $120^{\circ}\text{C}$ ) reaktorze o srednicy  $0,036$  m i wysokości złoża  $0,3$  m. Przez adsorber przeplywala mieszanina gazów o objetosciowym natężeniu przeplywu  $0,42$   $\text{Nm}^3/\text{h}$  i składzie:  $72,7\%$   $\text{N}_2$ ,  $6\%$   $\text{O}_2$ ,  $11\%$   $\text{H}_2\text{O}$  i  $0,3\%$   $\text{SO}_2$ . W trakcie pomiaru wyznaczano krzywe przebiecia złoża  $x_s(t)$ , mierząc „on line” stężenie  $\text{SO}_2$  na wylocie z adsorbora za pomocą przeplywowego spektrofotometru IR typu URAS 10E (Hartmann&Braun/Niemcy). Następnie określano stopień sorpcji  $\text{SO}_2$   $\alpha_s$  oraz stężenie ditlenku siarki w złożu koksu aktywnego  $G_s$  ( $\text{g SO}_2/\text{kg AC}$ ):

$$\alpha_s(t) = 1 - \frac{x_s(t)}{x_{0s}} \quad \text{oraz} \quad G_s(t) = \frac{F_{0v} \cdot \rho_1 \cdot x_{01}}{m_c} \int_0^t \alpha_s(t) dt$$

gdzie:  $x_s(t)$  - doświadczalna krzywa przebiecia;  $\alpha_s(t)$  - zależnośc stopnia sorpcji  $\text{SO}_2$  od czasu;  $x_{01}$  - początkowy ulamek objetosciowy  $\text{SO}_2$ ;  $t$  - czas sorpcji;  $G_s$  - stężenie  $\text{SO}_2$  w złożu,  $F_{0v}$  - objetosciowe natężenie przeplywu gazów;  $\rho_1$  - gęstośc ditlenku siarki w warunkach normalnych;  $m_c$  - masa koksu aktywnego.

Ze wzgledow praktycznych czas sorpcji  $\text{SO}_2$  ograniczono do 3 godzin. Końcowe stężenie  $\text{SO}_2$  w fazie stałej ( $G_{s3h}$ ) posluzyo do oceny skuteczności odsiarczania.

### 2.2. Badania katalitycznej redukcji NO amoniakiem

Pomiary redukcji NO prowadzono w termostatowanym reaktorze ( $120^{\circ}\text{C}$ ) o srednicy wewnętrznej  $0,036$  m i wysokości  $0,3$  m. Przez złoże granulowanego koksu aktywnego przeplywala faza gazowa z liniową szybkością  $0,11$  m/s ( $\tau = 2,73$  s i  $F_{0v} = 0,42$   $\text{Nm}^3/\text{h}$ ). Złoże o dużej wysokości pozwoliło uzyskać wysoke stopnie redukcji NO. W badaniach stosowano mieszaninę gazów o składzie zbliżonym do przecietnego składu spalin:  $6\%$  obj.  $\text{O}_2$ ;  $11\%$  obj.  $\text{H}_2\text{O}$  oraz  $500$  ppm NO i  $500$  ppm  $\text{NH}_3$ . Jako gaz nośny stosowano azot. Stężenie NO i  $\text{NH}_3$  na wlocie i wylocie z reaktora mierzono „on line” za pomocą przeplywowych spektrofotometrów IR typu URAS 14 (Hartmann&Braun/Niemcy). W warunkach pomiaru stabilizacja stężenia NO na wylocie z reaktora nastepowala po uplywie  $0,5$  godziny. W praktyce pomiar prowadzono przez min. 2 godziny. Srednie stężenie tlenu azotu NO na wylocie z reaktora po osiągnięciu stanu stacjonarnego  $x_{\text{NO}}^*$  (wyznaczone

w przedziale czasowym 1÷2 h) pozwala określić stopień usunięcia tlenków azotu (stopień redukcji)  $\beta_{\text{NO}}$  w złożu koksu aktywnego o danej wysokości:

$$\beta_{\text{NO}} = 1 - \frac{x_{\text{NO}}^*}{x_{\text{ONO}}}$$

przy czym  $x_{\text{ONO}}$  oznacza stężenie tlenu azotu w spalinach wprowadzanych do reaktora.

### 2.3. Badania właściwości adsorpcyjnych w stosunku do rtęci metalicznej

Badania prowadzono w tym samym aparacie co wcześniejsze badania. Z uwagi na duże powinowactwo rtęci do powierzchni węgla zmniejszono wysokość złoża koksu aktywnego do 0,05 m ( $m_c \approx 35$  g). Złoże o większej wysokości całkowicie adsorbowało pary rtęci metalicznej przez bardzo długi okres ( $> 50$  h), co uniemożliwiało określenie zmian właściwości adsorpcyjnych. Pozostałe warunki oznaczeń były następujące:  $T = 120^\circ\text{C}$ ,  $u = 0,08$  m/s,  $F_{\text{ov}} = 0,3$  Nm<sup>3</sup>/h i  $\tau = 0,61$  s. Jako gaz modelowy stosowano powietrze nasycone parami rtęci metalicznej, otrzymywane przez kontrolowane odparowanie ciekłej rtęci. Stosowane stężenie par rtęci 200 ng Hg/Ndm<sup>3</sup> było wyższe od średniego stężenia rtęci w gazach spalinowych, lecz pozwoliło na wyznaczenie krzywych przebiecia  $c_m(t)$  o zróżnicowanym przebiegu i umożliwiało porównanie właściwości adsorpcyjnych w stosunku do par rtęci.

Stężenie rtęci w fazie gazowej na wlocie ( $c_{0m}$ ) i wylocie z adsorbera ( $c_m$ ) określano metodą „gold-trap”. Polega ona na zatężaniu rtęci na specjalnych próbnikach „gold-trap” (GT), wypełnionych substancją pochłaniającą rtęć. Analizy GT dokonywano za pomocą analizatora rtęci MA-2 firmy Nippon Instrument Corporation/Japonia. Analizator wykorzystuje zasadę absorpcji atomowej techniką zimnych par przy długości fali 253,7 nm. Ze względów praktycznych (podobnie jak w przypadku SO<sub>2</sub>) czas pojedynczego pomiaru sorpcji rtęci ograniczono do 3 godzin. Wyznacza się w ten sposób jedynie część krzywej przebiecia  $c_m(t)$ , co jednak jest wystarczające do celów porównawczych. Uzyskane krzywe przebiecia przeliczano na zależność bezwymiarowego stopnia sorpcji par rtęci od czasu  $\alpha_m(t)$ :

$$\alpha_m(t) = 1 - \frac{c_m(t)}{c_{0m}}$$

gdzie:  $\alpha_m(t)$  - zależność stopnia sorpcji Hg od czasu;  $c_m(t)$  - doświadczalna krzywa przebiecia oraz  $c_{0m}$  - początkowe stężenie rtęci w gazach.

Wartości  $\alpha_{m3h}(t)$  osiągnięte po upływie 3 godzin posłużyły do określenia właściwości adsorpcyjnych badanych próbek w stosunku do Hg.

### 3. Uzyskane wyniki i ich omówienie

Wyniki wykonanych analiz i badań przedstawiono zbiorczo w tabeli 1 i na rysunkach 1 i 2. Badana próbka koksu aktywnego AKP-5 oznaczona jest jako ‘Prób-

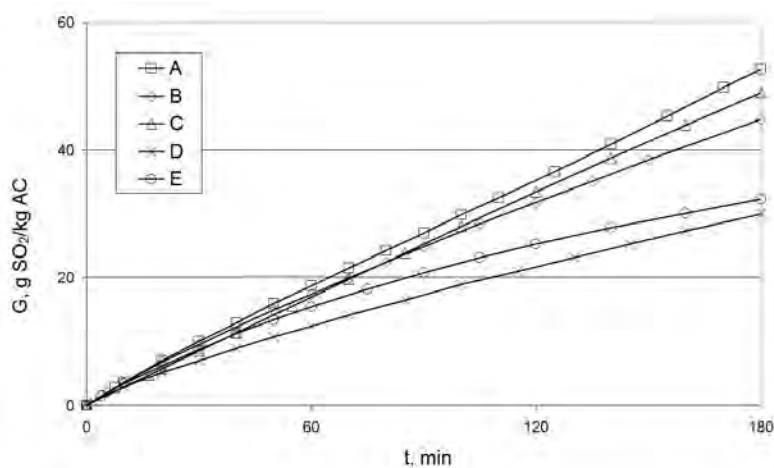
ka A'. Koks aktywny pochodzenia niemieckiego oznaczony jest jako 'Próbka B', natomiast koksy chińskie oznaczono jako 'Próbka C', 'Próbka D' i 'Próbka E'.

Wszystkie badane koksy aktywne były kokсами formowanymi w kształcie wałców o średnicy wynoszącej ok. 5 mm. Gęstość nasypowa próbek była różna, co wynika przede wszystkim z właściwości surowca użytego do wytworzenia koksu, jego porowatości i rozkładu uziarnienia. Próbki zawierały niewielkie ilości wilgoci (najwyższą zawartością wilgoci charakteryzowała się Próbka E - 5,8%). Wysoka zawartość wilgoci w koksie aktywnym jest niepożądana, szczególnie w przypadku, gdy koks zakupywany jest na wagę.

Tabela 1. Wyniki analiz właściwości fizykochemicznych badanych kokсів aktywnych

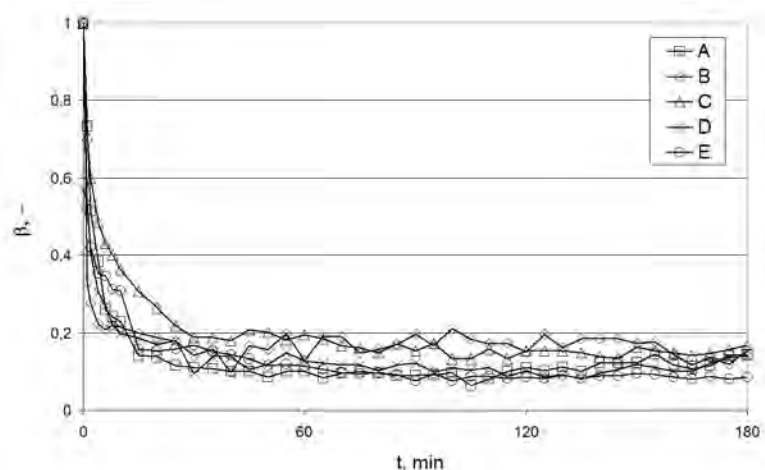
Table 1. Physicochemical properties of analyzed active cokes

| Parametr   | Jednostka                | Próbka A  | Próbka B  | Próbka C  | Próbka D  | Próbka E  |
|--|--------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| kształt ziaren   | -                        | walce     | walce     | walce     | walce     | walce     |
| średnica ziaren  | mm                       | 4,95÷5,35 | 4,77÷4,90 | 4,20÷5,25 | 4,50÷4,80 | 4,90÷5,50 |
| gęstość nasypowa   | kg/m <sup>3</sup>        | 680       | 628       | 655       | 662       | 675       |
| zawartość wilgoci  | %                        | 2,0       | 1,1       | 2,1       | 1,3       | 5,8       |
| zawartość popiołu  | %                        | 7,9       | 11,4      | 8,4       | 22,8      | 18,9      |
| wytrzymałość mechaniczna                                   | %                        | 99,9      | 100       | 100       | 100       | 99,9      |
| ścieralność  | %                        | 0,01      | 0,00      | 0,00      | 0,02      | 0,05      |
| temperatura zapłonu  | °C                       | 425       | 481       | 464       | 480       | 463       |
| powierzchnia właściwa BET                                  | m <sup>2</sup> /g        | 218       | 444,4     | 304,3     | 155,6     | 105,3     |
| stężenie SO <sub>2</sub> w złożu koksu (G <sub>s3h</sub> ) | g SO <sub>2</sub> /kg AC | 43,7      | 44,8      | 49,0      | 30,0      | 32,3      |
| stopień redukcji NO (β <sub>NO</sub> )                     | %                        | 20,4      | 16,0      | 14,9      | 10,6      | 8,5       |
| stopień sorpcji par rtęci (α <sub>m3h</sub> )              | %                        | 0,523     | 0,522     | 0,495     | 0,286     | 0,166     |



Rys. 1. Rezultaty pomiarów sorpcji SO<sub>2</sub> na badanych kokсів aktywnych

Fig. 1. Results of measurements of SO<sub>2</sub> adsorption on analyzed active cokes



Rys. 2. Wyniki badań katalitycznego rozkładu NO amoniakiem

Fig. 2. Results of the NO catalytic reduction by ammonia

Testowane koksy aktywne charakteryzowały się różną zawartością popiołu. Najwyższą (niepożądaną) zawartość popiołu stwierdzono w próbkach koksów chińskich (Próbki D i E). Najlepszym pod względem tego parametru koksem aktywnym okazał się koks krajowy (Próbka A).

Wszystkie badane próbki charakteryzowały się bardzo dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi (wysoką wytrzymałością mechaniczną i niską ściernością). Również ich temperatura zapłonu była bardzo korzystna (powyżej 450°C). Jedynie koks krajowy charakteryzował się nieco niższą temperaturą zapłonu, wynoszącą 425°C.

Próbki badanych koksów aktywnych charakteryzowały się różną wielkością powierzchni właściwej BET - od ~105 m<sup>2</sup>/g (Próbka E) do ~444 m<sup>2</sup>/g (Próbka B). W przypadku koks niemieckiego bardzo duża powierzchnia właściwa może być uznana za wadę. Podczas termicznej regeneracji zużytego koks aktywnego wysyczonego SO<sub>2</sub> powierzchnia właściwa materiału węglowego zwiększa się, co nieuchronnie prowadzi do pogorszenia się właściwości mechanicznych adsorbentu. Koks aktywne o powierzchniach właściwych mieszczących się w przedziale ~100÷350 m<sup>2</sup>/g mogą być regenerowane termicznie więcej razy niż koks o powierzchniach większych.

Najwyższą pojemność sorpcyjną względem SO<sub>2</sub> wykazała próbka chińskiego koks aktywnego (Próbka C). Nieco gorszą pojemnością sorpcyjną charakteryzowały się koks polski i niemiecki. Pozostałe dwa koks chińskie charakteryzowały się najniższymi wartościami tego parametru.

Najlepsze właściwości katalitycznego rozkładu NO wykazał koks polski (Próbka A) oraz koks niemiecki (Próbka B). Wyznaczone w badaniach wartości stopnia katalitycznej redukcji NO są generalnie niskie, co spowodowane jest niską wysokością złoża koks w instalacji eksperymentalnej (0,3 m) i wysokim stężeniem NO w gazie kierowanym na złożo (500 ppm). W warunkach rzeczywistych wysokość

złoża koksu jest zazwyczaj wyższa niż 0,5 m, a stężenie NO w spalinach mieści się zwykle w przedziale  $\sim 200\div 300$  ppm, tak więc stopień redukcji  $\text{NO}_x$  w takich warunkach będzie z pewnością wyższy.

Należy pamiętać, że celem badań sorpcji  $\text{SO}_2$  i katalitycznej redukcji NO z wykorzystaniem opisanej wcześniej aparatury nie jest wyznaczenie absolutnej wartości tych parametrów w warunkach rzeczywistych, ale jedynie porównanie różnych kokсів w takich samych warunkach pomiaru.

Skuteczność usuwania par rtęci była najlepsza dla koksu aktywnego produkcji krajowej oraz koksu niemieckiego. Z dobrą skutecznością pary rtęci usuwał również ze spalin jeden z kokсів pochodzenia chińskiego (Próbka C). Pozostałe dwa koksy chińskie wykazały najmniej korzystne wartości tego parametru.

Biorąc pod uwagę wyniki przeprowadzonych badań, można stwierdzić, że wszystkie testowane próbki kokсів aktywnych są dobrymi produktami i mogą być stosowane do usuwania  $\text{SO}_2$  ze spalin, katalitycznej redukcji  $\text{NO}_x$  zawartych w spalinach, a także sorpcji par rtęci. Trudno jest jednoznacznie wskazać, który z badanych kokсів jest najlepszy. Autorzy zdecydowali jednak dokonać próby takiej oceny. W tym celu wybrano siedem najbardziej istotnych parametrów, kluczowych dla skutecznego, prawidłowego przebiegu procesu sorpcji  $\text{SO}_2$ , katalitycznej redukcji  $\text{NO}_x$  i sorpcji par rtęci: powierzchnię właściwą BET, wytrzymałość mechaniczną, stężenie  $\text{SO}_2$  w złożu koksu ( $G_{\text{sh3}}$ ), stopień redukcji NO ( $\beta_{\text{NO}}$ ), stopień sorpcji par rtęci ( $\alpha_{\text{m3h}}$ ), temperaturę zapłonu i zawartość popiołu. Dla każdego parametru zaproponowano cztery przedziały wartości, a każdemu z nich została przyporządkowana wartość punktowa od 0 do 3, co prezentuje tabela 2.

Tabela 2. Wskaźniki przyjęte do oceny jakościowej kokсів aktywnych

Table 2. The indicators used to assess the quality of active cokes

| Parametr  | Liczba punktów            |                           |                           |                          |
|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
|   | 3 punkty                  | 2 punkty                  | 1 punkt                   | 0 punktów                |
| wytrzymałość mechaniczna                              | 99÷100%                   | 98÷99%                    | 97÷98%                    | < 97%                    |
| temperatura zapłonu                                   | > 460°C                   | 440÷460°C                 | 420÷440°C                 | < 420°C                  |
| zawartość popiołu                                     | 0÷5%                      | 5÷10%                     | 10÷15%                    | > 15%                    |
| powierzchnia właściwa BET                             | 100÷200 m <sup>2</sup> /g | 200÷300 m <sup>2</sup> /g | 300÷400 m <sup>2</sup> /g | > 400 m <sup>2</sup> /g  |
| stężenie $\text{SO}_2$ w koksie ( $G_{\text{sh3}}$ )* | > 50 g $\text{SO}_2$ /kg  | 40÷50 g $\text{SO}_2$ /kg | 30÷40 g $\text{SO}_2$ /kg | < 30 g $\text{SO}_2$ /kg |
| stopień redukcji NO ( $\beta_{\text{NO}}$ )*          | > 20%                     | 15÷20%                    | 10÷15%                    | < 10%                    |
| stopień sorpcji par rtęci ( $\alpha_{\text{m3h}}$ )*  | > 0,60                    | 0,40÷0,60                 | 0,20÷0,40                 | < 0,20                   |

\* - wartości charakterystyczne wyłącznie dla przyjętych warunków eksperymentalnych

Końcową ocenę jakości badanych kokсів aktywnych dokonaną w oparciu o przyjęte kryteria zamieszczono w tabeli 3. Kryteria te są dość oczywiste. Pewne wątpliwości może budzić jedynie ocena wielkości powierzchni właściwej. W przypadku kokсів aktywnych nadmiernie rozbudowana powierzchnia właściwa



(> 200 m<sup>2</sup>/g) skutkuje bardzo szybkim, gwałtownym przebiegiem sorpcji ditlenku siarki. Z uwagi na silnie egzotermiczny charakter tego procesu prowadzi to do lokalnego wzrostu temperatury złoża, a w skrajnym przypadku nawet zapalenia materiału węglowego. Przypadki takie obserwowano w przemyśle [7]. Stąd wynika nieco kontrowersyjne kryterium oceny wielkości powierzchni właściwej. W praktyce o wiele większe znaczenie ma pojemność sorpcyjna koksu aktywnego np. w stosunku do rtęci czy też ditlenku siarki.

Tabela 3. Ocena jakości badanych próbek koksów aktywnych

Table 3. Quality evaluation of tested active cokes

| Parametr  | Ocena     |           |           |             |           |
|---|-----------|-----------|-----------|-------------|-----------|
|   | Próbka A  | Próbka B  | Próbka C  | Próbka D    | Próbka E  |
| wytrzymałość mechaniczna                              | 3         | 3         | 3         | 3           | 3         |
| temperatura zapłonu                                   | 1         | 3         | 3         | 3           | 3         |
| zawartość popiołu                                     | 2         | 1         | 2         | 0           | 0         |
| powierzchnia właściwa BET                             | 2         | 0         | 1         | 3           | 3         |
| stężenie SO <sub>2</sub> w koksie (G <sub>sh3</sub> ) | 2         | 2         | 2         | 0,5         | 1         |
| stopień redukcji NO (β <sub>NO</sub> )                | 3         | 2         | 1         | 1           | 0         |
| stopień sorpcji par rtęci (α <sub>m3h</sub> )         | 2         | 2         | 2         | 1           | 0         |
| <b>Ocena końcowa</b>                                  | <b>15</b> | <b>13</b> | <b>14</b> | <b>11,5</b> | <b>10</b> |

Przeprowadzona arbitralna ocena jakości badanych koksów wykazała, że najlepszy z nich jest koks produkcji krajowej (AKP-5). Koks ten nadaje się najlepiej spośród badanych próbek zarówno do usuwania SO<sub>2</sub> ze spalin, katalitycznego rozkładu NO<sub>x</sub> zawartych w spalinach, jak i usuwania rtęci ze spalin. Może być on wielokrotnie regenerowany (nie dotyczy usuwania par rtęci), nie tracąc znacząco swoich bardzo dobrych właściwości użytkowych. Trzeba również dodać, że pozostałe próbki - mimo iż w przeprowadzonej ocenie wypadły nieco gorzej od koksu AKP-5 - są również dobrymi produktami i z powodzeniem mogłyby zostać zastosowane w omawianych procesach oczyszczania spalin.

## Podsumowanie

Wykorzystanie koksów aktywnych do oczyszczania spalin pozwala na uzyskanie wysokiego stopnia usunięcia zanieczyszczeń odprowadzanych wraz ze spalinami do atmosfery. Koksy aktywne są sorbentami węglowymi znacząco tańszymi od węgla aktywnych, co umożliwia ich szerokie wykorzystanie w technologiach ochrony środowiska, w tym przede wszystkim w procesach oczyszczania spalin. W publikacji zaprezentowano wyniki porównawczych badań pięciu różnych koksów aktywnych, które miały na celu przede wszystkim ocenę możliwości zastosowania tych sorbentów dla usuwania SO<sub>2</sub> i katalitycznej redukcji NO<sub>x</sub> zawartych w spalinach, a także eliminacji lub ograniczenia emisji związków rtęci do atmosfery. Przeprowadzone badania wykazały, że wszystkie badane próbki koksów ak-

tywnych charakteryzują się dobrymi właściwościami fizykochemicznymi, umożliwiającymi ich zastosowanie w filtrach węglowych (szczególnie tych ze złożem przesuwnym).

Trzeba pamiętać o tym, że przyjęte w ocenie jakości koksów aktywnych kryteria muszą być traktowane z rezerwą. Ustalenie innych wartości progowych poszczególnych kryteriów mogłoby wpłynąć na końcowe wyniki oceny jakości koksów. Jednak nawet zdecydowanie bardziej krytyczna ocena potwierdziłaby z pewnością bardzo dobrą jakość koks aktywnego wytwarzanego przez Gryfskand sp. z o.o.

Zaprezentowana w publikacji metodologia oceny jakości koksów aktywnych może być traktowana jako referencyjna metoda oceny sorbentów węglowych o charakterystyce typowej dla koksów aktywnych, umożliwiając porównywanie ich właściwości i dokonywanie wyboru najlepszego sorbentu dla konkretnego zastosowania.

## Literatura

- [1] Komatsubara Y., Yano M., Shiraishi I., Ida S., Preparation of active coke for the simultaneous removal of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> in the flue gas, *Journal of the Fuel Society of Japan* 1985, 64, 255-263.
- [2] Szarawara J., Anioł S., Jastrząb K., Dębowski Z., Badania sorpcji SO<sub>2</sub> na sorbentach węglowych przeznaczonych do odsiarczania spalin, *Przem. Chem.* 1990, 69, 509-512.
- [3] Sobolewski A., Stelmach S., Badania regeneracji zużytych węgla i koksów aktywnych z adsorpcyjnego oczyszczania spalin ze spalarni odpadów, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2000, 3, 501-511.
- [4] Stelmach S., Sobolewski A., Analiza zmian struktury mikroporowatej zregenerowanego koks aktywnego AKP-5, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* 2001, 8, 1069-1073.
- [5] Knoblauch K., Richter E., Jüntgen H., Application of active coke in processes of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> removal from flue gases, *Fuel* 1981, 60(9), 832-838.
- [6] Knoblauch K., Richter E., Jüntgen H., Simultane SO<sub>2</sub>-und NO<sub>x</sub>-Entfernung aus Rauchgasen durch Adsorptioncatalyse an Aktivkoxen, *Chem. Ing. Techn.* 1985, 57, 239-241.
- [7] Steckel H., Rauchgasreinigung im Kraftwerk Arzberg der Energieversorgung Oberfranken AG, *VDI Berichte* 1988, 667, 159-177.
- [8] 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.
- [9] Peters H., ReACT reduces emissions and water use, *Power Magazine* 2010, July 1, (za [http://www.powermag.com/issues/features/ReACT-Reduces-Emissions-and-Water-Use\\_2805.html](http://www.powermag.com/issues/features/ReACT-Reduces-Emissions-and-Water-Use_2805.html)).
- [10] Peters H., Mercury Control with Regenerative Activated Coke Technology, 2010 Spring National Meeting, San Antonio, March 21-25, 2010.
- [11] Jastrząb K., Zin M., Porównanie właściwości koksów aktywnych stosowanych w przemysłowych instalacjach oczyszczania gazów spalinowych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2000, 3, 377.
- [12] Zin M., Jawdosiuk E., Krajowe węgle aktywne do ochrony środowiska - rodzaje produkowanych wyrobów, metody oceny jakościowej i dziedziny zastosowania, *Mat. konf. Węgiel aktywny w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1998, 15-21.

- [13] PN-90/C-97555 - Węgle aktywne.
- [14] ISO 12915 - Products used for the treatment of water intended for human consumption. Granular activated carbon. Virgin granular activated carbon. (ASTM D3802 - 10 Standard Test Method for Ball-Pan Hardness of Activated Carbon).
- [15] PN-90/C-97554 - Węgiel aktywny formowany.
- [16] PN-C-06306: 2002 - Karbonizaty węglowe, Oznaczanie temperatury zapłonu.
- [17] Jastrzab K., Properties of activated cokes used for flue gas treatment in industrial waste incineration plants, Fuel Processing Technology 2012, 101, 16-22.
- [18] Jastrzab K., Changes of activated coke properties in cyclic adsorption of flue gas treatment, Fuel Processing Technology 2012, 104, 371-377.

### Comparison of Properties of Commercial Active Cokes

The paper presents the results of physicochemical properties testing of five commercial active cokes. These active cokes are currently available on the world market and they are used mainly for flue gas cleaning. As a reference material, domestic active coke AKP-5 produced by Gryfskand, used e.g. at Bergbau-Forschung technology, has been selected. Main physicochemical properties of the tested materials have been determined, including characterization of its porous structure. Adsorptive properties of tested active cokes with respect to SO<sub>2</sub> and Hg sorption, and their ability for catalytic reduction of NO, have been also analyzed. A method for comprehensive assessment of the active cokes properties has been elaborated and based on it ranking of tested adsorbents has been presented.

**Keywords:** active cokes, adsorption, catalytic reduction