

Removing mercury from flue gases. A demo plant based on injecting dusty sorbents

Usuwanie rtęci z gazów spalinowych. Instalacja demonstracyjna oparta na iniekcji sorbentów pylistych

DOI: dx.medra.org/10.12916/przemchem.2014.2014

A comprehensive review, with 56 refs., of passive and active methods for removal of Hg from flue gases from coal-fired industrial boilers. Construction, operational parameters and research program of a new demonstration plant for Hg removal were presented.

Polska jest dużym emitorem rtęci. Roczna wielkość antropogenicznej emisji rtęci do atmosfery wynosi powyżej 10 Mg. Ponad 60% udziału w tej emisji ma spalanie węgla w elektrowniach i elektrociepłowniach. W publikacji przedstawiono instalację demonstracyjną do monitorowania i obniżania emisji rtęci ze spalania węgla kamiennego w kotłach pyłowych. Instalacja ta, będąca przykładem wykorzystania technologii chemicznych w energetyce, znajduje się na terenie należącej do grupy Tauron Wytwarzanie SA Elektrowni „Łaziska” i jest usytuowana przy bloku energetycznym o mocy 225 MW, spalającym węgiel kamienny w kotle pyłowym. Kocioł ten, oprócz „standardowych” urządzeń oczyszczania spalin, jest wyposażony w układ do katalitycznej selektywnej redukcji tlenków azotu. Instalacja składa się z elektrofiltra, układu dozowania sorbentów pylistych umożliwiających ich wprowadzenie do spalin przed i za elektrofiltrem, filtra tkaninowego oraz aparatury kontrolno-pomiarowej do monitorowania m.in.

zawartości rtęci i jej specjacji w gazach spalinowych. Wyniki badań przeprowadzonych w tej instalacji, zasilanej surowymi gazami spalinowymi z kotła przemysłowego w ilości ok. 5 tys. m³/h, pozwolą na opracowanie optymalnego układu usuwania rtęci z gazów spalinowych w aspekcie spełnienia wymagań tzw. Konwencji rtęciowej i/lub innych prawnych regulacji Unii Europejskiej, które mogą zostać wdrożone.

Według US EPA (*United States Environmental Protection Agency*) pary rtęci oraz jej połączenia chemiczne zaliczane są do szczególnie niebezpiecznych zanieczyszczeń środowiska^{1,2}. W środowisku naturalnym rtęć występuje w ilościach śladowych, ale ze względu na toksyczność oraz zdolność włączania się w cykle obiegu przyrodniczego stanowi ona zagrożenie dla zdrowia i życia człowieka³⁻⁵. Ogólnoświatowe badania, zlecone przez UNEP (*United Nations Environment Programme*), potwierdziły wysoką szkodliwość rtęci dla środowiska i w pełni uzasadniają podjęcie działań na skalę międzynarodową, które mają na celu ograniczenie jej emisji. Według danych szacunkowych^{6,7} w 2005 r. na świecie ze źródeł antropogenicznych zostało wyemitowane ok. 1930 Mg rtęci, z czego 45% stanowiła emisja ze spalania węgla, 30% z produkcji złota, 9% z hutnictwa, 7% z cementowni, 6% ze spalarni odpadów, a 3% z produkcji chloru i alkaliów oraz z krematoriów.

Polska jest krajem o największej w Europie emisji rtęci do atmosfery, szacowanej na 10,1–20 Mg/r⁸⁻¹¹), co stawia Polskę wśród tzw. „dużych emitorów”, emitujących rocznie ponad 10 Mg rtęci. Głównym źródłem emisji rtęci w Polsce jest energetyczne wykorzystanie paliwa, przede wszystkim spalanie węgla w energetyce zawodowej. Według



Dr inż. Piotr BURMISTRZ w roku 1987 ukończył studia na Wydziale Energochemii Węgla i Fizykochemii Sorbentów AGH Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Obecnie pracuje na Wydziale Energetyki i Paliw AGH. Specjalność – technologia paliw, inżynieria środowiska.



Prof. dr hab. Leszek CZEPIRSKI w roku 1972 ukończył studia na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. W 1979 r. obronił pracę doktorską na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, stopień naukowy doktora habilitowanego uzyskał w Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie w 1988 r. a tytuł profesora nauk chemicznych otrzymał w 2004 r. Aktualnie pracuje jako profesor zwyczajny na Wydziale Energetyki i Paliw AGH Akademii Górniczo – Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Specjalność – chemia fizyczna i teoretyczna, adsorpcja i adsorbenty, technologia adsorpcyjna.

danych Krajowego Ośrodka Bilansowania i Zarządzania Emisjami w 2008 r. Polska wyemitowała do atmosfery 15 653,9 kg rtęci, a w 2009 r. 14 549,3 kg, w tym z procesów spalania w sektorze produkcji i transformacji energii 8565,2 kg, co stanowi prawie 60%. Dane KOBiZE za 2009 r. określają, że wielkość emisji rtęci do atmosfery z elektrowni i elektrociepłowni zawodowych wyniosła 7683,1 kg, w tym 5629,4 kg ze spalania węgla kamiennego i 1977,3 kg ze spalania węgla brunatnego⁸⁾. Wielkość tej emisji na potrzeby inwentaryzacji do 2012 r. była określana na podstawie wskaźników emisji opracowanych przez Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych w Katowicach. Wartości wskaźników emisji Hg wynoszą 0,0064 kg/TJ dla węgla kamiennych i 0,004 kg/TJ dla węgla brunatnych^{8, 9, 12)}.

W ostatnim raporcie KOBiZE, sporządzonym na podstawie badań prowadzonych m.in. przez PGE GiEK SA, przyjęto nowe wartości wskaźników emisji rtęci ze spalania węgla kamiennego 0,001498 kg/TJ oraz węgla brunatnego 0,006906 kg/TJ. Raportowana na podstawie nowych wartości wskaźników emisja Polski w 2010 r. wyniosła 10 115,8 kg rtęci, a w 2011 r. 10 020,1 kg. Około 56% udziału w emisji miały procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii. W 2010 r. było to 5640,4 kg, a w 2011 r. 5615,0 kg^{10, 11)}.

W polskim węglu kamiennym średnia zawartość rtęci (w stanie roboczym) waha się w granicach 25–300 ppb, a w węglu brunatnym 100–450 ppb^{13–17)}. Dla porównania, średnia zawartość rtęci w węglach spalanych przez elektrownie w USA wynosi dla węgla brunatnych 171 ppb, dla niskozmetamorfizowanych węgla kamiennych (węglu subbitumicznych) 69 ppb, a dla węgla kamiennych bitumicznych 81 ppb¹⁸⁾. W Chinach, kraju o największej w świecie emisji rtęci do atmosfery, energetyka spala węgle o średniej zawartości rtęci wynoszącej 144 ppb, przy zakresie zmienności dla poszczególnych elektrowni 10–385 ppb^{19, 20)}. Szacowana wielkość rocznej emisji rtęci do atmosfery ze spalania węgla w Chinach waha się w granicach 161,6–219,5 Mg^{21–23)}.

W procesie spalania węgla zachodzi wiele przemian chemicznych prowadzących do rozkładu związków zawierających rtęć. W wyniku tych przemian w temp. powyżej 927°C w spalinach znajduje się tylko rtęć metaliczna Hg⁰ w postaci pary^{24, 25)}. Ochłodzenie spalin do temp. niższej niż 540°C umożliwia utlenienie rtęci przez składniki zawarte w gazach spalinowych (NO₂, HCl, SO₂ oraz popioły lotne)²⁶⁾. Udziały wzajemne rtęci Hg⁰ i rtęci utlenionej Hg⁺ lub Hg²⁺ w gazach spalinowych (specjacja rtęci) ma decydujące znaczenie dla obniżenia emisji rtęci do atmosfery. Utleniona forma rtęci wykazuje znaczną podatność na adsorbowanie się np. na powierzchni popiołów lotnych, które są usuwane w elektrofiltrach i filtrach tkaninowych, a dzięki dobrej rozpuszczalności w roztworach wodnych jest także usuwana w instalacji mokrego odsiarczania spalin. Natomiast pary rtęci metalicznej Hg⁰ praktycznie w całości emitowane są wraz z gazami spalinowymi do atmosfery^{19, 27, 28)}.

Wyniki badań przeprowadzonych w instalacjach przemysłowych^{20, 28–30)} potwierdzają, że na wielkość emisji rtęci do atmosfery z procesu spalania węgla wpływa (i) zawartość rtęci w spalonym węglu, (ii) skład chemiczny spalanego węgla (zwłaszcza zawartość siarki, chloru, bromu, wapnia i żelaza), (iii) rodzaj kotła, (iv) procesy stosowane do oczyszczania spalin i ich skuteczność, (v) specjacja rtęci w gazach spalinowych opuszczających

kocioł, (vi) zawartość części palnych (pierwiastka C) w popiołach lotnych oraz (vii) zawartość składników utleniających w gazach spalinowych.

Zgodnie ze stanowiskiem Rady Europy, która zaleciła Komisji przygotowanie *spójnej strategii wraz ze środkami mającymi na celu ochronę ludzkiego zdrowia lub środowiska przed uwalnianiem się rtęci w ramach podejścia cyklu życia, biorąc pod uwagę produkcję, wykorzystanie, utylizację oraz emisje*³¹⁾, docelowa strategia Unii Europejskiej w sprawie rtęci będzie zmierzać do wyznaczenia standardów dotyczących nie tylko emisji do powietrza, ale również do wód i produktów procesu, m.in. popiołów lotnych i gipsu. Już obecnie istnieje wymóg formalno-prawny, aby w ściekach z oczyszczania gazów odlotowych (np. z mokrego odsiarczania spalin) zawartość rtęci w próbkach niefiltrowanych nie przekraczała 0,03 mg/dm³.

Metody zmniejszania emisji rtęci z procesów spalania węgla

W przypadku niewielkiej zawartości rtęci w spalinach lub korzystnego składu spalin możliwe jest jej usunięcie niejako przy okazji innych procesów oczyszczania spalin (usuwanie tlenków azotu, tlenków siarki lub pyłów), są to tzw. pasywne metody usuwania rtęci. Skuteczność usunięcia zależy od specjacji rtęci w spalinach, zmieniającej się dla Hg⁰:Hg²⁺ w przedziale 90:10–20:80, od składu i temperatury spalin oraz skuteczności pracy poszczególnych węzłów oczyszczania spalin^{32–34)}.

W przypadku znacznej zawartości rtęci w spalonym węglu, przy niekorzystnym jego składzie pierwiastkowym (mała zawartość chloru, bromu, żelaza oraz duża zawartość wapnia) oraz niewystarczającej skuteczności pasywnych metod usuwania rtęci, konieczne jest zastosowanie dodatkowych technologii ograniczających emisję rtęci do atmosfery, czyli tzw. metod aktywnych^{35, 36)}. Jako potencjalnie najlepsze dostępne techniki (BAT) wymienia się tu iniekcję pylistego węgla aktywnego do gazów spalinowych, adsorpcję rtęci na nieruchomym złożu węgla aktywnego oraz stosowanie sorbentów impregnowanych siarką. Obniżenie wielkości emisji rtęci można również uzyskać poprzez selektywny dobór węgla do spalania, odpowiednie wzbogacenie węgla metodami fizycznymi (np. wzbogacanie w cieczach ciężkich, osadzarkach i flotownikach), poddanie węgla procesowi wstępnej niskotemperaturowej pirolizy (tzw. *mildpyrolysis*), jak również spalanie węgla w złożu fluidalnym^{35, 37)}.

Na rys. 1 przedstawiono przykładowy schemat linii technologicznej oczyszczania gazów spalinowych metodą pasywną w elektrowni spalającej węgiel.

Metoda katalitycznej selektywnej redukcji tlenków azotu NO_x SCR (*selective catalytic reduction*) jest procesem efektywnie usuwającym z gazów spalinowych tlenki azotu. Równocześnie z podstawowymi procesami zachodzi utlenianie³⁸⁾ rtęci Hg⁰ do Hg²⁺. Według doniesień literaturowych³⁹⁾ zastosowanie SCR zmniejsza udział rtęci Hg⁰ z 40–60% do 2–12%, co jest wynikiem jej utleniania do Hg²⁺. SCR należy traktować jako skuteczny proces zwiększenia udziału rtęci utlenionej Hg²⁺ w gazach spalinowych, która to forma jest efektywniej usuwana w pozostałych operacjach oczyszczania spalin. Jest to istotne w przypadku węgla brunatnego oraz węgla kamiennego z niewielką



Dr inż. Krzysztof KOGUT w roku 1996 ukończył studia na Wydziale Elektroenergetyki na AGH Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie, a w 1999 r. na Wydziale Paliw i Energii tej uczelni. Obecnie pracuje na Wydziale Energetyki i Paliw AGH. Specjalność – technologia paliw, modelowanie sieci przesyłowych.

* Autor do korespondencji:

Wydział Energetyki i Paliw, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, tel.: (12) 617-39-01, fax: (12) 634-26-02, kogut@agh.edu.pl



Prof. dr hab. inż. Andrzej STRUGAŁA w roku 1976 ukończył studia na Wydziale Metalurgii AGH Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Obecnie pełni funkcję zastępcy kierownika Katedry Technologii Paliw na Wydziale Energetyki i Paliw AGH. Od maja 2010 r. kieruje projektem „Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii elektrycznej”, realizowanym w ramach strategicznego programu badań naukowych i prac rozwojowych „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii”. Specjalność naukowa – technologia chemiczna, technologia paliw.

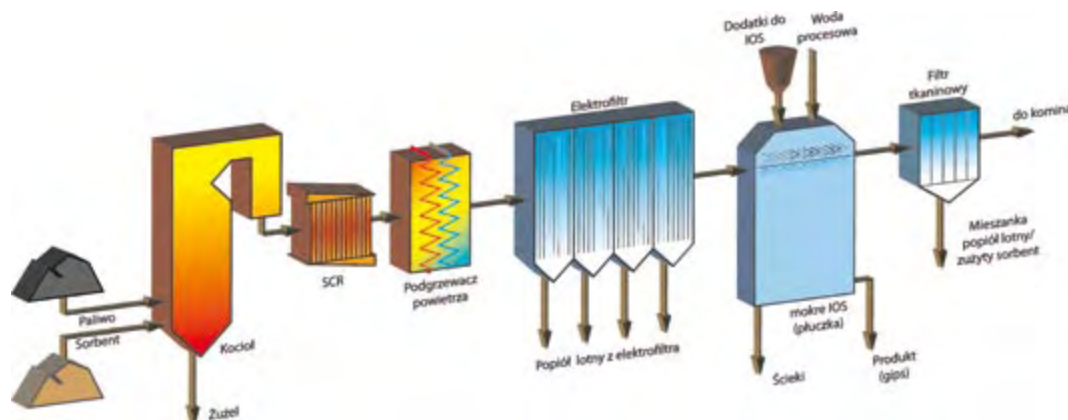


Fig. 1. Diagram of processing line for cleaning flue gases in power generation sector

Rys. 1. Schemat linii technologicznej oczyszczania gazów spalinowych w energetyce zawodowej

zawartością chloru, podczas spalania których w gazach spalinowych udział Hg^{2+} jest stosunkowo mały.

W elektrofiltrze ESP (*electrostatic precipitator*) przebiegają bardzo ważne procesy sprzyjające usuwaniu rtęci z gazów spalinowych. Z jednej strony następuje wydzielanie z gazów spalinowych pyłów (popiołów lotnych), na powierzchni których zaadsorbowana jest głównie utleniona forma Hg^{2+} , przechodząca w formę $Hg_{(p)}$. Efektywności tego procesu sprzyja większy udział formy Hg^{2+} , niższa temperatura spalin, zwiększona zawartość części palnych w popiołach lotnych, mniejsze rozmiary ziaren pyłu i małe stężenie SO_3 w gazach spalinowych. Zmiana warunków może również powodować desorpcję rtęci z cząstek pyłu do fazy gazowej ($Hg_{(p)} \rightarrow Hg^{2+}$)^{38, 40}. Z drugiej strony, wzdłuż elektrofiltra obserwuje się zwiększenie udziału formy Hg^{2+} , co tłumaczy się silną jonizacją środowiska w elektrofiltrze i pojawianiem się w gazach spalinowych utleniaczy, np. ozonu. Wyniki badań przemysłowych potwierdzają, że w elektrofiltrach możliwe jest usunięcie z gazów spalinowych nawet do 83% rtęci, przy średniej wartości (zarówno dla kotłów fluidalnych, jak i pyłowych) wynoszącej 36%³⁵.

Filtry tkaninowe FF (*fabric filters*), podobnie jak elektrofiltry, mają za zadanie usunięcie z gazów spalinowych cząstek pyłu. Wraz z nimi, ze strumienia spalin usuwana jest również zaadsorbowana na ich powierzchni rtęć $Hg_{(p)}$. W porównaniu z elektrofiltrami filtry workowe, jako elementy pasywnego usuwania rtęci, mają dwie ważne zalety z punktu widzenia skuteczności usuwania rtęci: dłuższy czas kontaktu cząstek pyłu z gazami spalinowymi oraz niższą temperaturę spalin. Ważna jest również duża skuteczność odpylania.

W procesie mokrego odsiarczania spalin WFGD (*wet flue gas desulfurization*) rtęć elementarna Hg^0 , jako praktycznie nierozpuszczalna w wodzie, nie jest usuwana z gazów spalinowych. Natomiast utleniona forma rtęci Hg^{2+} , o dobrej rozpuszczalności w wodzie, zostaje zatrzymana w roztworze absorpcyjnym w postaci HgS^{41} . Wysoką skuteczność usunięcia rtęci w tym procesie można uzyskać przy dużym udziale utlenionej formy rtęci Hg^{2+} w gazach spalinowych. Dlatego ważne jest monitorowanie i kontrola stężenia siarczanów(IV) w roztworze absorpcyjnym. Zostało bowiem potwierdzone eksperymentalnie, że duże stężenie $S(IV)_{(aq)}$ w roztworze pochłaniającym może promować warunki redukcyjne, konwertujące rtęć z Hg^{2+} w Hg^0 i jej przejście do spalin opuszczających instalację WFGD⁴². Doświadczenia przemysłowe wykazują, że pasywne usuwanie rtęci w ESP i WFGD pozwoli na zmniejszenie jej emisji do atmosfery o 0–40% dla węgla brunatnego, 15–35% dla węgla subbitumicznego i 60–80% dla bitumicznego węgla kamiennego³⁵.

Metody aktywne usuwania rtęci stanowią grupę metod i procesów, których głównym celem zastosowania jest obniżenie emisji rtęci do atmosfery. Do metod tych należy komponowanie mieszanek węglowych. Poprzez dobór węgla o małej zawartości rtęci uzyskuje się jej mniejsze stężenie w gazach spalinowych i potencjalnie mniejszą emisję do atmosfery. Skomponowanie mieszanki węglowej promującej utlenienie $Hg^0 \rightarrow Hg^{2+}$ umożliwia usunięcie rtęci jedną z metod pasywnych. Optymalna z punktu

tu widzenia minimalizacji emisji rtęci do atmosfery mieszanka węglowa powinna się charakteryzować małą zawartością rtęci, dużą zawartością chloru i bromu, wysoką zawartością żelaza i niską zawartością wapnia^{25, 28, 43}. Rtęć zawarta w węglach niskosiarkowych, i w konsekwencji także zawierających mało halogenków (chlor, brom), podczas spalania w większym stopniu przechodzi w rtęć gazową Hg^0 , a w znacznie mniejszym w łatwiejszą do usunięcia rtęć $Hg_{(p)}$, czy też utlenioną (Hg^{2+})²⁵. Wyniki badań w instalacjach pilotowych i przemysłowych wskazują, że pozytywnie na zmniejszenie emisji

rtęci, poprzez jej utlenianie do Hg^{2+} przez formę pośrednią $Hg_{(p)}$, wpływa zawartość niespalonego węgla i wapnia w popiołach lotnych oraz duża zawartość siarki i halogenków w spalonym węglu^{25, 43}.

W węglu brunatnym i kamiennym formy występowania rtęci oraz jej zawartość charakteryzują się dużą różnorodnością⁴⁴. Rtęć w przypadku niektórych węgla jest związana głównie z ich substancją organiczną i tzw. substancją mineralną wewnętrzną, w innych zaś w dominującej części z tzw. zewnętrzną substancją mineralną^{45–47}. W tym drugim przypadku możliwe jest usunięcie rtęci z węgla w procesach jego przeróbki mechanicznej, tj. wzbogacania w cieczach ciężkich, osadarkach oraz metodą flotacji^{48, 49}.

Wyniki badań⁵⁰ potwierdzają zależność stopnia utlenienia rtęci w spalinach od ilości i rodzaju dodawanych do spalnego węgla soli, głównie chlorków i bromków. Obiecujące, choć niejednoznaczne wyniki w zakresie obniżenia emisji rtęci uzyskano, dodając do spalnego węgla biomase o dużej zawartości chloru. Doniesienia literaturowe⁵¹ koncentrują się przede wszystkim na dodatku chloru jako czynnika promującego utlenianie rtęci Hg^0 do Hg^{2+} . W porównaniu z chlorem, wyniki badań nad utlenianiem rtęci związkami bromu⁵² wskazują na większy potencjał utleniający bromu w odniesieniu do reakcji $Hg^0 \rightarrow Hg^{2+}$. Wyniki badań w skali przemysłowej potwierdzają dużą łatwość dozowania bromu do gazów spalinowych i uzyskanie pożądanego efektu utlenienia rtęci.

W elektrofiltrach amerykańskich powszechnie jest stosowana technologia iniekcji sorbentu do gazów spalinowych przed urządzeniem odpylającym. Sorbentem są pyliste węgle aktywne PAC (*powdered activated carbon*) lub bromowane węgle aktywne²⁴. Skuteczność usuwania rtęci tą metodą zależy od specjacji rtęci w spalinach (Hg^{2+} bardzo dobrze adsorbuje się na powierzchni sorbentów, a Hg^0 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 ze spalin wydzielany jest sorbent^{53, 54}.

Generalnie możliwe są dwa miejsca iniekcji sorbentu do spalin: przed elektrofiltrem (jednym z wariantów może być dozowanie sorbentu np. przed ostatnią strefą elektrofiltra) i po elektrofiltrze. W tym drugim przypadku oprócz układu dozowania sorbentu konieczne jest zabudowanie filtra tkaninowego do odpylania spalin z cząstek sorbentu. Dozowanie sorbentu pylistego przed elektrofiltrem ma swoje niedogodności, do których należą (i) niekorzystny wpływ wysokiej temperatury spalin na skuteczność sorpcji, (ii) konieczność stosowania dużych ilości drogiego sorbentu (stosunek C:Hg winien wynosić ok. 1000:1), (iii) zwiększenie się zawartości pierwiastka C w popiele przy najczęściej stosowanych pylistych węglach aktywnych, co ogranicza możliwość jego utylizacji (ograniczeniem tej niedogodności jest dozowanie sorbentu przed ostatnią strefą elektrofiltra), (iv) problem utylizacji osobno odbieranego popiołu z dużą zawartością węgla i rtęci przy iniekcji sorbentu do ostatniej strefy elektrofiltra oraz (v) zmniejszenie skuteczności odpylania z powodu zbyt niskiej rezytywności stałych cząstek o wymiarach submikronowych.

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

Iniekcja PAC po elektrofiltrze i wydzielanie sorbentu w specjalnie do tego celu zabudowanych filtrach workowych ma swoje zalety, takie jak (i) niższa temperatura spalin korzystnie wpływająca na skuteczność sorpcji, (ii) mniejsze ilości stosowanego sorbentu (stosunek C:Hg może wynosić tylko 12:1), (iii) dłuższy czas kontaktu PAC zatrzymanego na filtrze tkaninowym z gazami spalinowymi, (iv) brak zanieczyszczenia węglem popiołów lotnych wydzielanych w elektrofiltrze oraz (v) wydzielanie w filtrze tkaninowym praktycznie samego pylistego węgla aktywnego, co ułatwia jego utylizację. Średnia skuteczność usuwania rtęci przy iniekcji PAC do spalin po elektrofiltrze sięga 90%.

Obiecującą technologią jest również CFBA (*circulating fluidized bed adsorber*), która umożliwiała wydłużenie czasu sorpcji, zmniejszenie zużycia sorbentu oraz lepszą sorpcję rtęci na sorbencie i cząstkach popiołu lotnego w wyniku schłodzenia gazów spalinowych¹⁸⁾.

Koncepcja procesu usuwania rtęci z gazów spalinowych

Wybór koncepcji procesu usuwania rtęci z gazów spalinowych jest determinowany wymaganiami formalno-prawnymi co do dopuszczalnej zawartości rtęci w gazach spalinowych wypuszczanych do atmosfery oraz możliwością uzyskania tego poziomu z wykorzystaniem pasyw-

nych metod usuwania rtęci. Jeżeli uzyskanie wymaganego obniżenia zawartości rtęci w spalinach metodami pasywnymi jest niemożliwe, stosuje się najefektywniejszą ekonomicznie i technicznie aktywną metodę zmniejszania emisji rtęci. Dodatkowo należy monitorować linię technologiczną oczyszczania gazów spalinowych, aby w żadnym z odpadów lub produktów zawartość rtęci nie przekroczyła dopuszczalnych wartości.

W świetle obecnych i przyszłych wymagań formalno-prawnych polska energetyka węglowa musi być przygotowana w perspektywie kilku lat na konieczność obniżenia emisji Hg do atmosfery do poziomu kilku $\mu\text{g Hg/m}^3$, co w wielu przypadkach będzie trudne do uzyskania bez zastosowania aktywnych metod usuwania rtęci. Przedmiotem ograniczeń w tym względzie mogą być też produkty uboczne i odpadowe z elektrowni zawodowych (żużel, popioły lotne, ścieki, produkty pochodzące z odsiarczania spalin).

W przypadku węgla o dużej zawartości rtęci i małej zawartości siarki, chloru lub bromu usunięcie rtęci z gazów spalinowych do odpowiednio niskiego poziomu nie zawsze jest możliwe przy wykorzystaniu metod pasywnych. Z tego powodu konieczne jest zastosowanie jednej z metod aktywnych. Metodami rokującymi największe nadzieje i funkcjonującymi na skalę przemysłową w USA są metody adsorpcyjne polegające na iniekcji PAC do gazów spalinowych.

Na rys. 2a przedstawiono schemat technologiczny oczyszczania gazów spalinowych, w którym sorbent jest dozowany bezpośrednio przed elektrofiltrem. Możliwe jest tu zastosowanie zarówno sorbentów

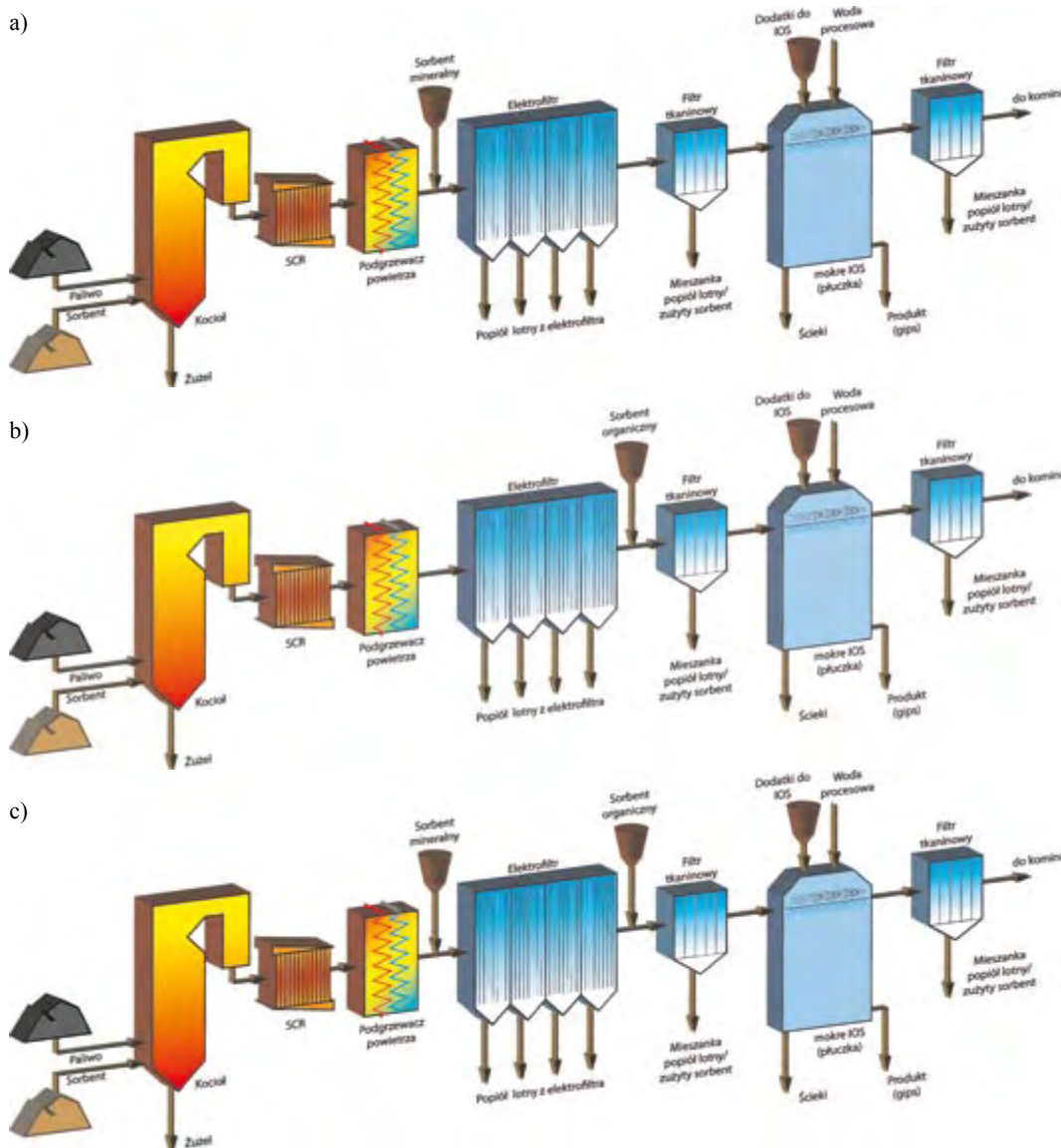


Fig. 2. Variants of sorbent injection for mercury removal from combustion gases (description in the text)

Rys. 2. Warianty iniekcji do gazów spalinowych sorbentów usuwających rtęć (opis w tekście)

mineralnych (popioły lotne), jak również sorbentów organicznych (PAC lub ich tanie substytuty). Wprowadzone sorbenty kontaktując się z rtęcią, będą adsorbowały na swojej powierzchni formę utlenioną rtęci, a następnie będą wyłapywane w elektrofiltrze. Skuteczność usuwania rtęci będzie zależeć przede wszystkim od jej specjacji w spalinach, gdyż rtęć gazowa praktycznie nie będzie adsorbowana przez wstrzykiwane sorbenty. Zastosowanie sorbentów mineralnych, pomimo ich mniejszej skuteczności sorpcyjnej, jest korzystne z punktu widzenia odbioru popiołów lotnych w elektrofiltrze, które nie będą zanieczyszczone związkami organicznymi. Sorbenty organiczne są lepszymi sorbentami, jednak wydzielone w elektrofiltrze wraz z popiołami lotnymi skomplikują możliwość utylizacji mieszaniny mineralno-organiczej. Jeżeli sorbent organiczny będzie dozowany bezpośrednio po elektrofiltrze (rys. 2b), to konieczna będzie zabudowa filtra tkaninowego do usunięcia pylistego sorbentu z zaadsorbowaną rtęcią.

Ciekawym rozwiązaniem wydaje się być połączenie iniekcji sorbentu nieorganicznego przed elektrofiltrem i sorbentu organicznego po elektrofiltrze. Schematycznie układ ten został przedstawiony na rys. 2c. Łączy on zalety obydwu wcześniej opisanych rozwiązań, a jego minusem jest większa ilość operacji jednostkowych i węzłów technologicznych.

Instalacja demonstracyjna

Przedstawiono demonstracyjną instalację do monitorowania i obniżania emisji rtęci do atmosfery ze spalania węgla w kotle pyłowym, która jest jednym z produktów projektu *CoalGas*, finansowanego przez European Institute of Technology za pośrednictwem Węzła Wiedzy KIC (*Knowledge and Innovation Community*) w ramach działalności KIC Innoenergy oraz kolokacji CC Poland Plus. Partnerem przemysłowym w ramach tego projektu jest Tauron Wytwarzanie SA, który w ramach wkładu własnego współfinansował projektowanie i budowę instalacji. Jej wybudowanie było jednym z celów pakietu nr 4 *Monitoring and reduction of mercury emission in gasification and combustion processes* projektu *CoalGas*. Instalacja ma służyć do monitorowania i redukcji emisji rtęci ze spalania energetycznego węgla kamiennego w kotłach pyłowych. Przewidziano też przeprowadzenie badań w tej instalacji.

Analiza czynników wpływających na specjację rtęci w surowych gazach spalinowych i możliwości usunięcia tego metalu metodami pasywnymi i/lub aktywnymi wymagała kompleksowego podejścia i uwzględnienia możliwie jak największej liczby potencjalnych czynników wpływających na zmniejszenie emisji rtęci. Przeprowadzona analiza literaturowa wykazała, że na potencjalne obniżenie emisji rtęci do atmosfery wpływa duża liczba czynników, zarówno natury surowcowej (m.in. rodzaj spalane go węgla, zawartość rtęci i skład chemiczny węgla), jak i technologicznej (m.in. stosowane operacje konwencjonalnego oczyszczania spalin). Z tych względów instalacja demonstracyjna powinna stwarzać możliwości symulacji możliwie szerokiej gamy procesów oczyszczania gazów spalinowych.

Schemat wybudowanej instalacji demonstracyjnej do monitorowania i zmniejszenia emisji rtęci ze spalania węgla w kotłach pyłowych przedstawiono na rys. 3. Instalacja ta składa się z kilku węzłów obejmujących (i) elektrofiltr zasilany gazami spalinowymi opuszczającymi kocioł z paleniskiem pyłowym, (ii) zbiornik (silos) o pojemności ok. 1 m³, w którym gromadzony jest pylisty sorbent (sorbent mineralny, pylisty węgiel aktywny, tani substytut pylistego węgla aktywnego), (iii) układ dozowania sorbentu w dwóch wariantach: przed elektrofiltrem lub za elektrofiltrem, (iv) filtr tkaninowy, w którym jest wydzielany sorbent w przypadku jego dozowania do gazów spalinowych po elektrofiltrze, (v) wentylator ciągu, który zasysa spaliny z kanału spalin poprzez elektrofiltr i filtr tkaninowy, a następnie zatłacza ponownie do głównego kanału spalin, oraz (vi) stacja operatorska w kontenerze technicznym, która umożliwi wizualizację stanu pomiarowego i archiwizację wyników pomiarów. Instalacja jest zasilana strumieniem gazów spalinowych o nominalnej wielkości 5000 m³/h, przy czym możliwa jest regulacja tego strumienia w zakresie 3000–7000 m³/h. Strumień gazów spalinowych pobierany jest z kanału spalin po przejściu przez instalację SCR oraz obrotowy podgrzewacz powietrza, a z wylotu wen-

Table 1. Characteristics of the potential sorbents for mercury removal from flue gases

Tabela 1. Charakterystyka potencjalnych sorbentów do usuwania rtęci z gazów spalinowych

Parametr	Jednostka	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
Zawartość pierwiastka C	%	83,8	85,5	83,3
Zawartość wodoru	%	0,36	0,31	1,47
Zawartość siarki	%	0,97	0,88	0,08
Fracja < 0,1 mm	%	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
Średni promień mezoporów	nm	4,17	3,95	2,90
Powierzchnia mezoporów	m ² /g	9,1	4,8	37,9

tylora ciągu instalacji demonstracyjnej jest zatłaczany do głównego kanału spalin przed elektrofiltrem. W celu zwiększenia możliwości badawczych przewidziano również możliwość pobrania spalin, które nie będą przepływały przez SCR.

W celu obniżenia wysokich kosztów usuwania rtęci ze spalin metodą iniekcji pylistych węgla aktywnych przewidziano zastosowanie pyłu koksowego jako sorbentu. Pył ten jest wydzielany w procesach odpylania traktu gazowego instalacji suchego chłodzenia koksu. Na podstawie badań własnych ustalono już wcześniej, że pył ten jest bardzo skutecznym sorbentem do usuwania jonów metali ciężkich (Pb²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Co²⁺ i Hg²⁺) z roztworów wodnych. Skuteczność usuwania wynosi 61–94%^{55,56}.

W tabeli 1 podano charakterystykę dwóch rodzajów pyłów koksowych oraz, w celach porównawczych, pylistego węgla aktywnego. W procesie suchego chłodzenia koksu powstający pył koksowy kontaktuje się z gazem obiegowym o temp. dochodzącej do 850°C, zawierającym w swoim składzie m.in. CO₂, O₂ i niewielkie ilości pary wodnej, co poprawia jego właściwości sorpcyjne w porównaniu z pyłem koksowym nie poddanym temu procesowi. Dozowanie pyłu koksowego do gazów spalinowych opuszczających kocioł może odbywać się (i) przed elektrofiltrem w miejscu gwarantującym czas kontaktu sorbentu z oczyszczanymi spalinami co najmniej 1,5 s (jest on wówczas wydzielany wraz z popiołami lotnymi w elektrofiltrze), (ii) do jednej ze stref elektrofiltra (jest on wydzielany w kolejnych strefach elektrofiltra) lub (iii) po elektrofiltrze, co wymaga zabudowania filtra tkaninowego lub innego aparatu odpylającego, w którym będzie wydzielany pył koksowy.

W trakcie badań laboratoryjnych analizowano wpływ iniekcji pyłu koksowego do gazów spalinowych po elektrofiltrze. W tabeli 2 zostały zamieszczone wyniki badań w przypadku zastosowania dwóch dawek pyłu: 0,005 i 0,015 kg/m³ spalin. Pył koksowy zastosowany jako sorbent wykazał w warunkach laboratoryjnych dużą skuteczność usuwania rtęci oraz innych zanieczyszczeń z gazów spalinowych. Dla porównania, zastosowanie pylistych węgla aktywnych daje skutecz-

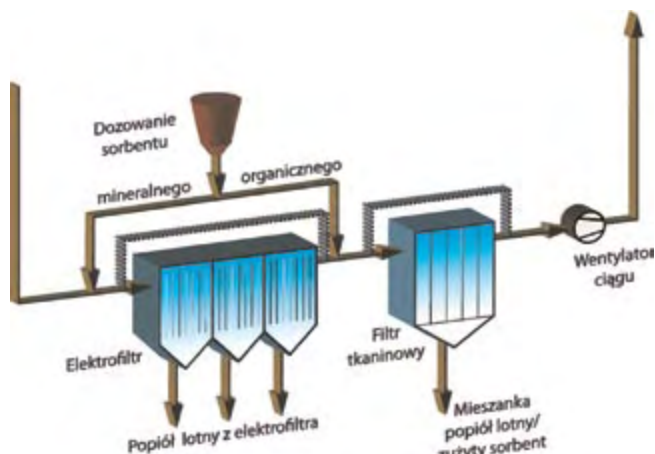


Fig. 3. Schematic diagram of the demonstration installation for monitoring and reduction of mercury emission

Rys. 3. Schemat instalacji demonstracyjnej do monitorowania i zmniejszenia emisji rtęci

Table 2. Laboratory tests of mercury removal by injecting coke dust

Tabela 2. Wyniki badań laboratoryjnych usuwania rtęci w procesie iniekcji pyłu koksowego

Parametr	Jednostka	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

ność w granicach 50–95% 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 3 tys. USD w porównaniu z 40–90 tys. USD przy zastosowaniu do tego celu komercyjnych pylistych węgla aktywnych.

Podsumowanie

Prowadzenie badań w instalacji demonstracyjnej pracującej na stosunkowo dużych strumieniach rzeczywistych spalin umożliwi skalowanie wyników na rzeczywiste układy oczyszczania gazów spalinowych pracujące w elektrowniach węglowych.

Wyniki badań prowadzonych w instalacji demonstracyjnej umożliwią opracowanie efektywnej metody usuwania rtęci z gazów spalinowych powstających w kotłach energetycznych spalających węgiel kamienny. Określony zostanie wpływ poszczególnych węzłów oczyszczania spalin na ograniczenie emisji rtęci do atmosfery. Możliwe będzie także zoptymalizowanie warunków eksploatacji poszczególnych węzłów na stopień usunięcia rtęci w każdym z nich.

Zastosowane elementy oraz konfiguracja instalacji demonstracyjnej umożliwią przebadanie alternatywnych sorbentów dla wykorzystywanych obecnie w Stanach Zjednoczonych pylistych węgla aktywnych, które będą mogły być zastosowane w polskim sektorze energetycznym.

Artykuł powstał w ramach pakietu badawczego nr 4 „Monitorowanie i obniżenie emisji rtęci w procesach zgazowania i spalania” wchodzącego w skład projektu „Opracowanie technologii gazyfikacji węgla do produkcji wysokowydajnego paliwa i energii (CoalGas)” współfinansowanego ze środków KIC Innoenergy SE w ramach umowy 23_2011_IP19_CoalGas.

Otrzymano: 17-10-2014

LITERATURA

- US EPA, *Mercury study report to Congress*, EPA-452/R-97-003, US EPA Office of Air Quality Planning and Standards, US Government Printing Office, Washington DC 1997.
- US EPA, *A study of hazardous air pollutant emissions from electric utility steam generating units. Final Report to Congress*, EPA-453/R-98-004a; US EPA Office of Air Quality Planning and Standards, US Government Printing Office, Washington DC 1998.
- Commission of the European Communities, Directorate General of Health and Consumer Protection, *Assessment of the dietary exposure to arsenic, cadmium, lead and mercury of the population of the EU Member States*, Brussels 2004.
- M. Lippmann, *Environmental toxicants. Human exposures and their health effects*, Wiley, New Jersey 2009.
- M.I. Szynkowska, E. Leśniewska, T. Paryczak, *Przem. Chem.* 2003, **82**, 240.
- E.G. Pacyna, *Mat. MEC6-6th Int. Experts Workshop*, Lubiana (Słowenia), 22–24 kwietnia 2009 r.
- K. Jastrząb, *Przem. Chem.* 2010, **90**, 1527.
- KOBIZE, *Poland's informative inventory report 2011*, 2011.
- Krajowa inwentaryzacja emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2008–2009 w układzie klasyfikacji SNAP i NFR*; KOBIZE, Warszawa 2011.
- KOBIZE, *Poland's informative inventory report 2013*, 2013.
- Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2010–2011 w układzie klasyfikacji SNAP* Raport syntetyczny, KOBIZE, Warszawa 2013.
- S. Hławiczka, M. Cenowski, J. Fudała, *Inwentaryzacja emisji niemetanowych lotnych związków organicznych i metali ciężkich za rok 2005*, IETU Report, Katowice 2006.
- T. Olkusi, *Polityka Energetyczna* 2007, **10**, 603.
- M. Wichliński, *Zawartość i sposoby usuwania rtęci z polskich węgla energetycznych*, praca doktorska, Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2011 (praca niepublikowana).
- K. Wojnar, J. Wisz, *Energetyka* 2006, **59**, 280.
- P. Burmistrz, K. Bytnar, K. Kogut, P. Rychcik, S. Stelmach, *Gosp. Surowcami Min.* 2008, **24**, 33.
- Wydział Energetyki i Paliw AGH, *Wyniki analiz polskich węgla kamiennych i brunatnych wykonanych przez pracowników Wydziału Energetyki i Paliw AGH*, Kraków 2011 (praca niepublikowana).
- US EPA, *Control of mercury emissions from coal-fired electric utility boilers. Interim report including errata data*, 3-21-02, EPA-600/R-01-109, 2002.
- S.X.L. Wang, L. Zhang, G.H. Li, Y. Wu, J. Hao, N. Pirrone, F. Sprovieri, M.P. Ancone, *Atmos. Chem. Phys.* 2010, **10**, 1183.
- L. Zhang, Y. Zhuo, L. Chen, X. Xu, Ch. Chen, *Fuel Process. Technol.* 2008, **89**, 1033.
- Q. Wang, W. Shen, Z. Ma, *China Environ. Sci.* 1999, **19**, 318.
- D.G. Streets, J. Hao, Y. Wu, J. Jiang, M. Chan, H. Tian, X. Feng, *Atmos. Environ.* 2005, **39**, 7789.
- J. Jiang, J. Hao, Y. Wu, G.S. David, L. Duan, H. Tian, *Environ. Sci.* 2005, **26**, 34.
- M.A. Gostomczyk, M. Jędrusik, A. Świerczok, *Mat. POL-EMIS, Polanica Zdrój*, 16–19 czerwca 2010 r., 135.
- T. Gale, B. Lani, G. Offen, *Fuel Process. Technol.* 2008, **89**, 139.
- Y.V. Nguyen, G.F. Pessione, *Mat. Power Plant Air Pollution Control Symposium*, Baltimore, 28–31 sierpnia 2008 r.
- T. Chmielniak, K. Głód, E. Misztal, M. Koczyński, *Przem. Chem.* 2010, **89**, 775.
- K.C. Galbreath, C.J. Zygarlicke, *Fuel Process. Technol.* 2000, **65-66**, 289.
- B. Hall, B. Schager, O. Lindqvist, *Water Air Soil Poll.* 1991, **56**, 3.
- G.Y. Gerasimov, *J. Eng. Thermophys.* 2005, **78**, 668.
- K. Panek, Dyrektywa 2010/75/EU w sprawie emisji przemysłowych (IED Industrial Emission Directive) w kontekście emisji rtęci, Ministerstwo Środowiska, Departament Zmian Klimatu i Ochrony Środowiska, Warszawa, 23 maja 2011 r. (materiał niepublikowany).
- M. Bujny, P. Burmistrz, St. Gruszka, W. Janicki, K. Kogut, A. Strugała, *Polityka Energetyczna* 2012, **15**, 161.
- T.D. Brown, D.N. Smith, R.A. Harigs, W.J. O'Dowd, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 1999, **49**, 1.
- R.M. Prestbo, N.S. Bloom, *Water Air Soil Poll.* 1995, **80**, 145.
- J.H. Pavlish, L.L. Hamre, Y. Zhuang, *Fuel* 2010, **89**, 838.
- K. Srogi, *Wiad. Górnicze* 2007, nr 10, 575.
- C. Zhang, G. Chen, T. Yang, L. Guoging, C. Mak, D. Kelly, Z. Xu, *Energy Fuels* 2007, **21**, 485.
- C.W. Lee, S.D. Serre, Y. Zhao, S.J. Lee, T.W. Hastings, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 2008, **58**, 484.
- F.E. Huggins, N. Yap, G.P. Huffman, C.L. Senior, *Fuel Process. Technol.* 2003, **82**, 167.
- B. Wu, T.W. Peterson, F. Shadman, C.L. Senior, J.R. Morency, F.E. Huggins, G.P. Huffman, *Fuel Process. Technol.* 2000, **63**, 93.
- A. Głodek, J.U.M. Pacyna, *Ochr. Powietrza Probl. Odpadów* 2007, **41**, 53.
- J.C.S. Chang, S.B. Ghorishi, *Environ. Sci. Technol.* 2003, **37**, 5763.
- M. Berry, R. Semmes, T. Campbell, S. Glesmann, R. Glesmann, *Mat. Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium*, Baltimore, MD, Curran Associates, 2006.
- J.C. Hower, C.L. Senior, E.M. Suuberg, R.H. Hurt, J.L. Wilcox, E.S. Olson, *Prog. Ener. Combust.* 2010, **36**, 510.
- H. Aleksa, F. Dyduch, K. Wiechowski, *Górnictwo Geoinżynieria* 2007, **3**, nr 1, 35.
- C. Mak, J. Choung, R. Beauchamp, D.J.A. Kelly, Z. Xu, *Int. J. Coal Prep. Util.* 2008, **28**, 115.
- B. Toole-O'Neil, S.J. Tewart, R.B. Finkelman, R. Akers, *Fuel* 1999, **78**, 47.
- D. Tao, A. Sobhy, Q. Li, R. Honaker, Y. Zhao, *Int. J. Coal Prep. Util.* 2011, **31**, 187.
- T. Dziok, A. Strugała, A. Rozwadowski, J. Górecki, S. Ziomber, *Polityka Energetyczna* 2014, **17**, nr 4, 277.
- Y. Cao, Z.Y. Gao, J.S. Zhu, Q. Wang, Y. Huang, Ch. Chiu, B. Parker, P. Chu, W.P. Pan, *Environ. Sci. Technol.* 2008, **42**, 256.
- S. Niksa, N. Fujiwara, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 2005, **55**, 930.
- S.H. Liu, N.Q. Yan, Z.R. Liu, Z. Qu, H.P. Wang, S.G. Chang, C. Miller, *Environ. Sci. Technol.* 2007, **41**, 1405.
- E.S. Olson, A. Azenkeng, J.D. Laumb, R.R. Jensen, S.A. Benson, M.R. Hoffmann, *Fuel Process. Technol.* 2009, **90**, 1360.
- J. Bustard, M. Durham, T. Starns, C. Lindsey, C. Martin, R. Schlager, K. Baldrey, *Fuel Process. Technol.* 2004, **85**, 549.
- A. Karcz, P. Burmistrz, [w:] *Neue Entwicklungen zur adsorptiven Gas- und Wasserreinigung* (red. W. Heschel), Freiburger Forschungshefte, A 859, 2000, 97.
- A. Karcz, P. Burmistrz, [w:] *Przemiany środowiska naturalnego a ekorozwój* (red. M.J. Kotarba), Kraków 2001, 229.