

AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE
WYDZIAŁ ENERGETYKI I PALIW

KATEDRA CHEMII WĘGLA I NAUK O ŚRODOWISKU

Praca dyplomowa magisterska

*Testy sorbentów do usuwania rtęci ze spalin i gazów
procesowych.*

*Tests of sorbents for the removal of mercury from flue and
process gases.*

Autor:
Kierunek studiów:
Opiekun pracy:

Zuzanna Agnieszka Tomaszek
Nowoczesne Technologie Paliwowe
dr hab. inż. Jerzy Górecki, prof. AGH

Kraków, 2023

Serdecznie dziękuję mojemu Promotorowi
dr hab. inż. Jerzemu Góreckiemu, prof.
AGH, za cierpliwość, cenne wskazówki
oraz poświęcony mi czas w trakcie
realizacji tej pracy.

Spis treści

Streszczenie	7
Summary	8
Cel pracy	9
Część teoretyczna	9
1. Rtęć- ogólna charakterystyka pierwiastka	9
1.1. Toksyczność rtęci i jej wpływ na organizm człowieka.....	12
1.2. Źródła emisji rtęci	15
1.3. Emisja rtęci w Polsce	15
2. Pomiar stężenia rtęci w przemyśle.....	18
2.1. Normy prawne.....	18
2.2. Specjacja rtęci w gazach spalinowych	19
2.3. Metody pomiarów stężenia rtęci w gazach spalinowych.....	20
3. Metody ograniczania emisji rtęci do atmosfery.....	22
3.1. Metody pasywne	22
3.2. Metody aktywne.....	23
Część praktyczna	24
4. Aparatura	24
4.1. Układ do testów sorbentów	26
4.2. Mieszadło planetarne	33
5. Materiały	34
6. Procedury	36
6.1. Przygotowanie paliwa	36
6.2. Przygotowanie mieszanki testowej	36
6.3. Procedura testowa	37
7. Wyniki badań.....	39
7.1. Wstępne testy sorbentów.....	40
7.2. Modyfikacja układu	43
7.2.1. Moduł kontroli czystości trójnika i płuczek	43
7.2.2. Zawór odcinający analizator TESTO 350	43
7.2.3. Modyfikacja filtra pyłowego komory testowej	44
7.2.4. Izolacja rurki łączącej komorę spalania z filtrem pyłowym.....	44
7.3. Modyfikacja procedury pomiarowej	45

7.3.1. Testy układu do testów sorbentów	50
7.3.2. Powtarzalność	50
7.3.3. Zależność efektywności sorbentu od stężenia rtęci w spalinach	52
7.3.4. Zależność efektywności sorbentu od składu spalin	53
7.3.5. Wpływ stężenia sorbentu w mieszance na stopień usunięcia rtęci ze spalin	56
7.4. Testy sorbentów	57
7.4.1. Wyniki testów sorbentów	57
8. Podsumowanie	62
Literatura	64

Streszczenie

Ze względu na toksyczność rtęci, stężenie tego pierwiastka w środowisku i emisja ze źródeł antropogenicznych są kontrolowane w sposób ciągły w celu sprostania coraz bardziej restrykcyjnym normom. Czynnikiem antropogenicznym mającym największy wpływ na emisję rtęci na świecie jest przemysł energetyczny, obejmujący spalanie paliw kopalnych (węgiel brunatny i kamienny). W celu ograniczenia emisji rtęci do atmosfery, w elektrowniach wykorzystywane są zarówno metody pasywne, jak i aktywne. Do najbardziej popularnych metod aktywnych zaliczana jest adsorpcja z zastosowaniem sorbentów.

Głównym celem niniejszej pracy było przetestowanie sorbentów firmy Absory: ID 195 i ID B oraz sorbentów pochodzących z Czeskiego Uniwersytetu Technicznego w Pradze: BPAC+, Sorbacal i Dioxorb służących do usuwania Hg ze spalin.

Do testowania sorbentów wykorzystano skonstruowany na AGH układ do testów sorbentów. Do generowania spalin w układzie służył laboratoryjny generator spalin. W celu wzbogacenia spalin w dodatkową rtęć i uzyskania stężenia na poziomie $30 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ (odwzorowanie warunków panujących w elektrowni) wykorzystano pompę rtęci z workiem Tedlar zawierającym pary rtęci. W czasie testów używano wibracyjnego modułu do testów sorbentów, umożliwiającego dozowanie mieszanki, zawierającej testowany sorbent, do wnętrza komory reakcyjnej, przez którą przepływały spaliny.

Osiągnięcie ostatecznego celu, którym były testy skuteczności sorbentów, wymagało przeprowadzenia wstępnych testów i otrzymania powtarzalności wyników. Ze względu na duży rozrzut wyników podczas wstępnych testów zmodyfikowano układ do testów sorbentów i procedurę pomiarową. Modyfikacja układu i procedury pozwoliła na zwiększenie powtarzalności wyników do poziomu $\text{RSD}\%=2,9\%$ ($n=3$).

W ramach dalszych badań zbadano wpływ stężenia rtęci w gazach spalinowych, składu spalin oraz stężenia sorbentu w mieszance testowej na efektywność sorbentu ID 195.

Dla sorbentu 0,1% ID 195 stwierdzono spadek stopnia usunięcia rtęci ze spalin, wraz ze wzrostem stężenia rtęci w spalinach. Otrzymano 55% skuteczność sorbentu dla stężenia $20 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$, a po zwiększeniu stężenia do $40 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$, skuteczność sorbentu 0,1% ID 195 zmalała do 39%. Stwierdzono wzrost efektywności sorbentu 0,1% ID 195 na skutek wzrostu współczynnika λ (zmiana składu spalin). Największą skuteczność tego sorbentu osiągnięto dla $\lambda=2,4$ i wynosi ona 53%. W czasie testów sorbentu 0,1% ID 195 stwierdzono, że mieszanki o stężeniu 0,1% tego sorbentu usuwają rtęć ze spalin około

dwukrotnie lepiej, niż mieszanki o stężeniu 0,02%. W czasie badania wpływu składu spalin na stopień usunięcia rtęci ze spalin przez sorbent 0,1% ID 195 zaobserwowano spadek efektywności tego sorbentu wraz ze wzrostem stężenia SO₂ w spalinach.

Skuteczności sorbentów (% usuniętej rtęci ze spalin) ID B, Dioxorb oraz Sorbacal wyniosły odpowiednio 24,8%, 9,0% oraz 7,8%. Względne skuteczności tych sorbentów w odniesieniu do sorbentu BPAC+ wyniosły odpowiednio: 40,6%, 14,7% oraz 12,7%.

Summary

Due to the toxicity of mercury, this element is required to be removed from flue gases in power plants in order to comply with more and more rigorous standards. One of those so-called active methods for mercury removal from flue gases is mercury adsorption involving sorbents usage. The main goal of this research was to compare effectiveness of the removal of mercury by sorbents from Absory Company: ID 195 and ID B and from Czech Technical University in Prague: Sorbacal, Dioxorb and BPAC+. To realise the research, the sorbent testing system constructed by AGH was used. Flue gas laboratory generator, mercury pump with Tedlar bag and vibrating module for sorbent testing were used in order to generate flue gases, enrich flue gases in mercury in concentration of 30 µg/m³_N (similar to industry) and to enable sorbent dosing, respectively.

To achieve the main goal, which was sorbents testing, preliminary tests were carried out and the sorbent testing system with the measuring procedure were modified to achieve repeatability (successive measurements), which allowed to obtain RSD amounting to 2,9% (n=3). Further studies were focusing on the influence of mercury concentration in flue gases, flue composition and concentration of sorbent in tested blends, on the efficiency of sorbent ID 195. The studies showed, that the efficiency of ID 195 decreases from 55% to 39% while mercury concentration in flue gases increases from 20 µg/m³_N to 40 µg/m³_N. The highest effectiveness (53%) of 0,1% ID 195 was obtained for λ=2,4 (flue gas composition). The studies indicated, that blends including 0,1 % ID 195 remove mercury approximately twice better than blends including 0,02% the same sorbent. The highest efficiency among investigated sorbents was obtained for 0,1% ID 195 which amounts to 49,5% (81,01% is its relative efficiency, regarding to BPAC+). Relative effectiveness of the rest of sorbents: 0,1% ID B, 0,1% Dioxorb and 0,1% Sorbacal, was 40,59%, 14,73%, 12,77%, respectively.

Cel pracy

Głównym celem niniejszej pracy było porównanie efektywności nowo projektowanych sorbentów do usuwania rtęci ze spalin z sorbentami komercyjnymi. Aby zrealizować główny cel badań konieczne było zoptymalizowanie układu testowego i procedury pomiarowej oraz określenie wpływu warunków testów na skuteczność usuwania rtęci przez testowane sorbenty.

Część teoretyczna

1. Rtęć- ogólna charakterystyka pierwiastka

Rtęć jest pierwiastkiem należącym do metali szlachetnych z grupy cynkowców. Jak większość metali, posiada barwę srebrzystobiałą i silny połysk. Jest jednak niezwykle toksyczna. Spośród metali przejściowych, posiada największą liczbę atomową i masę atomową równą 200,59 u. Rtęć jest jedynym metalem występującym w temperaturze pokojowej w formie ciekłej. Oprócz rtęci, pierwiastkiem będącym w stanie ciekłym jest również brom- ten należy jednak do niemetali.



Rys. 1. Rtęć metaliczna [14]

Rtęć posiada najniższą przewodność elektryczną i cieplną spośród wszystkich pierwiastków metalicznych. Gęstość względną rtęci jest 13 krotnie większa od wody i wynosi 13,596. Temperatura krzepnięcia rtęci sięga prawie -40°C . Tak niska temperatura krzepnięcia wynika z faktu, że rtęć posiada stabilną konfigurację elektronową i całkowicie wypełnione orbitale s, d i f, co powoduje, że jej atomy

niechętnie udostępniają swoje elektrony, a wiązania między atomami są mniej trwałe [12]. Temperatura wrzenia rtęci pod ciśnieniem 1 atm wynosi 357°C [4].

Najczęściej spotykane stopnie utlenienia rtęci to I i II. Kationy rtęci, w zależności od stopnia utlenienia, mogą tworzyć wiele różnych soli, wśród których można wyróżnić halogenki rtęci Hg_2X_2 , gdzie X to odpowiedni fluorowec (brom, chrom, fluor, jod), sole tiocyjanianowe, o wzorze $Hg(SCN)_2$, siarczek rtęci HgS , zwany inaczej cynobrem, a także kompleksy cyjankowe $Hg(CN)^{3-}$ i $Hg(CN)_4^{2-}$ [5].

Rtęć bardzo łatwo reaguje również ze związkami organicznymi, tworząc związki alkilortęciowe, arylortęciowe oraz alkoksyrteciowe. Dwa ostatnie są stosunkowo nietrwałe, natomiast związki alkilortęciowe tj. metylortęć, wykazują wysoką trwałość w organizmach, co przekłada się na ich toksyczne działanie. Moc wiązania węgiel-rtęć, przekładająca się na stabilność związku organicznego, zależy od rodzaju rodnika organicznego [5].

Jeśli chodzi o formy rtęci, w których występuje, można wyróżnić rtęć metaliczną (Hg^0), nieorganiczną (Hg_2^{2+} i Hg^{2+}) i organiczną.

Formy rtęci można z kolei podzielić pod względem właściwości na lotne, łatwo rozpuszczalne w wodzie oraz trudno rozpuszczalne kompleksy organiczne. Do lotnych form rtęci zaliczana jest Hg^0 oraz dimetylortęć $(CH_3)_2Hg$. Do form łatwo rozpuszczalnych w wodzie należy $HgCl_2$ i Hg^{2+} , natomiast do form trudno rozpuszczalnych CH_3Hg^+ oraz CH_3HgS [5].

Rtęć otrzymywana jest przemysłowo z pomarańczowo-czerwonego minerału zwanego cynobrem, składającego się z głównie z siarczku rtęci (II) HgS [12].

Rtęć znalazła zastosowanie w miernikach takich jak termometry i barometry, jako metal zwiększający swoją objętość wraz ze wzrostem temperatury, jednak ze względu na jej wysoką toksyczność, obecnie rzadko jest stosowana w tych urządzeniach. Wykorzystywano ją również do produkcji wyposażenia elektrycznego, tj. wyłączniki, oscylatory, prostowniki, elektrody i baterie [10]. W Unii Europejskiej zabroniono stosowania zawierających rtęć baterii, a także termometrów, barometrów i ciśnieniomierzy. Rtęć nie jest również dozwolona w sprzęcie elektronicznym (przełączniki i przekaźniki) oraz jako katalizator i składnik elektrod w procesach przemysłowych, w przeciwieństwie do Stanów Zjednoczonych, gdzie np. termometry, mankiety do pomiaru ciśnienia krwi czy baterie zawierające rtęć są nadal stosowane. Jedynymi rodzajami baterii zawierającymi rtęć w US są baterie guzikowe oraz baterie z tlenkiem rtęci [31,32].

Rtęć wykorzystywano również w wysokociśnieniowych lampach rtęciowych. W Unii Europejskiej energooszczędne lampy wykorzystujące technologię rtęciową są dozwolone, jednak tylko z obniżoną zawartością rtęci [32], to samo w US [31].

Ze względu na fakt, że rtęć łatwo tworzy stopy z metalami takimi jak złoto, srebro czy cyna, wykorzystywano ją do wydobywania złota i srebra z ich rud w procesie amalgamacji. Proces ten polegał na rozpuszczeniu złota i srebra w rtęci i utworzenia tzw. amalgamatów, a następnie na odparowaniu rtęci w celu odzyskania tych metali. Do wydobywania złota rtęć stosowana jest obecnie. Ponadto, rtęć wykorzystywano w amalgamatach stosowanych do wyrobu plomb dentystycznych, jednak dziś amalgamaty zastępowane są przez syntetyczne materiały kompozytowe. W krajach UE zabronione jest stosowanie amalgamatów dentystycznych na wrażliwych pacjentach, a na rok 2030 przewidywane jest całkowite zaprzestanie stosowania amalgamatów [31]. Jeśli chodzi o produkty farmaceutyczne, w Stanach Zjednoczonych rtęć wykorzystywana jest nadal zwykle w bardzo małych ilościach jako środek konserwujący lub przeciwbakteryjny w lekach dostępnych bez recepty i na receptę, np. w antybiotykach, kroplach do oczu, czy amalgamatach dentystycznych, a związki rtęci są nadal stosowane jako substancje konserwujące w szczepionkach (tiomersal) [31].

Rtęć ogrzewana do temperatury wrzenia absorbuje tlen i przekształca się do krystalicznego proszku o barwie czerwonej, tlenku rtęci (II) HgO [4].

HgO stosowano jako pigment do farb przeznaczonych do malowania łodzi, statków, jachtów, promów i innych statków wodnych, a także szybów wiertniczych. Tego typu farby stosowano do zabezpieczenia zewnętrznej powierzchni łodzi stale narażonej na kontakt z wodą, tworząc na niej wodoodporną powłokę ochronną. Do nieorganicznych związków rtęci należy również tlenek rtęci (I) Hg_2O barwy czarnej, który używano w maściach do skóry. Zgodnie z literaturą [13], rtęć na II stopniu utlenienia stosowana jest nadal jako składnik preparatów przeciwstarzeniowych oraz rozjaśniających balsamów do skóry [13]. W Europie i Stanach Zjednoczonych nie produkuje się wyżej wymienionych kosmetyków, jednak w krajach latynoskich, azjatyckich, afrykańskich lub bliskowschodnich mogą być nadal sprzedawane [32].

Biały proszek chlorku rtęci (II), HgCl_2 , rozpuszczalny w wodzie i alkoholu stosowany był jako środek konserwujący drewno. Ze względu na to, że jest niezwykle trujący, wykorzystywany był również jako środek biobójczy. HgCl_2 używano także w garbarstwie, jako zaprawa farbiarska oraz jako żrący środek antyseptyczny w medycynie [4]. Siarczek rtęci (II) HgS o barwie pomarańczowo-czerwonej powstały w

wyniku bezpośredniego ogrzewania rtęci i siarki, można uznać za najstarszy pigment stosowany do barwienia farb. Do organicznych związków rtęci, z kolei, można zaliczyć merkurochrom o wzorze $C_{20}H_8O_6Na_2Br_2Hg$. Związek ten tworzy zielone kryształy, które po rozpuszczeniu w wodzie dają intensywnie czerwone zabarwienie roztworu. Merkurochrom stosowano jako środek odkażający. W dzisiejszych czasach w krajach UE powyższe związki zostały wycofane z użycia. W lipcu 2023 r. Komisja Europejska zaproponowała zmianę obecnych przepisów w celu dalszego ograniczenia pozostałych zastosowań rtęci w UE [32].

Rtęć tworzy ogromną ilość związków, z których wszystkie należą do trujących, a kilka z nich są wybuchowe [4]. Do najbardziej toksycznych związków rtęci należą dimetylortęć i metylortęć. Związki te kumulują się w narządach, takich jak nerki i mózg i wyrządzają szkody w organizmie [5].

Zanieczyszczenie środowiska rtęcią określane jest jako trwałe- wprowadzenie do obiegu tego pierwiastka powoduje, że nie ulega on przekształceniu do form nieszkodliwych [8]. Za najwyższe dopuszczalne stężenie rtęci w środowisku uznawane jest stężenie $0,02 \text{ mg/m}^3$ [3].

1.1. Toksyczność rtęci i jej wpływ na organizm człowieka

Rtęć uważana jest za jeden z najbardziej szkodliwych i toksycznych pierwiastków występujących w przyrodzie. Może stanowić zagrożenie dla zdrowia i życia organizmów żywych. Rtęć może przedostawać się do organizmu trzema drogami. Główną dla człowieka drogą przenikania Hg do organizmu jest droga oddechowa. Hg dostaje się do organizmu w wyniku wdychania powietrza zawierającego pary rtęci. Innymi możliwymi drogami wnikania Hg są skóra i droga pokarmowa. Drogą pokarmową rtęć przedostaje się do organizmu poprzez łańcuch pokarmowy- w wyniku spożywania dużej ilości ryb i owoców morza.

Do istotnych źródeł narażenia ludzi na rtęć należy, jak już wcześniej wspomniano, dieta obfita w ryby i owoce morza, ale także posiadanie amalgamatów stomatologicznych, czy narażenie zawodowe związane z procesami produkcji chloru [2].

Związki rtęci są toksyczne dla układu nerwowego, sercowo-naczyniowego, hormonalnego, kostnego, moczowego, płciowego i odpornościowego.

Szkodliwość rtęci zależy od następujących czynników:

- formy chemicznej: rtęć metaliczna i sole rtęci. Rtęć metaliczna to forma rtęci przedostająca się do organizmu w postaci par drogami oddechowymi. Najbardziej

narażeni na zatrucie rtęcią metaliczną byli pracownicy zakładów przemysłowych, gdzie rtęć wykorzystywano do procesów takich jak produkcja chloru. Obecnie nie produkuje się rtęci tą metodą. Jeśli chodzi o zatrucia solami rtęci przez drogi oddechowe, to są one obserwowane stosunkowo rzadko, ponieważ sole rtęci w temperaturze pokojowej są zwykle nietotne.

- drogi narażenia,
- ilości i czasu narażenia
- podatności osoby narażonej na ten pierwiastek, tj. wiek, czy kondycja zdrowia przyswajającego [1].

W Tabeli 1 przedstawiono wpływ rtęci na poszczególne układy człowieka.

Tab. 1. Wpływ rtęci na układy człowieka [1].

Układ nerwowy	kumulacja rtęci w korze mózgowej i mózdzku, zmiany w obrębie centralnego układu nerwowego, możliwe zwiększone ryzyko powstania lub zaostrzenia objawów stwardnienia zanikowego bocznego, stwardnienia rozsianego, choroby Parkinsona i choroby Alzheimerera
Układ krążenia	zwiększone ciśnienie krwi, zawał
Układ hormonalny	kumulacja rtęci w gruczołach endokrynych, zwiększone ryzyko zaburzeń hormonalnych- zaburzenie steroidogenezy
Układ kostny	kumulacja rtęci w tkance kostnej i chrzęstnej
Układ moczowy	kumulacja rtęci w nerkach- największe stężenie rtęci kumulowane jest w korze nerki
Układ płciowy	u dzieci: zwiększone ryzyko wystąpienia wad wrodzonych, u mężczyzn: zwiększone ryzyko impotencji i niepłodności spowodowanej zmniejszeniem liczby i ruchliwości plemników, u kobiet: zwiększone ryzyko poronień i zaburzeń miesiączkowych
Układ odpornościowy	zwiększone ryzyko zaburzeń autoimmunologicznych, zmniejszenie odporności organizmu

Należy wspomnieć, że największa dopuszczalna dawka rtęci na kilogram masy ciała, w organizmie człowieka to 0,04 mg/kg masy ciała, a dawka śmiertelna dla człowieka wynosi 0,2-0,4g rtęci całkowitej.

1.2. Źródła emisji rtęci

Na emisję rtęci do środowiska mają wpływ zarówno czynniki naturalne, jak i antropogeniczne.

Jeśli chodzi o źródła naturalne, to największa ilość rtęci emitowana jest na skutek erupcji wulkanów. Do pozostałych czynników można zaliczyć odsłonięcie rud, erozję i wietrzenie minerałów, emisję ze złóż gazu ziemnego, a także procesy biologicznej metylacji [5]. Zgodnie z literaturą z 2015 roku [5], roczna emisja rtęci do środowiska na świecie wynosiła 4400-7500 ton, z czego 1/3 tej emisji pochodziła ze źródeł naturalnych, a 2/3 ze źródeł antropogenicznych.

Wpływ czynników antropogenicznych na emisję rtęci do środowiska związany jest ze wzrostem uprzemysłowienia. Głównym źródłem antropogenicznej emisji tego pierwiastka jest przemysł energetyczny, obejmujący spalanie paliw kopalnych, w tym węgla kamiennego i brunatnego w energetyce (elektrownie i elektrociepłownie). Do innych czynników antropogenicznych należą przemysł chemiczny, papierniczy i farmaceutyczny, a także spalanie odpadów oraz wydobycie złota [8].

Jeśli chodzi o przemysł chemiczny, to na emisję rtęci wpływ ma produkcja cementu. Udział emisji rtęci generowany przez produkcję cementu w 2005 roku na świecie wynosił 5,6%, a w 2015 roku wzrósł do 10,5% . W wyniku produkcji cementu, kraje UE w latach 2007-2017 emitowały między 2700 a 3810 kg rtęci rocznie [17].

W wyniku wymienionych wyżej czynników antropogenicznych, w Polsce, w roku 2020, do środowiska wyemitowane zostało 7,63 Mg rtęci [9].

1.3. Emisja rtęci w Polsce

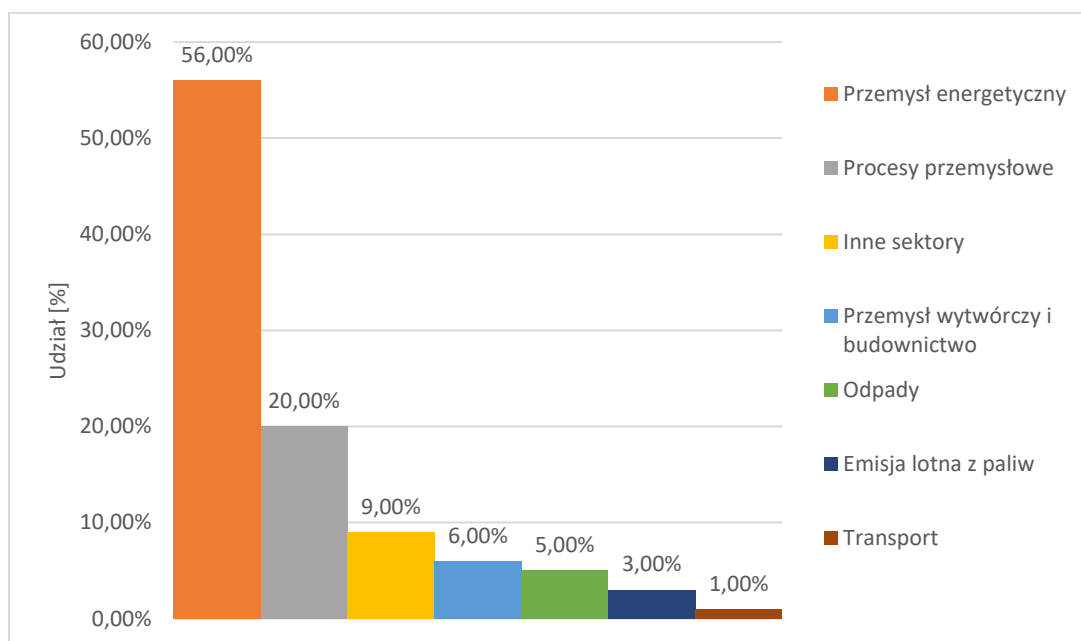
Światowa emisja rtęci do atmosfery, związana z działalnością człowieka, szacowana jest na ok. 2000 Mg/rok. Jak wspomniano w rozdziale 1.2, największy udział w emisji rtęci do atmosfery stanowi spalanie i przeróbka węgla. Przykładowo, w Chinach roczna emisja rtęci do atmosfery ze spalania węgla szacowana jest na ok. 161,6-219,5 Mg [6]. W 2014 roku kraje Unii Europejskiej wyemitowały łącznie 58,38 Mg rtęci, a 83% stanowiło przemysłowe zużycie węgla [15]. Według danych z Krajowego Ośrodka Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBiZE) z 2014 roku, Polska należy do największych emitorów rtęci w całej Europie. Emisja rtęci w Polsce w 2014 roku wynosiła 10,85 Mg, co stanowiło 1/6 emisji w całej UE. Przyczynami takiego efektu było spalanie węgla w elektrowniach i elektrociepłowniach, sięgające 49,6% udziału

oraz przemysłowe i nieprzemysłowe procesy spalania, wynoszące odpowiednio 35,1% i 9,3 %, a także przemysł metalurgiczny– 5,6 % [15].

W procesie produkcji cementu, w latach 2007-2017, kraje UE emitowały 2700-3800 kg rtęci każdego roku. W tym czasie, na skutek produkcji cementu, Polska emitowała od 173 do 839 kg rtęci każdego roku [17].

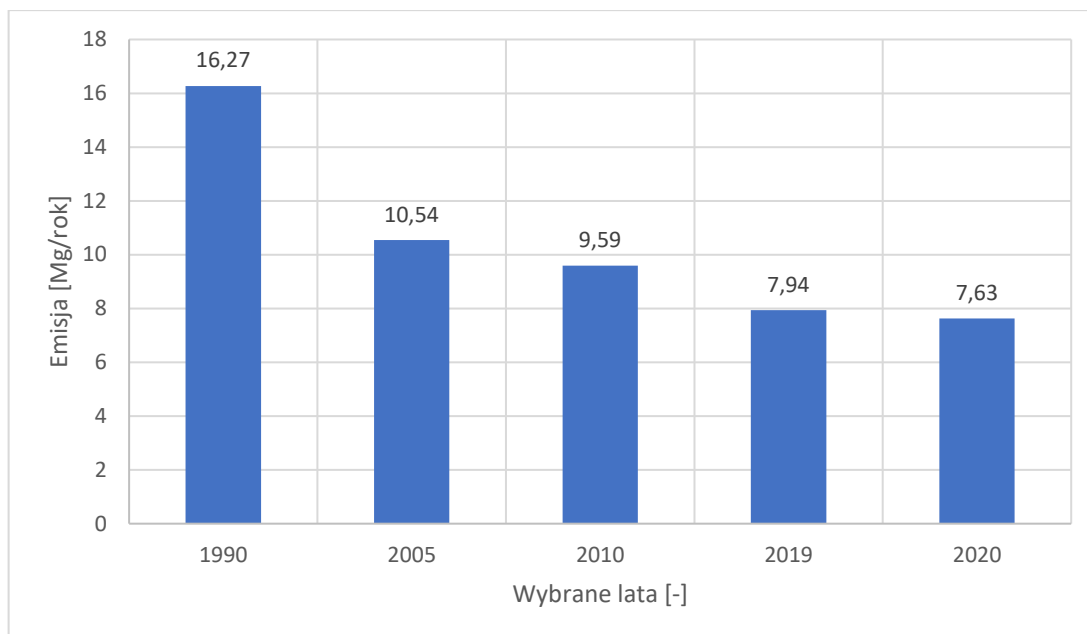
Warto wspomnieć, że za ponad 90% emisji rtęci do atmosfery w Polsce odpowiadają procesy związane z wykorzystaniem węgla [15]. W 2013 roku 87% energii elektrycznej i ciepłej wygenerowane zostało z 35,325 miliona Mg węgla kamiennego subbitumicznego i z 61,798 miliona Mg węgla brunatnego.

Zestawienie antropogenicznych źródeł emisji rtęci w Polsce w 2020 r. przedstawiono na Rys. 2, a emisję rtęci ze źródeł antropogenicznych w wybranych latach na Rys. 3.



Rys. 2. Udział % antropogenicznych źródeł emisji rtęci w Polsce w 2020 r. [9].

Jak wynika z rysunku 2, emisja rtęci ze źródeł antropogenicznych w Polsce w 2020 r. pochodziła głównie z przemysłu energetycznego i wynosiła 56 %.



Rys. 3. Emisja rtęci ze źródeł antropogenicznych [Mg/rok] [9].

Na Rys. 3 można zaobserwować stopniowy spadek emisji rtęci ze źródeł antropogenicznych na przestrzeni 30 lat. W 1990 roku emisja wynosiła 16,27 Mg/rok, a w roku 2020 zmniejszyła się o ponad połowę i wynosi 7,63 Mg/rok. Tendencja spadkowa ma związek z wprowadzeniem bardziej rygorystycznych norm w przemyśle (m.in. energetycznym) odnośnie uwalniania tego pierwiastka do atmosfery.

Obecnie w wyniku przedstawionych na Rys. 2 procesów, można oszacować, że rocznie w Polsce do środowiska emitowane jest ok. 7,5 Mg rtęci.

Rtęć obecna w węglu występuje w substancji organicznej i mineralnej węgla. Udział rtęci związanej z substancją mineralną węgla wynosi 54-63%, a z substancją organiczną 37-46%. [15]. Rtęć w węglu związana jest głównie z minerałami zawierającymi siarczki, takimi jak piryt.

Zgodnie z literaturą, rtęć może być usunięta z węgla w wyniku procesów wzbogacania i na skutek takiego procesu zostaje usunięte 10-60% rtęci [15]. Proces wzbogacania możliwy jest jednak wtedy, kiedy większa ilość rtęci w węglu znajduje się w jego substancji mineralnej. Wzbogacanie węgla obejmuje przeróbkę mechaniczną, do której należy wzbogacanie w cieczach ciężkich, osadzarkach, czy metody flotacji [6].

Zawartość rtęci w węglach jest relatywnie niska i wynosi od kilkudziesięciu do kilkuset $\mu\text{g}/\text{kg}$. [15]. Zgodnie z danymi literaturowymi [10], węgiel brunatny zawiera większe ilości rtęci, niż węgiel kamienny- zawartość rtęci w węglu brunatnym wynosi 0,32 mg

Hg/kg, a dla węgla kamiennego to 0,1-0,15mg Hg/kg. Wg. źródła [6] średnia emisja rtęci w polskim węglu w stanie roboczym wynosi 25-300 ppb dla węgla kamiennego i 100-450 dla węgla brunatnego. Węgiel do spalania pochodzący z USA zawiera średnio 171 ppb (brunatny) i 69-81 ppb (odpowiednio dla węgla kamiennych subbitumicznych i bitumicznych). W elektrowniach w Chinach spalany jest z kolei węgiel, zawierający średnio 144 ppb rtęci [6].

2. Pomiary stężenia rtęci w przemyśle

Ze względu na toksyczność rtęci oraz kolejne regulacje prawne, coraz większą wagę przykładają się do oznaczania tego pierwiastka w środowisku i w przemyśle. W przeciągu kilkunastu lat zostały uchwalone dyrektywy, które miały na celu systematyczne monitorowanie emisji tego pierwiastka do środowiska, związanej ze źródłami antropogenicznymi. Pomiary stężenia rtęci niejednokrotnie stanowią wyzwanie ze względu na właściwości Hg^{2+} , która często gromadzi się na elementach układu, powodując jego zanieczyszczenie, co wpływa na trudności w otrzymaniu wiarygodnych wyników pomiarów.

2.1. Normy prawne

Jak wspomniano w poprzednich rozdziałach, jednym z głównych źródeł rtęci do atmosfery jest spalanie paliw kopalnych takich jak węgiel kamienny i węgiel brunatny, które nadal są głównym paliwem używanym w wielu elektrowniach. W trakcie spalania węgla, na skutek wielu reakcji chemicznych, rtęć uwalniana jest do gazów spalinowych w trzech formach: elementarnej (metalicznej) Hg^0 , utlenionej (Hg^{2+}) oraz związana na cząstkach pyłu zawieszonego (Hg_p). Największy udział w spalinach ma rtęć metaliczna. Według danych z 84 elektrowni, udział poszczególnych form rtęci w spalinach jest następujący: 87% Hg^0 , 5% Hg^{2+} i 8 % Hg_p i dotyczy całkowitej emisji rtęci do atmosfery [25].

W celu ograniczenia emisji rtęci i jej związków do atmosfery ze źródeł antropogenicznych, w 2013 roku został zawarty traktat w Minamie, którego zadaniem była ochrona zdrowia ludzi i środowiska. Był on pierwszym dokumentem, który ratyfikowano przez wiele lat.

W 2017 roku uchwalono w UE dokument BAT (Najlepsze Dostępne Techniki) dla dużych instalacji spalania. W tym dokumencie założono, że największe ograniczenia

emisyjne dotyczą obiektów, których nominalna moc cieplna przekracza 50 MW. Ponadto, standardy emisyjne zostały zwiększone o następujące zanieczyszczenia: CO, HCl, HF, N₂O i Hg. Jeśli chodzi o rtęć, elektrownie węglowe nie mogą przekroczyć rocznych norm emisji tego pierwiastka do atmosfery, opisanych w Tab. 2.

Tabela 2. Dopuszczalna emisja rtęci [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$] do atmosfery w skali roku [19,23].

Nominalna moc cieplna instalacji spalania [MWth]	Roczny poziom emisji rtęci [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	
	Nowe instalacje	Istniejące instalacje
Węgiel kamienny < 300	< 1-3	< 1-9
Węgiel brunatny < 300	< 1-2	< 1-10
Węgiel kamienny \geq 300	< 1-2	< 1-4
Węgiel brunatny \geq 300	< 1-4	< 1-7

2.2. Specjacja rtęci w gazach spalinowych

Analiza form występowania rtęci w spalinach jest kluczowa, aby emisja tego pierwiastka do środowiska została zredukowana. Jak wspomniano w rozdziale 2.1., w gazach spalinowych, rtęć może występować w postaci metalicznej (Hg^0), w postaci utlenionej (Hg^{2+}) oraz na cząstkach pyłu zawieszonego Hg_p .

Hg^{2+} można stosunkowo łatwo usunąć za pomocą adsorbentów takich jak popioły lotne, które usuwane są następnie w urządzeniach odpylających (elektrofiltry i filtry tkaninowe). Innym sposobem może być usunięcie Hg^{2+} w instalacji mokrego odsiarczania spalin, ponieważ dobrze rozpuszcza się w roztworach wodnych, jednak zgodnie z literaturą [19], związki siarki mogą redukować Hg^{2+} do rtęci elementarnej. Skutkiem takiego zjawiska jest więc ponowne pojawienie się Hg^0 w absorberze WFGD (wet flue-gas desulphurisation).

Rtęć utleniona posiada również zdolność do wiązania się z pyłami unoszącymi się w powietrzu, które mogą być inhalowane do dróg oddechowych człowieka. Może również przenosić się do zbiorników wodnych, gdzie w kontakcie z wodą ulega transformacji do najbardziej toksycznej formy, jaką jest metylortęć MeHg [18].

Istnieją trudności w usunięciu rtęci metalicznej, która w porównaniu z rtęcią utlenioną nie rozpuszcza się w wodzie oraz nie adsorbuje się na sorbentach, w związku z powyższym jest emitowana do atmosfery w postaci par lub jako Hg_p , ponieważ wykazuje tendencję do gromadzenia się na cząstkach pyłów. Rtęć metaliczna (Hg^0) posiada również zdolność do migrowania na dalsze odległości [18].

Podczas spalania węgla, następuje wiele reakcji chemicznych, w wyniku których rozkładane są związki zawierające rtęć. W temperaturze powyżej 600 °C, w kotle znajdują się głównie pary rtęci metalicznej, natomiast w temperaturze poniżej 540 °C dochodzi do utleniania rtęci metalicznej do Hg^+ i Hg^{2+} . Utleniaczami są składniki gazów spalinowych, takie jak NO_2 , HCl , SO_2 , a także popioły lotne.

Od specjacji rtęci w spalinach zależy skuteczność jej usuwania z gazów spalinowych. Jak wspomniano wyżej, ze spalin możliwe jest usunięcie tylko utlenionych form rtęci. [6]

Zgodnie z literaturą [6], dodanie do węgla soli zawierających chlor i brom (głównie chlorki i bromki) korzystnie wpływa na powstawanie stężenia Hg^{2+} w spalinach, w wyniku utlenienia rtęci metalicznej. Udowodniono jednak, że związki bromu skuteczniej utleniają rtęć, w porównaniu do związków chloru, wobec czego są częściej stosowane w przemyśle. Główną zaletą wykorzystania bromu jest duża wydajność utleniania Hg^0 do Hg^{2+} w gazach spalinowych oraz łatwość dozowania.

2.3. Metody pomiarów stężenia rtęci w gazach spalinowych

Metody oznaczania stężenia rtęci w gazach spalinowych można podzielić na manualne oraz z zastosowaniem automatycznych systemów pomiarowych (AMS). Pobór próbek w przypadku metod manualnych jest okresowy, natomiast automatyczne systemy pomiarowe charakteryzują się ciągłym trybem pracy.

Metody manualne to 30B, ASTM D 6784-02 oraz PN-EN 13211:2006, różniące się od siebie m.in. rodzajem oznaczanej rtęci, a także rodzajem materiałów używanych do odpylania gazu i sorbujących z niego rtęć [24]. Porównanie wyżej wymienionych metod zestawiono w Tab. 3.

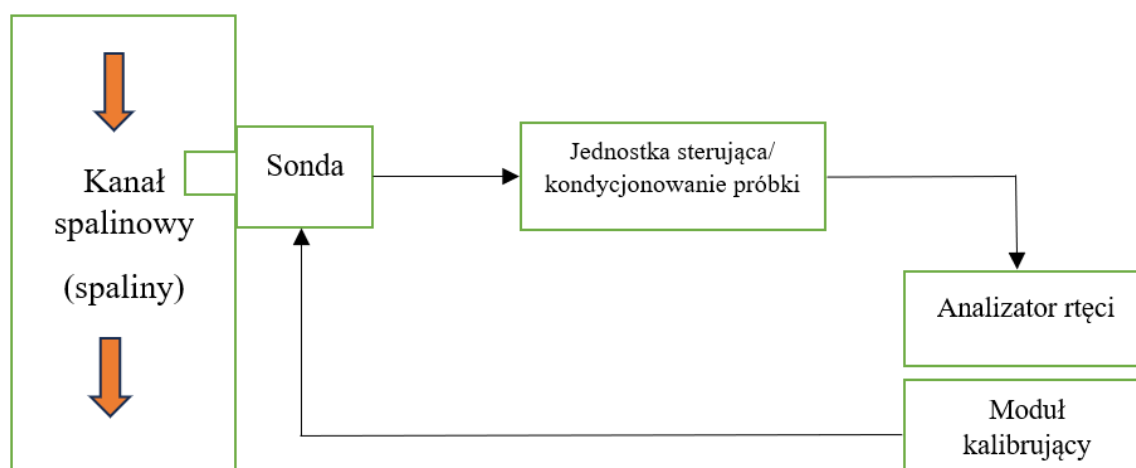
Tabela 3. Porównanie metod manualnych do pomiarów stężenia rtęci z gazów spalinowych [24].

Parametr	30B	ASTM D 6784-02	PN-EN 13211:2006
Forma oznaczanej rtęci	Hg ²⁺ , Hg ⁰	Hg ²⁺ , Hg ⁰ , Hg _p , Hg ^T	Hg ^T
Zakres oznaczanych stężeń rtęci	Brak danych	0,5–100 µg/Nm ³	0,001–0,5 mg/Nm ³
Metoda wychwytywania rtęci	pułapki z sorbentem (np. modyfikowany halogenkami węgiel aktywny)	filtr + zestaw płuczek absorpcyjnych (np. KCl lub HNO ₃ + H ₂ O ₂)	filtr + zestaw płuczek absorpcyjnych (np. KMnO ₄ + H ₂ SO ₄)
Zastosowanie	Metoda referencyjna dla systemów AMS, stosowana przy określonym składzie gazu	Metoda referencyjna dla systemów automatycznych Hg-CEMS	Metoda referencyjna dla systemów automatycznych Hg-CEMS, stosowana przy niskim zapyleniu gazu

Jeśli chodzi o metody automatyczne (AMS), to są to takie metody, w których wykorzystywane są systemy Hg-CEMS (Mercury Continuous Emission Monitoring System). Służą one do pomiaru rtęci w trybie ciągłym. Spośród metod opierających się o system Hg-CEMS, najbardziej popularne są metody spektroskopowe, w tym absorpcyjna spektroskopia atomowa (AAS) oraz fluorescencyjna spektroskopia atomowa (AFS) z techniką zimnych par (CV-AAS, CV- AFS) [22,28]. Systemy Hg-CEMS służą do wykrywania głównie rtęci metalicznej i nie wykrywają rtęci zgromadzonej na cząstkach stałych (Hg_p). Możliwy jest jednak pomiar rtęci całkowitej (Hg^T), W tym celu do układu dodawany jest system redukujący rtęć utlenioną Hg²⁺ do jej formy metalicznej (Hg⁰). Istnieje również pomiar pośredni Hg²⁺, będący różnicą rtęci całkowitej (Hg^T) a metalicznej.

Możliwość zanieczyszczenia spalin związkami zawierającymi chlor, siarkę, czy azot lub niski poziom rtęci w spalinach powodują, że pomiary ciągłe są trudne. Niemniej jednak korelacja analizatorów ciągłych z metodami manualnymi jest bardzo dobra i wynosi 0,999 [24].

Schemat systemu Hg-CEMS przedstawiono na Rys. 4.



Rys. 4. Schemat Hg-CEMS [27]

3. Metody ograniczania emisji rtęci do atmosfery

Ze względu na toksyczność rtęci i możliwość uwolnienia jej do środowiska w wyniku działalności człowieka, kontrola i monitorowanie stężenia tego pierwiastka jest bardzo istotna. Istnieje kilka metod, za pomocą których można ograniczyć emisję rtęci do atmosfery. Metody te można podzielić na pierwotne, stosowane przed spalaniem węgla oraz na metody wtórne, stosowane po spalaniu węgla, za pomocą których usuwana jest rtęć ze spalin. Do metod pierwotnych można zaliczyć selektywny dobór węgla do procesu spalania, wzbogacanie węgla w cieczach ciężkich, osadkach lub flotownikach oraz obróbkę cieplną węgla. Obróbka cieplna węgla dotyczy wstępnej, niskotemperaturowej pirolizy lub spalania węgla w złożu fluidalnym [6]. Jeśli chodzi o metody wtórne, to te można podzielić na pasywne i aktywne.

Metody pasywne uważane są za efektywne, jeśli chodzi o zwiększenie ilości Hg^{2+} w spalinach, którą można usunąć efektywniej za pomocą metod aktywnych.

3.1. Metody pasywne

Metody pasywne wykorzystywane są w przypadkach, kiedy w spalinach znajduje się niewielka ilość rtęci oraz gdy skład spalin jest korzystny- duża ilość chloru, bromu i

żelaza, niska zawartość wapnia. Rtęć usuwana jest wówczas ze spalin równocześnie, podczas procesów oczyszczania spalin z NO_x , SO_x lub pyłów. Do metod pasywnych można zaliczyć np. metodę SCR NO_x (katalicznej selektywnej redukcji tlenków azotu), podczas której usuwane są ze spalin tlenki azotu i równocześnie zachodzi proces utlenienia rtęci metalicznej do Hg^{2+} . Urządzenia SCR zawierają katalizatory- metale takie jak: Pd, Au, Pt [23]. Metodą SCR możliwe jest zmniejszenie udziału rtęci metalicznej z 40-60% do 2-12%, w wyniku jej utlenienia do Hg^{2+} . Powstanie formy utlenionej w spalinach powoduje, że jest ona efektywniej z nich usuwana. Najlepszy efekt metody SCR obserwowany jest dla spalin zawierających duże stężenie Hg^{2+} , pochodzących ze spalania węgla kamiennych i brunatnych zawierających małą ilość chloru [6]. Do metod pasywnych usuwania rtęci ze spalin należy również mokre odsiarczanie spalin i odpylanie.

Jeśli chodzi o skuteczność usuwania rtęci za pomocą systemów zainstalowanych w elektrowniach, to wynosi ona 30-53%. Skuteczność usuwania rtęci za pomocą popiołów lotnych w elektrofiltrach waha się między 2-52 %, a za pomocą mokrego odsiarczania spalin usuwane jest od 1-30% rtęci [21].

Jak wspomniano w rozdziale 2.1, udział poszczególnych form rtęci w gazach spalinowych, na podstawie danych z 84 elektrowni wynosi: 87% Hg^0 , 5% Hg^{2+} i 8 % Hg_p [25]. Czynniki takie jak stosunek rtęci metalicznej (Hg^0) do Hg^{2+} w spalinach, skład spalin oraz ich temperatura, a także skuteczność pracy poszczególnych grup urządzeń (węzłów) oczyszczania spalin- mają wpływ na skuteczność usunięcia rtęci ze spalin. [6] Metody pasywne w większości przypadków są jednak nieskuteczne dla węgla brunatnych, ponieważ zawierają one dużo rtęci, a skład spalin nie jest korzystny (mała ilość chloru, bromu i żelaza, z dużą ilością wapnia). Konieczne jest wówczas zastosowanie metod aktywnych, w celu ograniczenia emisji rtęci do atmosfery.

3.2. Metody aktywne

Metody aktywne stosowane są wtedy, kiedy zawartość rtęci w gazach spalinowych jest wysoka oraz gdy skład pierwiastkowy węgla jest niekorzystny. Jedną z najskuteczniejszych technik jest adsorpcja, która wykorzystuje sorbenty o dużej powierzchni właściwej. Najczęściej spotykanym sorbentem w przemyśle ze względu na swoją specyficzną strukturę jest węgiel aktywny. Sposobami wprowadzania sorbentu do spalin są iniekcje węgla aktywnego oraz adsorpcja rtęci na nieruchomym złożu węgla aktywnego.

Do technik z zastosowaniem iniekcji węgla, wykorzystuje się pyliste węgle aktywne lub bromowane węgle aktywne, a iniekcja może zachodzić przed lub za elektrofiltrem.

Zgodnie z literaturą [20], domieszkowanie sorbentów bromem korzystnie wpływa na skuteczność usuwania przez nie rtęci ze spalin. Bromowany sorbent, pozyskany ze słomy kukurydzy w wyniku prażenia z użyciem pary w 400°C, posiadał lepszą skuteczność od tego samego sorbentu, który nie był domieszkowany. Wyższa skuteczność sorbentu wynika z lepszego utleniania Hg^0 do Hg^{2+} , która łatwiej ulega sorpcji [20].

Sorbenty domieszkuje się również siarką, na przykład stosowany przemysłowo sorbent Dioxorb 807 AK firmy Walhalla, składa się w 70 % z siarczków minerałów ilastych, w 20% z wapna hydratyzowanego, a 10% stanowi węgiel aktywny [29].

Do sorbentów stosowanych przemysłowo należą również sorbenty Sorbacal firmy Lhoist. Są to sorbenty bazujące głównie na wodorotlenku wapnia, wykorzystywane w celu usunięcia kwaśnych zanieczyszczeń ciekłych lub gazowych [30]. Przykładowo, Sorbacal SPS usuwa rtęć w procesach suchego oczyszczania. Powierzchnia BET tego sorbentu przekracza 40 m²/g, a objętość porów wynosi 0,2 cm³/g. Oprócz rtęci, sorbent ten usuwa również tlenki siarki (SO₂ i SO₃), HCl, HF, oraz SeO₂. Tlenki siarki po kontakcie z wapnem hydratyzowanym, usuwane są w postaci soli- siarczynu (IV) wapnia lub siarczynu (VI) wapnia.

Czynnikami wpływającymi na efektywność adsorpcji są:

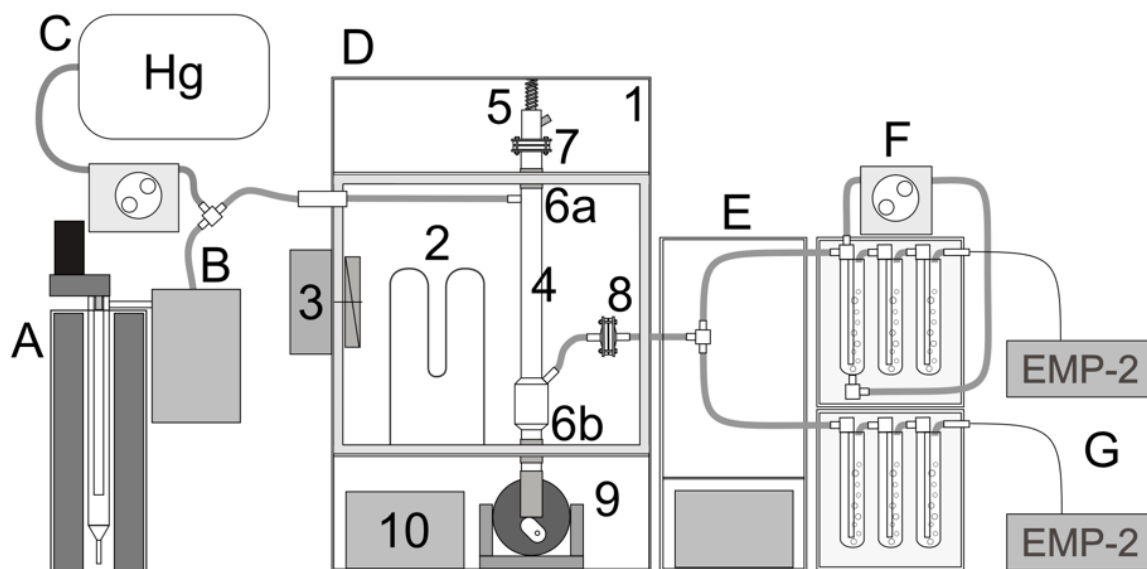
- specjacja rtęci w spalinach (Hg^{2+} bardzo dobrze adsorbowana jest na sorbentach, podczas gdy Hg^0 praktycznie nie jest adsorbowana),
- temperatura spalin (im wyższa temperatura, tym mniejszy efekt sorpcji),
- skład spalin, ilość dozowanego sorbentu (stosunek pierwiastka C do Hg),
- czas kontaktu sorbentu z gazami spalinowymi i stopień ich wzajemnego wymieszania,
- skuteczność urządzeń odpylających (np. elektrofiltrów) [16].

Część praktyczna

4. Aparatura

W badaniach do testów sorbentów wykorzystano układ do testów sorbentów oraz mieszadło planetarne do sporządzania mieszanek testowych. Na Rys. 5. przedstawiono schemat układu do testów sorbentów. Opis tego układu umieszczono w Tab. 4. , w

której główne części układu oznaczono literami od A do G, a szczegółowe elementy układu oznaczono od 1 do 10.



Rys. 5. Schemat układu do testów sorbentów.

Tab. 4. Główne elementy układu do testów sorbentów.

Główne elementy układu	
Symbol	Element układu
A	Laboratoryjny generator spalin
B	Filtr pyłowy
C	Pompa perystaltyczna z workiem Tedlar
D	Wibracyjny moduł do testów sorbentów
E	Trójnik
F	System płuczek WLE 8
G	Detektory rtęci EMP-2
Szczegółowe elementy układu	
Numer oznaczenia	Element układu
1	Zasobnik na sorbent
2	Grzałka
3	Wentylator
4	Szklana kolumna
5	Sprężyna
6a, 6b	Łożyska
7	Układ dwóch sit
8	Filtr pyłowy komory reakcyjnej
9	Silnik z mimośrodem
10	Kontroler temperatury

4.1. Układ do testów sorbentów

Układ do testów sorbentów to zespół urządzeń, dzięki którym możliwe jest wykonywanie testów sorbentów do usuwania Hg ze spalin w warunkach symulujących warunki przemysłowe. Do głównych elementów układu można zaliczyć: laboratoryjny generator spalin, filtr pyłowy wraz z linią transferową, pompę perystaltyczną,

wibracyjny moduł do testów sorbentów oraz układ pomiarowy, w skład którego wchodzi zestaw płuczek WLE-8 i detektory EMP-2 firmy Nippon Instruments Corporation .

Zasada działania układu polega na wytwarzaniu spalin w laboratoryjnym generatorze spalin, które następnie przepływają przez filtr pyłowy, gdzie zostają oczyszczone z cząstek stałych. Po wyjściu z filtra pyłowego, spaliny są wzbogacane w rtęć elementarną (worek Tedlar z parami rtęci i pompa perystaltyczna). Następnie, spaliny trafiają do modułu wibracyjnego, gdzie w komorze reakcyjnej, wprowadzanej w ruch wibracyjny, możliwe jest ich oczyszczanie z rtęci za pomocą sorbentu. Sorbent sypiący się przez kolumnę reakcyjną wychwytuje rtęć znajdującą się w gazach spalinowych. Oczyszczone z rtęci spaliny, przechodzą przez filtr pyłowy, na którym zostaje zatrzymany sorbent. Po wyjściu z filtra pyłowego, spaliny przepływają przez układ płuczek WLE-8. W płuczkach następuje redukcja Hg^{2+} do Hg^0 oraz oczyszczenie spalin z kwaśnych związków i wilgoci. Ostatnim etapem jest pomiar stężenia rtęci całkowitej (Hg^T) oraz elementarnej (Hg^E) za pomocą detektorów EMP-2.

Poniżej przedstawiono charakterystykę głównych elementów układu:

Laboratoryjny generator spalin

Laboratoryjny generator spalin to urządzenie służące do wytwarzania spalin o składzie zbliżonym do gazów spalinowych generowanych przemysłowo w elektrowniach. Składa się on z pionowego pieca rurowego, komory spalania oraz podajnika paliwa.

Komora spalania złożona jest z dwóch rur wykonanych ze szkła kwarcowego, umieszczonych współosiowo. Wykonanie rur z odpornego na wysoką temperaturę materiału umożliwia pracę pieca w temperaturze 950°C.

Podajnik paliwa umożliwia wprowadzanie węgla do komory spalania. Złożony jest z zasobnika z mieszadłem, silnika mieszadła, ślimaka oraz silnika ślimaka. Węgiel wprowadzany do zasobnika paliwa musi posiadać odpowiednie uziarnienie. Uziarnienie mniejsze niż 50 μm powoduje zbrylanie się paliwa, przez co paliwo nie sypie się równomiernie, natomiast większe niż 250 μm powoduje, że węgiel nie spala się całkowicie.

Szybkość mieszania, jak i podawania węgla z zasobnika do komory zależy od ustawionego napięcia na silnikach mieszadła i ślimaka. Silniki ślimaka i mieszadła to silniki o napięciu znamionowym 12V.



Rys. 6. Laboratoryjny generator spalin

Filtr pyłowy i linia transferowa

Filtr pyłowy umożliwia usuwanie cząstek stałych z gazów spalinowych, opuszczających laboratoryjny generator spalin. Temperatura filtra nie jest regulowana i wynosi 180°C.

Linia transferowa zapewnia grzanie spalin do 120°C, co zapobiega wykrapaniu się wilgoci i gromadzeniu się kwasu siarkowego, powstałego ze składników spalin.

Pompa perystaltyczna z workiem Tedlar

W celu uzyskania stężenia rtęci w spalinach, które odwzorowałyby warunki panujące w przemyśle, zastosowano sterowaną elektronicznie pompę perystaltyczną oraz worek Tedlar o pojemności 10 litrów, wypełniony parami rtęci.

Na Rys. 7. przedstawiono pompę perystaltyczną z workiem Tedlar.



Rys. 7. Pompa perystaltyczna firmy Nippon oraz worek Tedlar zawierający pary rtęci elementarnej.

Wibracyjny moduł do testów sorbentów

Wibracyjny moduł do testów sorbentów służy do wprowadzania do komory reakcyjnej, przez którą przepływają spaliny, sorbentu. Głównym elementem modułu jest szklana kolumna z zasobnikiem na mieszankę testową. W dolnej części zasobnika znajdują się dwa sита, przez które sorbent przesypuje się do wnętrza komory reakcyjnej. Do pozostałych elementów omawianego modułu należą: silnik z mimośrodem, dwa łożyska ślizgowe, sprężyna oraz filtr pyłowy. Zasada działania modułu wibracyjnego polega na

wprowadzeniu kolumny reakcyjnej wraz zasobnikiem w ruch wibracyjny przez silnik z mimośrodem. Łożyska i sprężyna umożliwiają ruch posuwisto-zwrotny komory reakcyjnej. Na skutek drgań, sorbent sypie się do wnętrza komory reakcyjnej, gdzie miesza się ze wzbogaconymi w rtęć spalinami. W komorze reakcyjnej następuje pochłonięcie rtęci przez sorbent, który następnie, zatrzymywany jest na filtrze pyłowym, a oczyszczone spaliny przepływają do układu pomiarowego.

Wibracyjny moduł do testów sorbentów jest układem przenośnym, dzięki czemu możliwe jest testowanie sorbentów również w warunkach przemysłowych, z wykorzystaniem spalin pochodzących z elektrowni. W tej wersji układu spaliny są doprowadzane do modułu za pomocą sondy i grzanej linii transferowej.

Na Rys. 8. przedstawiono wibracyjny moduł do testów sorbentów.



Rys. 8. Wibracyjny moduł do testów sorbentów

Układ pomiarowy

Układ pomiarowy (rysunek 9) składa się z dwóch systemów płuczek WLE-8 oraz detektorów EMP-2 firmy Nippon Instruments Corporation. Pierwszy (górny) system płuczek WLE-8 połączony jest z detektorem EMP-2, mierzącym stężenie rtęci całkowitej Hg^T . Drugi (dolny) system płuczek WLE-8 połączony jest z detektorem EMP-2, mierzącym stężenie rtęci elementarnej Hg^E .

W pierwszej płuczce pierwszego systemu płuczek znajduje się 10% roztwór $SnCl_2$, który redukuje jony Hg^{2+} do Hg^0 . Pierwsza płuczka drugiego systemu wypełniona jest 10% roztworem KCl , który absorbuje Hg^{2+} ze spalin. W spalinach pozostaje wówczas tylko Hg^0 .

W drugiej płuczce pierwszego i drugiego systemu znajduje się 10% roztwór KOH , który pochłania kwaśne związki ze spalin, mogące uszkodzić detektory.

Trzecia płuczka obu systemów jest pusta i umożliwia usuwanie wilgoci ze spalin.

Temperatura we wnętrzu płuczek WLE-8 wynosiła kilka stopni.

Rozdzielczość detektorów EMP-2 w trybie static wynosi $0,1 \mu g/m^3$.



Rys. 9. Układ pomiarowy

Na Rys. 10. przedstawiono dwa systemy płuczek WLE-8 z odpowiednio podłączonymi roztworami.



Rys. 10. System płuczek WLE-8.

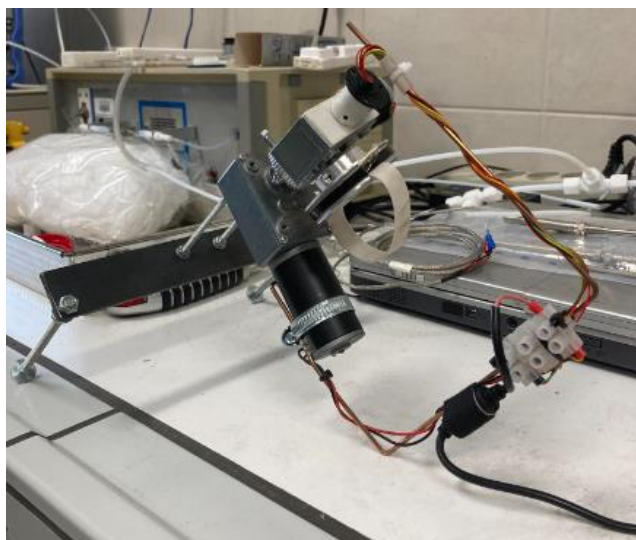
Na Rys. 11. przedstawiono wibracyjny moduł do testów sorbentów, trójnik, płuczki i detektory EMP-2.



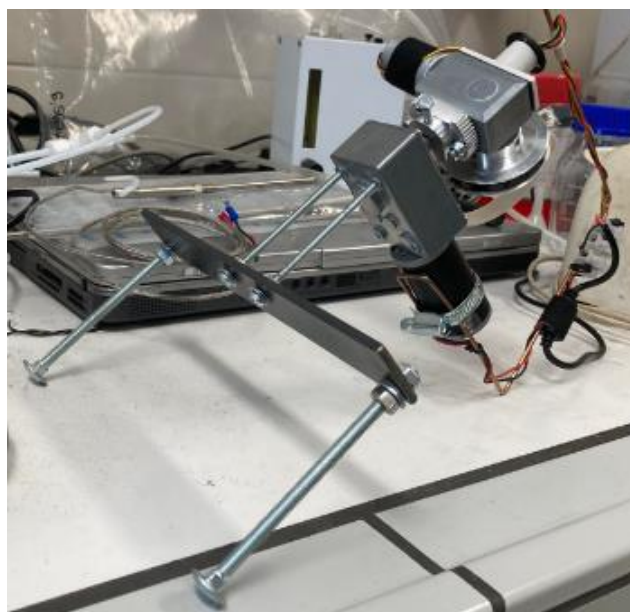
Rys. 11. Kolejno od lewej: wibracyjny moduł do testów sorbentów, trójnik, zestaw płuczek WLE-8, detektory EMP-2.

4.2. Mieszadło planetarne

Mieszadło planetarne (rysunki 12, 13) służy do uzyskiwania homogenicznych mieszanek popiołu z sorbentem. Składa się ze statywu, na którym umieszczone są dwa silniki o napięciu znamionowym 12 V. Zasada działania mieszadła polega na tym, że pojemnik z mieszanką obracany jest w dwóch płaszczyznach ze stałą prędkością przez 30 minut. Dzięki zastosowaniu mieszadła planetarnego, utrzymywania stałej prędkości i czasu obracania, mieszanki przygotowywane są w sposób powtarzalny.



Rys. 12. Mieszadło planetarne (widok z przodu)



Rys. 13. Mieszadło planetarne (widok z tyłu)

5. Materiały

Poniżej opisano materiały wykorzystane podczas testów sorbentów do usuwania rtęci z gazów spalinowych i procesowych.

Popiół i sorbenty użyte do testów układu do testów sorbentów do usuwania rtęci z gazów spalinowych zestawiono w Tabeli 5:

Tab. 5. Materiały wykorzystane do testów sorbentów do usuwania rtęci ze spalin.

Próbki	Opis
Popiół Chvaletice	Popiół pochodzący ze spalania węgla brunatnego z elektrowni w Chvaleticach
Sorbent BPAC+	Bromowany węgiel aktywny, pochodzący z Czeskiego Uniwersytetu Technicznego w Pradze
Sorbent ID 195	Sorbent firmy Absory
Sorbent Sorbacal	Sorbent pochodzący z Czeskiego Uniwersytetu Technicznego w Pradze
Sorbent Dioxorb	Sorbent pochodzący z Czeskiego Uniwersytetu Technicznego w Pradze
Sorbent ID B	Sorbent firmy Absory

Odczynniki, które wykorzystano w pomiarach to: SnCl_2 (Acros Organics), KOH (Acros Organics) i KCl (Acros Organics). Dziesięcioprocentowy roztwór SnCl_2 przygotowywany był codziennie, ze względu na nietrwałość tego związku, natomiast 10% roztwory KOH i KCl po przygotowaniu mogły być używane przez kilka dni.

Gaz wykorzystany w pomiarach to azot 5.0. Zastosowanie azotu pozwalało na monitorowanie czystości układu i kontrolę ewentualnego zanieczyszczenia układu przez formę Hg^{2+} , uwalnianą przez elementy układu.

Oprócz wyżej wymienionych materiałów, podczas badań wykorzystano również:

- sita (Zakład Naukowo-Techniczny EKO-LAB, średnica oczek 250 i 50 μm), młynek do rozdrabniania węgla brunatnego, kompresor (Stanley, max ciśnienie 8 bar), wagę analityczną (Sartorius) oraz pojemniki polietylenowe o pojemności 100 cm^3 .

- węgiel brunatny spalany w elektrowni w Chvaleticach.

6. Procedury

Poniżej opisano procedury, które były stosowane podczas testów układu i sorbentów. Opracowane procedury umożliwiały uzyskiwanie powtarzalnych wyników.

6.1. Przygotowanie paliwa

W celu uzyskania paliwa do laboratoryjnego generatora spalin, węgiel brunatny suszono przez 5h w 110°C w suszarce laboratoryjnej. Następnie, wysuszony węgiel mielono za pomocą młynka elektrycznego, po czym przesiewano przez sita (Rys. 14) o wielkości oczek 250 i 50 μm , żeby uzyskać paliwo o odpowiednim uziarnieniu.



Rys.14. Układ sit używanych do przesiewania węgla brunatnego.

6.2. Przygotowanie mieszanki testowej

Testy sorbentów wykonywane za pomocą układu do testów sorbentów wymagały przygotowania mieszanek o odpowiednim stężeniu sorbentu w popiele, zgodnie ze źródłem: M. Kasprzycki, Praca magisterska: Testy materiałów do usuwania rtęci ze spalin, AGH, WEiP, 2022, Kraków. Podstawą metody testowej jest usuwanie przez mieszankę testową, zawierającą sorbent odniesienia (sorbent BPAC+), mniej niż 100% rtęci ze spalin. W przypadku opisanych w niniejszej pracy badań powyższy rezultat

uzyskiwano za pomocą mieszanki sorbentu BPAC+ i popiołu, w której stężenie sorbentu odniesienia wynosiło 0.1%.

W celu sporządzenia mieszanki podstawowej o stężeniu 1%, do pojemnika propylenowego o pojemności 100 cm³, odważano 0,3 g sorbentu i uzupełniono go przesianym popiołem do uzyskania 30 g mieszanki.

Testy sorbentów przeprowadzono z wykorzystaniem mieszanki o stężeniu 0,1%, natomiast podczas testów układu wykorzystywano mieszanki o następujących stężeniach sorbentu w popiele: 0,1% , 0,05% oraz 0,02 %. Wymienione mieszanki przygotowywano w analogiczny sposób, jak opisano wyżej, rozcieńczając popiołem mieszanekę podstawową (1%)

Po odważeniu popiołu i sorbentu, każdy pojemnik polipropylenowy z mieszanką umieszczano w mieszadle planetarnym i homogenizowano przez 30 minut.

6.3. Procedura testowa

Poniżej w punktach przedstawiono czynności, które wykonywano w czasie przeprowadzania testów sorbentów do usuwania rtęci ze spalin. Kompletna procedura obejmowała trzy niezależne testy (trzy sypania) składające się na jeden pomiar.

1. Włączenie zasilania filtra pyłowego i linii transferowej
2. Uruchomienie detektorów EMP-2
3. Oczyszczenie komory generatora spalin
4. Napełnienie zasobnika na węgiel
5. Oczyszczenie i zamontowanie komory reakcyjnej
6. Oczyszczenie filtra pyłowego komory reakcyjnej
7. Ustawienie daty i godziny oraz trybu pracy detektorów
8. Uruchomienie trybu WLE detektorów
9. Uruchomienie pomiaru – kontrola czystości detektorów
10. Podpięcie worka z parami rtęci (przez teflonowy trójnik) i skontrolowanie poprawności pracy detektorów
11. Podłączenie detektorów do płuczek
12. Sprawdzenie szczelności układu poprzez podłączenie rotametu do linii transferowej
13. Podłączenie linii transferowej do filtra pyłowego
14. Sprawdzenie czystości zimnego układu

15. Odpięcie detektorów
16. Włączenie trójnika, komory, generatora spalin i grzałki (opalarki) sit
17. Przygotowanie roztworów
18. Po nagraniu układu podłączenie detektorów do płuczek i sprawdzenie czystości nagrzanego układu.
19. Napełnienie płuczek i pompy perystaltycznej roztworami
20. Sprawdzenie czystości układu gotowego do pracy
21. W przypadku zanieczyszczenia (stężenie Hg wyższe niż $3\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$) otworenie zaworu worka z azotem i przełączenie zaworu wewnątrz trójnika na azot.
22. Kontrola zanieczyszczenia trójnika i płuczek.
23. Przełączenie zaworu trójnika na spaliny
24. Przełączenie zaworu Testo na powietrze i uruchomienie Testo
25. Wykonanie kalibracji Testo (O₂-21% CO-0%)
26. Uruchomienie pomiaru parametrów spalin (Testo)
27. Uruchomienie podajnika (3V) i mieszalnika węgla (5V)
- (!) Obserwowanie wskazania analizatora Testo i w razie szybkiego wzrostu stężenia CO wyłączenie podajnika i przełączenie zaworu analizatora Testo na powietrze
28. Otworenie worka z parami rtęci i uruchomienie pompy perystaltycznej (Hg)
29. Ustabilizowanie składu spalin i poziomu rtęci
30. Odważenie 1g mieszanki sorbent-popioł
31. Wyłączenie podajnika i mieszadła, odpięcie detektorów od płuczek, wyłączenie pompy rtęci oraz grzałki sit
32. Wprowadzenie mieszanki do zasobnika
33. Włączenie grzałki sit i pompy perystaltycznej (Hg), podłączenie detektorów do płuczek, włączenie podajnika i mieszadła
34. Uruchomienie nowego pomiaru, ustawienie poziomu sig/ref na 1.5V (zapisanie numeru pliku)
35. Stabilizacja składu spalin na zadanym poziomie (zapisanie poziomu stężeń Hg i parametrów spalin – λ , CO, CO₂ i O₂)
36. Odczekanie na zakończenie zerowania sygnału detektorów (Check), uruchomienie stopera i wytrząsania (zapisanie godziny startu pomiaru)
37. Przez 4 minuty (co minutę) notowanie poziomu λ , CO, CO₂ i O₂.
38. Po 4 minutach wytrząsania wyłączenie silnika komory reakcyjnej
39. Przygotowanie drugiej porcji mieszanki

40. Powtórzenie dwa razy punktów 31-38.

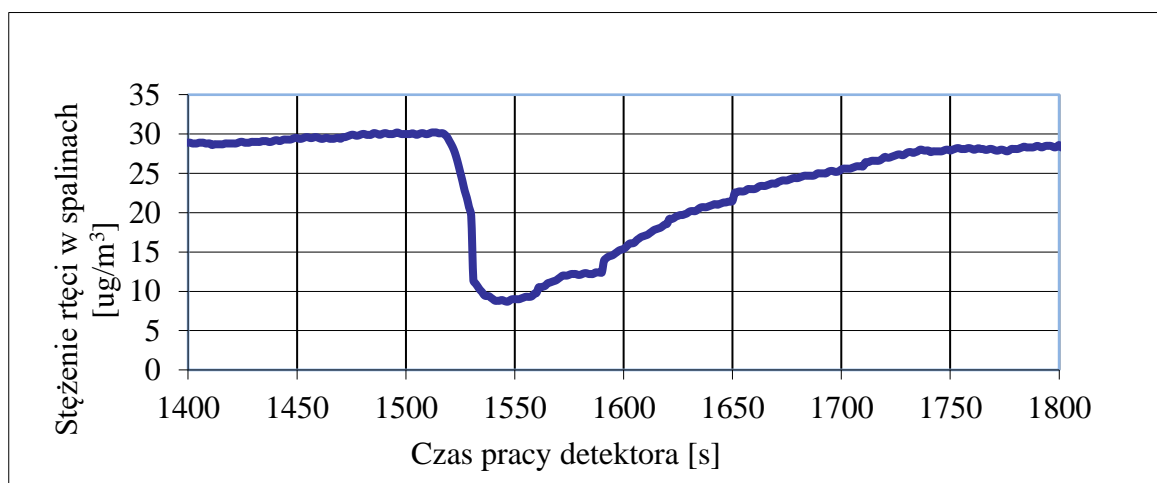
7. Wyniki badań

W ramach prowadzonych badań przeprowadzono wstępne testy sorbentów, w wyniku czego zdecydowano się na zmodyfikowanie układu oraz procedury pomiarowej. Celem modyfikacji układu i procedury testowej było poprawienie powtarzalności wyników.

Po wprowadzeniu modyfikacji, ponownie przeprowadzono testy układu, w czasie których badano wpływ parametrów takich jak: stężenie rtęci w spalinach, skład spalin oraz stężenie sorbentu w mieszance testowej na stopień usunięcia rtęci przez sorbent ID 195 (firma Absory). Dodatkowo określono możliwość wpływu SO_2 na efektywność sorbentu ID 195.

Jako ostatni etap badań, przeprowadzono testy sorbentów pochodzących z Czeskiego Uniwersytetu Technicznego w Pradze (Sorbcal, Dioxorb i BPAC+) oraz firmy Absory (ID 195 i ID B), które umożliwiły określenie skuteczności każdego z sorbentów.

W wyniku testów sorbentów otrzymywano wykresy zależności stężania rtęci od czasu takie jak przedstawiony na Rys.15.



Rys.15. Przykładowy wykres Hg^{T} otrzymany w wyniku dozowania mieszanki testowej (sorbent ID 195 0,1%).

Na powyższym wykresie widać początek wprowadzania mieszanki do komory ok. 1520s. Widać również spadek stężenia rtęci, związany z usuwaniem rtęci ze spalin przez sorbent i wzrost stężenia, w miarę wyczerpywania się mieszanki.

7.1. Wstępne testy sorbentów

Wstępne testy sorbentów przeprowadzono w celu określenia poprawności pracy układu i procedury pomiarowej. Stężenie rtęci w spalinach wynosiło podczas testów ok. 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$, a całkowity przepływ w układzie 1 l/min. Temperatura komory reakcyjnej wynosiła 180°C.

W Tab. 6-11 zestawiono wyniki kolejnych wstępnych testów sorbentu ID 195 odpowiednio: A, B, C, D, E, F.

W tabelach zamieszczono trzy sposoby interpretacji wyników pomiarów. Wynik „BASE-Min” to różnica pomiędzy początkowym, a najniższym stężeniem rtęci w spalinach. Wynik „Area” to pole obszaru, który jest ograniczony osią X i krzywą stężenia rtęci w zakresie od 0 (start dozowania mieszanki) do 240s (koniec dozowania).

Wynik „1-Avg/BASE” był obliczany jako $1 - \frac{Hg_{sr}}{Hg_p}$, gdzie:

Hg_{sr} – średnie stężenie rtęci w ciągu 240s dozowania mieszanki

Hg_p – początkowe stężenie rtęci w spalinach.

Wskaźnik skuteczności sorbentów 1-Avg/BASE wyrażony był w %.

Tab. 6. Wyniki pomiaru A

A	BASE TOT. Hg CONC.	BASE-Min	Area	1-Avg/BASE
I test	33,1	14,7	1677,2	28,2%
II test	31,8	16,2	1829,6	32,0%
III test	33,2	17,5	1967,8	32,9%
Średnia	32,7	16,2	1824,9	31,0%
RSD%	2,4%	8,7%	8,0%	8,0%

Tab. 7. Wyniki pomiaru B

B	BASE TOT. Hg CONC.	BASE-Min	Area	1-Avg/BASE
I test	28,9	9,5	671,7	13,2%
II test	29,6	11,4	981,0	18,6%
III test	29,8	11,1	922,2	17,4%
Średnia	29,5	10,7	858,3	16,4%
RSD%	1,6%	9,5%	19,1%	17,3%

Tab. 8. Wyniki pomiaru C

C	BASE TOT. Hg CONC.	BASE-Min	Area	1-Avg/BASE
I test	30,6	11,6	997,3	18,4%
II test	30,7	13,1	1102,5	20,2%
III test	31,3	13,3	1340,1	23,9%
Średnia	30,9	12,7	1146,7	20,8%
RSD%	1,3%	7,5%	15,3%	13,6%

Tab. 9. Wyniki pomiaru D

D	BASE TOT. Hg CONC.	BASE-Min	Area	1-Avg/BASE
I test	29,0	9,0	905,7	17,6%
II test	28,5	10,1	959,8	19,0%
III test	29,3	11,3	1224,5	23,4%
Średnia	28,9	10,1	1030,0	20,0%
RSD%	1,4%	11,2%	16,6%	15,2%

Tab. 10. Wyniki pomiaru E

E	BASE TOT. Hg CONC.	BASE-Min	Area	1-Avg/BASE
I test	33,4	18,7	1852,6	30,8%
II test	32,8	20,3	2445,6	41,2%
III test	35,4	18,0	2143,5	33,7%
Średnia	33,9	19,0	2147,2	35,2%
RSD%	3,9%	6,4%	13,8%	15,3%

Tab. 11. Wyniki pomiaru F

F	BASE TOT. Hg CONC.	BASE-Min	Area	1-Avg/BASE
I test	30,8	15,9	1920,5	34,7%
II test	30,0	15,6	2044,3	37,7%
III test	30,2	14,3	1351,6	25,0%
Średnia	30,3	15,3	1772,1	32,5%
RSD%	1,3%	5,6%	20,8%	20,4%

Ocenę wyników pomiarów przedstawionych w tabelach A-F można przeprowadzić analizując dane z tabeli podsumowującej 12. W Tab. 12 przedstawiono średnie wartości ($n=6$) i względne odchylenia standardowe dla trzech sposobów interpretacji wyników pomiarów (A-F).

Tab. 12. Uśrednione wartości ze średnich skuteczności oraz odchyień sorbentów

ID 195 0,1%	BASE-Min	Area	1-Avg/BASE
Średnia	14,0	1463,2	26,0%
RSD%	24,6%	35,5%	30,1%

W przypadku wszystkich metod interpretacji wyników pomiarów sorbentów rozrzut wyników jest stosunkowo wysoki i wynosi od 24,6% w przypadku metody „BASE-Min” do 35,5% w przypadku metody „Area”. Jednak rozrzut wyników, w ramach jednego pomiaru (pomimo rosnących wyników w ramach serii 3 testów – wzrastające zapylenie układu) jest niższy co świadczy o potencjalnej możliwości uzyskania lepszej

powtarzalności pomiarów. Np. w przypadku metody „BASE-Min” uzyskano średnie RSD% = 8,7% (pomiar A). Dlatego zdecydowano się przeanalizować możliwości modyfikacji układu i procedury pomiarowej w celu obniżenia rozrzutu wyników.

7.2. Modyfikacja układu

Modyfikacje układu testowego miały na celu: poprawę powtarzalności wyników, zapewnienie lepszej kontroli kluczowych parametrów procesu testowania sorbentów i zabezpieczenie elementów układu przed uszkodzeniem. W ramach modyfikacji układu dodano moduł kontroli czystości trójnika i płuczek, a także zawór odcinający analizator TESTO 350, zmodyfikowano filtr pyłowy komory testowej oraz zaizolowano rurkę łączącą komorę spalania z filtrem pyłowym włóknem szklanym.

7.2.1. Moduł kontroli czystości trójnika i płuczek

W związku z możliwością zawyżania wyniku pomiaru przez rtęć uwalnianą przez zanieczyszczone elementy układu (trójnik, płuczki) postanowiono monitorować stężenie rtęci za komorą reakcyjną.

W związku z powyższym zdecydowano się na wprowadzenie do układu modułu kontroli czystości trójnika i płuczek. W tym celu, do trójnika podłączono worek Tedlar napełniony azotem oraz dodano zawór trójdrożny, umożliwiający skierowanie na wlot trójnika strumienia azotu zamiast spalin. Takie rozwiązanie zapewniło możliwość kontroli poziomu stężenia rtęci uwalnianej z trójnika i płuczek.

7.2.2. Zawór odcinający analizator TESTO 350

W momencie niestabilnego spalania paliwa np. na skutek pojawienia się nieszczelności w układzie lub błędu operatora, analizator TESTO 350 wskazywał gwałtowny wzrost CO w spalinach. Zbyt duże stężenie CO może uszkodzić czujnik detektora, a dodatkowo po włączeniu się zabezpieczenia czujnika (po przekroczeniu stężenia 3000 ppm) analizator należało wyłączyć i zresetować. W przeciwnym razie wyniki pomiarów były nieprawidłowe.

W celu ochrony detektora CO i przedłużenia jego żywotności, postanowiono dodać zawór odcinający dopływ spalin do TESTO 350. W momencie pojawienia się gwałtownego wzrostu stężenia CO w spalinach, zawór mógł być przełączony i do TESTO 350 wprowadzono powietrze zamiast spalin. Dzięki temu do analizatora

TESTO 350 nie dochodziło wysokie stężenie CO. Takie rozwiązanie zapewniło dodatkową ochronę czujnika detektora TESTO 350 i skróciło czas testu.

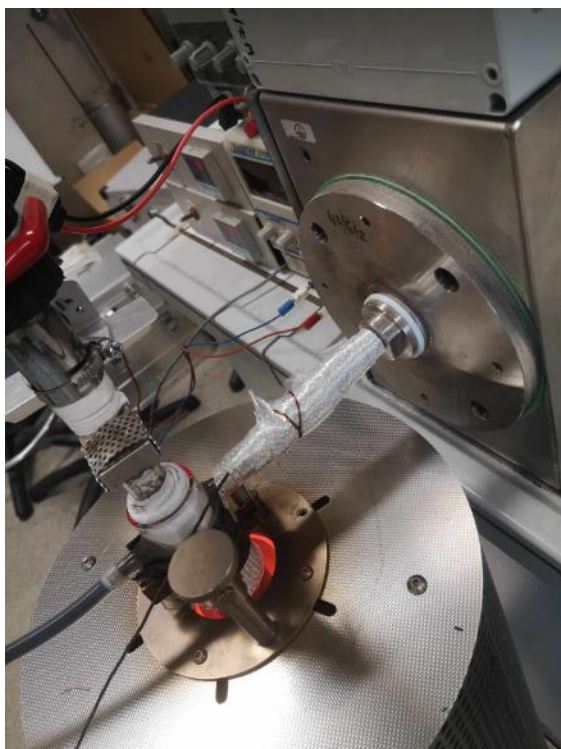
7.2.3. Modyfikacja filtra pyłowego komory testowej

W czasie prowadzenia jednego z eksperymentów, stwierdzono przebicie elementu filtrującego filtra pyłowego komory reakcyjnej. Przebicie elementu filtrującego mogło być spowodowane bezpośrednim uderzeniem w niego strumienia spalin. W celu uniknięcia podobnej sytuacji w następnych eksperymentach, postanowiono zmodyfikować rurkę filtra pyłowego komory. Koniec rurki został ścięty ukośnie, co spowodowało, że spaliny trafiające na element filtrujący rozchodziły się w kierunku bocznej powierzchni filtra i nie uderzały bezpośrednio w element filtrujący.

7.2.4. Izolacja rurki łączącej komorę spalania z filtrem pyłowym

Podczas prowadzenia testów układu stwierdzono uszkodzenie rurki łączącej komorę z filtrem pyłowym. Powodem uszkodzenia rurki mogły być kwasy powstałe ze składników spalin i wody. Zbyt niska temperatura w rurce mogła być przyczyną wykroplenia się tych składników. Jako, że na skutek nieszczelności w układzie pojawiają się trudności w ustabilizowaniu składu spalin, to w celu podwyższenia temperatury rurki, zaizolowano ją włóknem szklanym, które pozwoliło na podwyższenie temperatury rurki i utrzymanie jej powyżej punktu rosy. Dodatkowo do układu dodano termometr mierzący temperaturę na powierzchni rurki. Po modyfikacji temperatura rurki nie spadała poniżej 130°C.

Na Rys. 16. przedstawiono zaizolowaną rurkę (wyprowadzającą spaliny z pieca do filtra pyłowego) materiałem z włókna szklanego.



Rys.16. Izolacja rurki włóknem szklanym.

7.3. Modyfikacja procedury pomiarowej

W celu wyeliminowania błędów pomiarowych, do procedury testowej wprowadzono szereg modyfikacji, które przyczyniły się do poprawienia dokładności wyników.

Modyfikacja czasu wytrząsania i masy mieszanki

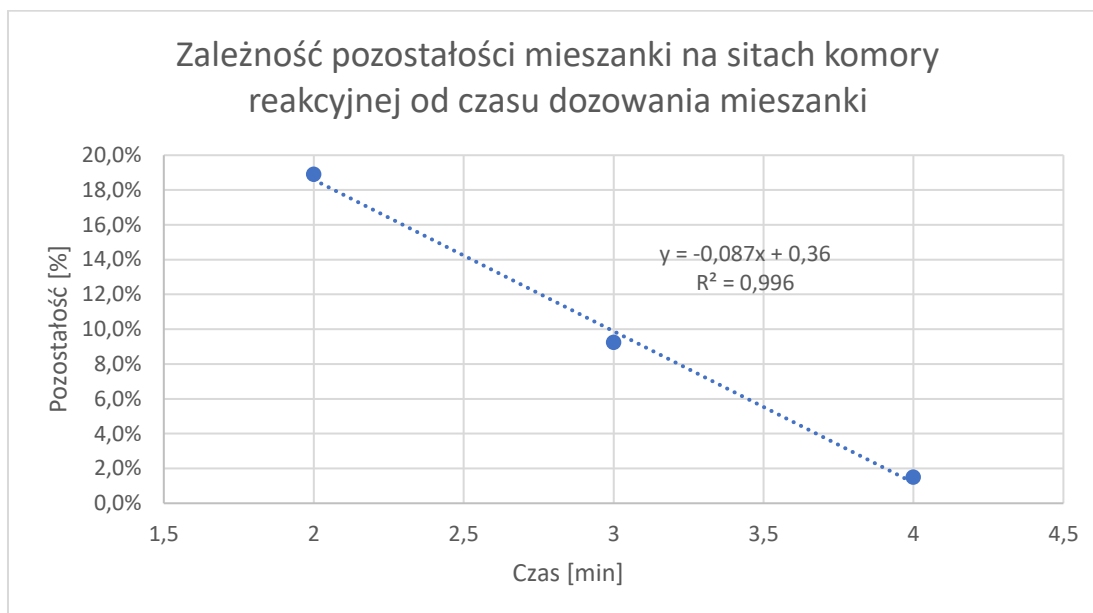
Poprzednie testy sorbentów do usuwania rtęci ze spalin przeprowadzono odważając 2g mieszanki testowej, którą dozowano przez 2 min w kolumnie reakcyjnej [źródło: M. Kasprzycki, Praca magisterska: Testy materiałów do usuwania rtęci ze spalin, AGH, WEiP, 2022, Kraków]. Zaletą takiego sposobu prowadzenia testów był krótszy czas testowania, ale taki sposób przeprowadzania pomiaru skutkowało wprowadzeniem tzw. korekty, która obniżała dokładność uzyskanych wyników.

W czasie dozowania mieszanki do spalin istotne jest, aby jak najwięcej sorbentu wzięło udział w reakcji ze spalinami, a więc aby jak najwięcej mieszanki przesypało się przez sita. Ważne jest również zachowanie możliwie krótkiego czasu wytrząsania komory.

W celu poprawienia dokładności wyników i wyeliminowania korekty, przeprowadzono eksperyment, który pozwolił dobrać taki czas dozowania mieszanki testowej do kolumny, po którym masa nieprzesypanej mieszanki była zanedbywalnie mała.

Mieszkankę testową w zredukowanej ilości 1g umieszczano w zasobniku kolumny, a następnie wytrząsano kolumnę reakcyjną kolejno przez 2, 3 i 4 min.

Średnią ilość nieprzesypanej mieszanki testowej w zależności od czasu trwania testu zilustrowano na Rys. 17.



Rys.17. Zależność % nieprzesypanej mieszanki testowej od czasu trwania testu.

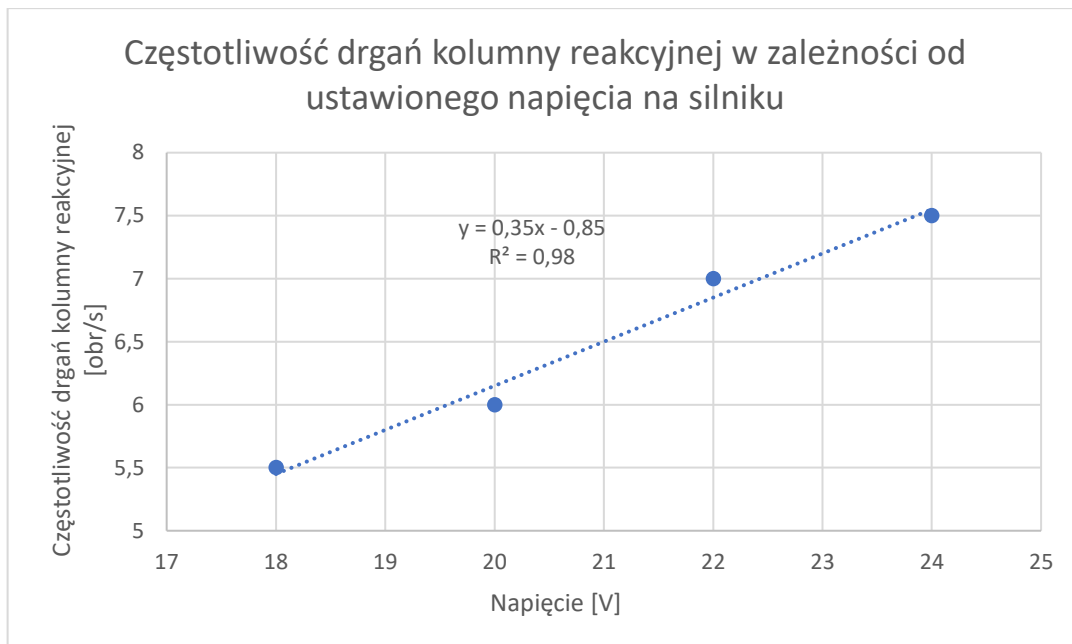
Masa mieszanki, która pozostała w zasobniku, po eksperymencie z dwuminutowym dozowaniem mieszanki w kolumnie wynosiła 18,9 %

Po eksperymencie z trzyminutowym dozowaniem mieszanki na sitach pozostaje średnio 9,3% nieprzesypanej mieszanki.

Najmniejszą pozostałość otrzymano w wyniku eksperymentu z czterominutowym dozowaniem i wynosi ona 1,5%.

Po przeprowadzeniu powyższego eksperymentu uznano, że optymalnym czasem wytrząsania komory reakcyjnej są 4 min. Zmniejszenie masy mieszanki i wydłużenie czasu dozowania pozwoliło na wyeliminowanie wprowadzonej wcześniej korekty i zmniejszenie rozrzutu wyników.

W ramach dodatkowego eksperymentu określono częstotliwość drgań kolumny reakcyjnej, w zależności od napięcia na silniku. Test przeprowadzono dla napięcia 18, 20, 22 i 24 V. Wyniki przedstawiono na Rys. 18.



Rys. 18. Częstotliwość drgań kolumny reakcyjnej w zależności od ustawionego napięcia na silniku.

Dla stosowanego w czasie badań napięcia wynoszącego 24V, częstotliwość drgań kolumny reakcyjnej wynosiła 7,5 wstrząsów/s.

Czyszczenie pieca

Na rozrzut wyników mógł mieć wpływ niestabilny poziom CO w spalinach, czego jednym z powodów było tworzenie się na rurach generatora spalin, struktur przestrzennych, zbudowanych z popiołu. Na skutek pojawiania się tych struktur, dochodziło do zablokowania przepływu w wewnętrznej rurze generatora spalin i gwałtownego wzrostu stężenia CO w spalinach. W celu wyeliminowania problemów związanych z blokowaniem przepływu, wprowadzono do procedury pomiarowej codzienne oczyszczanie rury generatora spalin.

Na rysunku 19 przedstawiono czop z uplastycznionego popiołu, który spowodował całkowite zablokowanie przepływu w piecu:



Rys. 19. Czop z popiołu.

Testy szczelności

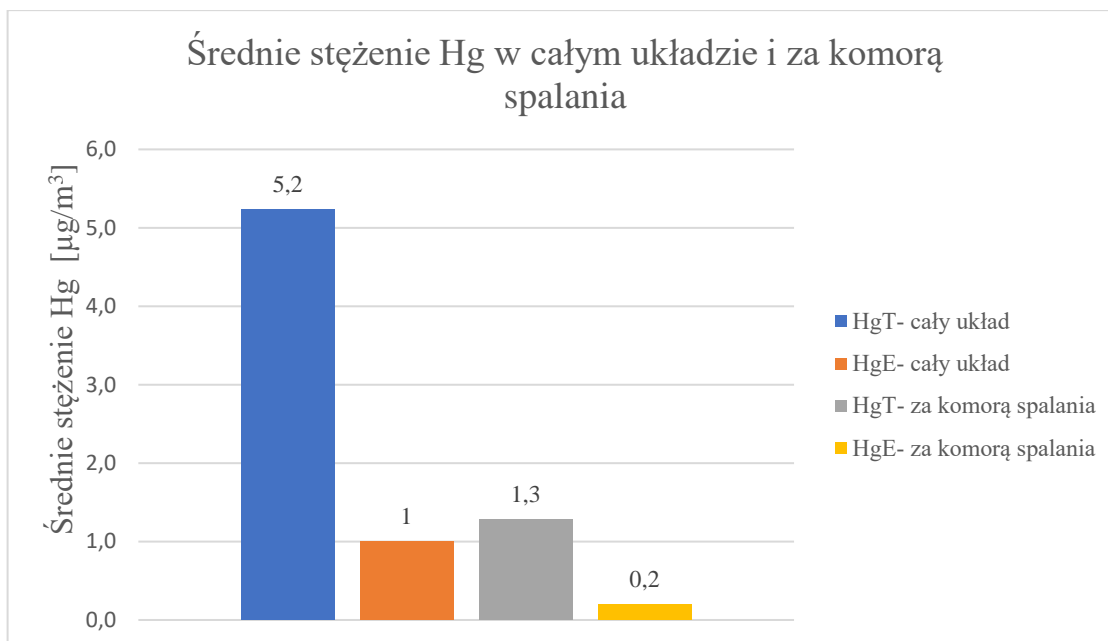
Niestabilny poziom CO w spalinach mógł wynikać między innymi z nieszczelności w układzie. W momencie pojawienia się nieszczelności, analizator TESTO 350 rejestrował gwałtowny wzrost stężenia CO w spalinach.

W celu uzyskania stabilnego stężenia CO, przed każdym pomiarem sprawdzano szczelność na początku układu (na wlocie pieca) za pomocą rotametry. Prawidłowy przepływ na wlocie do układu powinien wynosić 1 l/min.

Test czystości układu za komorą reakcyjną

Do procedury pomiarowej dodano również dodatkowy test czystości układu za komorą reakcyjną i przeprowadzano go przed rozpoczęciem każdego pomiaru. Test przeprowadzano gdy poziom tła rtęci Hg w układzie (bez podawania dodatkowej rtęci) był wyższy niż $3\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$. Test polegał na przełączeniu zaworu w trójniku ze strumienia spalin na strumień azotu. Wówczas detektory wskazywały jedynie stężenie rtęci uwalnianej przez elementy układu za komorą reakcyjną tj. przez trójnik i płuczki.

Na Rys. 20. porównano średnie stężenia Hg (n=10 pomiarów) w całym układzie i za komorą spalania.



Rys. 20. Stężenia Hg^T i Hg^E uwalniane przez cały układ oraz za komorą spalania

Średnie stężenia Hg^T i Hg^E uwalniane przez cały układ wynoszą odpowiednio 5,2 µg/m³_N i 1,0 µg/m³_N, natomiast za komorą spalania wartości te wynoszą odpowiednio 1,3 µg/m³_N i 0,2 µg/m³_N. Można więc stwierdzić, że oba stężenia Hg za komorą spalania są niższe od stężeń Hg w całym układzie. Stężenia Hg^T = 1,3 i Hg^E = 0,2 uznano za wartości dopuszczalne, ponieważ nie przekraczają 5% całkowitego stężenia Hg (30 µg/m³_N) i nie wpływają znacząco na zawyżenie wyniku pomiaru.

Procedura uruchamiania i używania TESTO 350

Skład spalin obserwowano za pomocą analizatora składu spalin TESTO 350. Urządzenie uruchamiano wyłącznie wtedy, kiedy zawór przełączony był na strumień powietrza. Zamiast spalin, analizator pobierał wtedy strumień powietrza. Zastosowanie takiej procedury pozwalało na zerowanie sensora. Przełączenie zaworu stosowano również w przypadku problemów ze stabilnością składu spalin.

Kontrola poziomu rtęci i składu spalin

W czasie 4- minutowego testu, co 1 min monitorowano wartości λ, O₂, CO, CO₂, SO₂, NO_x, H₂S. W razie gwałtownego wzrostu stężenia CO, odcinano dopływ spalin do TESTO 350, przełączając zawór zabezpieczający na strumień powietrza oraz wyłączano podajnik i mieszadło- wyłączając w ten sposób dopływ spalin.

W związku ze stwierdzeniem, że w przypadku niektórych sorbentów poziom rtęci wpływa na wynik pomiaru, w ramach procedury testowej kontrolowano/modyfikowano poziom Hg^T tak, aby jego stężenie było równe $30 \mu g/m^3_N$.

7.3.1. Testy układu do testów sorbentów

Testy układu do testów sorbentów przeprowadzono w celu określenia powtarzalności wyników pomiarów oraz oceny wpływu parametrów takich jak: stężenie rtęci w spalinach, skład spalin i stężenie sorbentu w mieszance testowej na skuteczność usuwania rtęci przez sorbent ID 195 firmy Absory.

7.3.2. Powtarzalność

Po wprowadzeniu modyfikacji układu oraz procedury, ponownie przeprowadzono szereg testów w celu określenia rozrzutu wyników. Do serii tych eksperymentów wykorzystano mieszanę popiołu i sorbentu ID 195 o stężeniu sorbentu wynoszącym 0,1 %. Stężenie rtęci w spalinach wynosiło podczas eksperymentu $30 \mu g/m^3_N$, a przepływ w układzie 1 l/min. Temperatura komory reakcyjnej wynosiła $180^\circ C$.

W Tab. 13-15 zamieszczono wyniki pierwszego, drugiego i trzeciego pomiaru.

Tab. 13. Wyniki testów sorbentów po przeprowadzeniu pierwszego pomiaru

POMIAR 1	BASE TOT. Hg CONC.	BASE- Min	Area	1- Avg/BASE
I test	30,2	22,8	2474,1	45,3%
II test	29,7	23,8	2367,5	44,2%
III test	29,9	24,9	3001,3	55,5%
Średnia	29,9	23,8	2614,3	48,3%
RSD%	1,0%	4,3%	13,0%	12,9%

Tab. 14. Wyniki testów sorbentów po przeprowadzeniu drugiego pomiaru

POMIAR 2	BASE TOT. Hg CONC.	BASE-Min	Area	1-Avg/BASE
I test	30,5	23,8	2474,1	44,8%
II test	30,5	24,7	2752,4	49,9%
III test	29,9	23,9	2837,4	52,3%
Średnia	30,3	24,1	2688,0	49,0%
RSD%	1,1%	1,9%	7,1%	7,8%

Tab. 15. Wyniki testów sorbentów po przeprowadzeniu trzeciego pomiaru

POMIAR 3	BASE TOT. Hg CONC.	BASE-Min	Area	1-Avg/BASE
I test	30,2	23,6	2397,8	43,9%
II test	30,3	25,6	2942,9	53,6%
III test	29,7	25,3	2993,0	55,7%
Średnia	30,1	24,8	2777,9	51,1%
RSD%	1,1%	4,3%	11,9%	12,3%

Najniższy procentowy rozrzut wyników pojedynczych testów uzyskano dla pomiaru drugiego. RSD dla BASE-Min wynosi 1,9 %, dla Area 7,1%, a dla 1-Avg/BASE przyjmuje wartość 7,8%.

W Tab.16. zestawiono uśrednione wartości ze średnich skuteczności i odchyłeń otrzymanych z trzech testów, na podstawie pomiarów od 1-3.

Tab. 16. Uśrednione wartości ze średnich skuteczności i odchyłeń na podstawie pomiarów 1-3

ID 195 0,1%	BASE-Min	Area	1-Avg/BASE
Średnia	24,3	2693,4	49,5%
RSD%	2,1	3,0%	2,9%

Rezultatem zoptymalizowania układu i procedury było znaczące zmniejszenie rozrzutu wyników. Średnia skuteczność sorbentu ID 195 0,1% wynosi 49,5 % przy RSD= 2,9% i n=3.

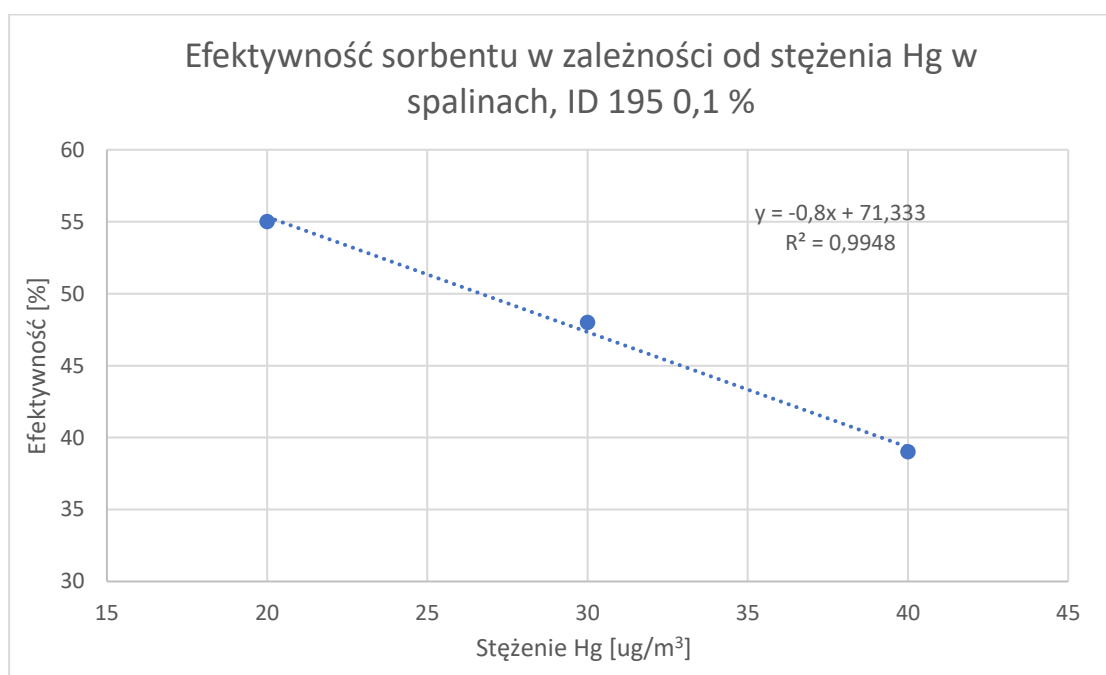
7.3.3. Zależność efektywności sorbentu od stężenia rtęci w spalinach

Do oceny zależności efektywności sorbentu od stężenia rtęci w spalinach wykorzystano 0,1% mieszanek sorbentu ID 195. Średnie stężenie rtęci w spalinach wynosiło w kolejnych pomiarach:

- 20,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ (19,9; 21,1; 20,2 odpowiednio dla testu I, II, III),
- 29,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ (30,0; 30,0; 29,8),
- 40,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ (40,3; 40,7; 39,8).

Warunki pomiaru: przepływ w układzie= 1 l/min, temperatura komory reakcyjnej= 180°C.

Na Rys. 25. przedstawiono wpływ stężenia rtęci na efektywność usuwania rtęci przez badany sorbent:



Rys. 25. Wpływ stężenia Hg na efektywność sorbentu ID 195 0,1 %

Jak wynika z badań, wraz ze wzrostem stężenia Hg w spalinach, skuteczność sorbentu ID 195 maleje. Najwyższą skuteczność usuwania rtęci przez sorbent (55%) uzyskano dla stężenia rtęci równego 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$. Dla stężenia 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ skuteczność wynosi 48%.

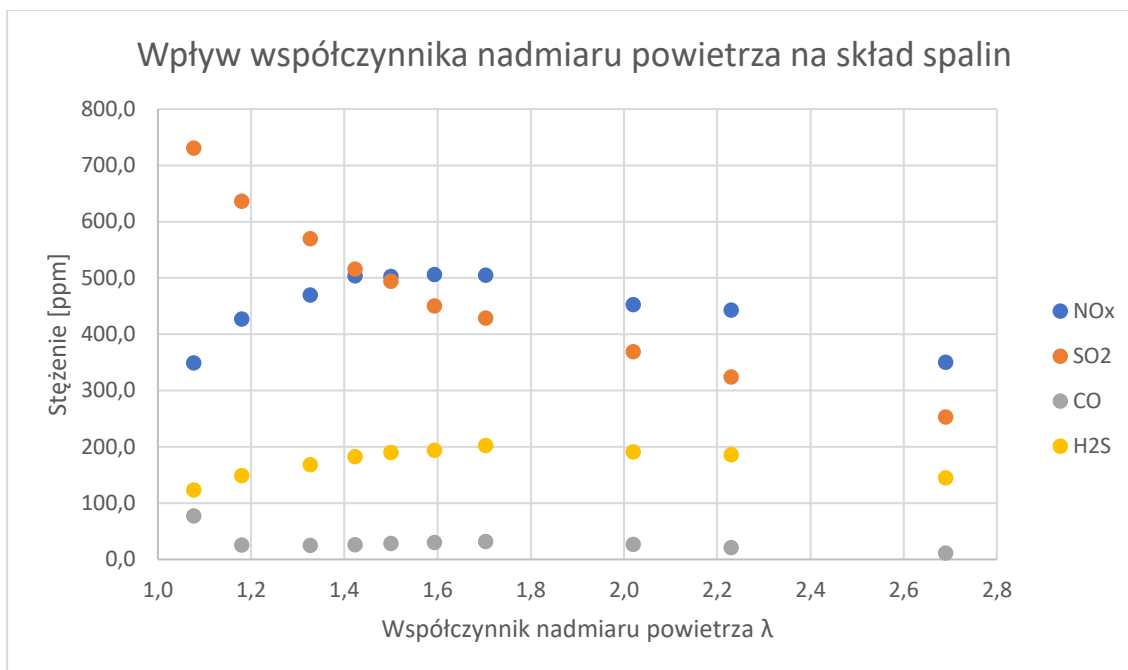
Najniższą skuteczność sorbentu ID 195 otrzymano dla $Hg = 40 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$, która wynosi 39 %.

W porównaniu do badanego sorbentu ID 195, skuteczność sorbentu Sorbocal SP [źródło: E. Plebanek, Praca magisterska: Badania materiałów do usuwania rtęci ze spalin, AGH, WEiP, 2021 Kraków] nieznacznie rośnie, wraz ze wzrostem stężenia rtęci w spalinach. Dla średniego stężenia rtęci $= 20,3 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ średnia skuteczność sorbentu Sorbocal SP wynosi 33 %, natomiast dla stężenia $38,6\text{-}40 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$, skuteczność wynosi 34 %. Można stwierdzić, że wzrost stężenia rtęci wpływa na zwiększenie sorpcji, jednak pomiary prowadzone były w nieco innych warunkach, niż w niniejszej pracy magisterskiej. W pracy [E. Plebanek, Praca magisterska: Badania materiałów do usuwania rtęci ze spalin, AGH, WEiP, 2021 Kraków] przepływ spalin przez układ wynosił 0,6 l/min, a masa umieszczanego sorbentu w kolumnie stanowiła 2g- w porównaniu do niniejszej pracy magisterskiej, gdzie przepływ był równy 1 l/min, a masa umieszczonej w kolumnie mieszanki to 1g.

7.3.4. Zależność efektywności sorbentu od składu spalin

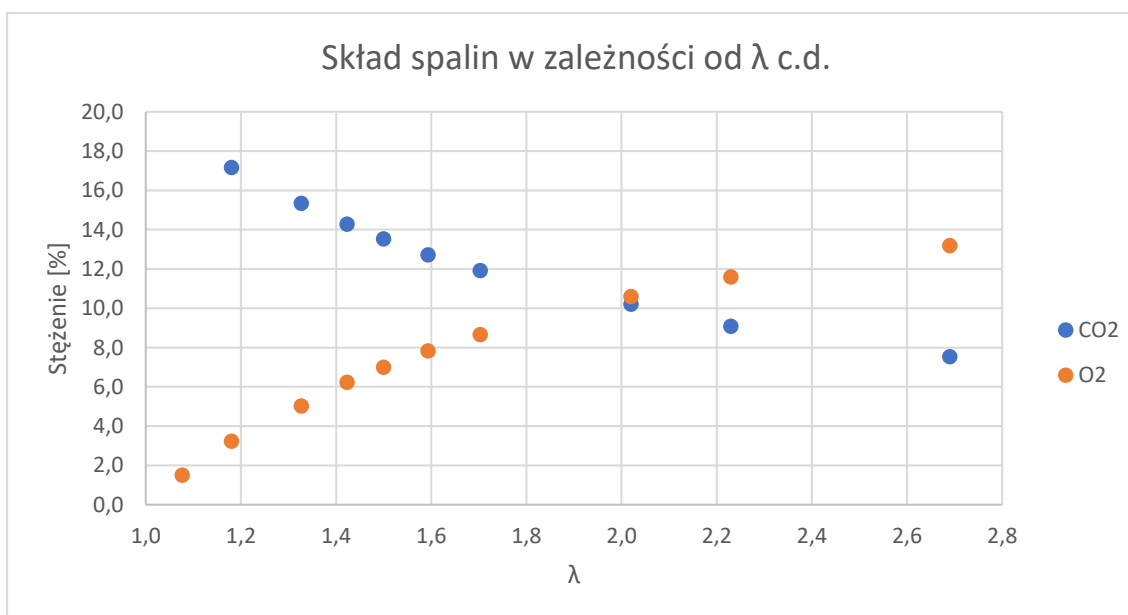
W celu oceny wpływu składu spalin na efektywność sorbentu przeprowadzono eksperyment, w którym wykorzystano mieszankę testową z popiołem ID 195 o stężeniu 0,1 %. Pomiary przeprowadzono dla trzech różnych współczynników nadmiaru powietrza: $\lambda = 1,2; 1,8; 2,4$. Stężenie rtęci w spalinach wynosiło $30 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$. Temperatura komory reakcyjnej wynosiła 180°C , a całkowity przepływ przez układ 1 l/min.

Na Rys. 26. i Rys. 27. przedstawiono skład spalin użytych w eksperymencie w zależności od λ :



Rys. 26. Skład spalin w zależności od wartości współczynnika nadmiaru powietrza.

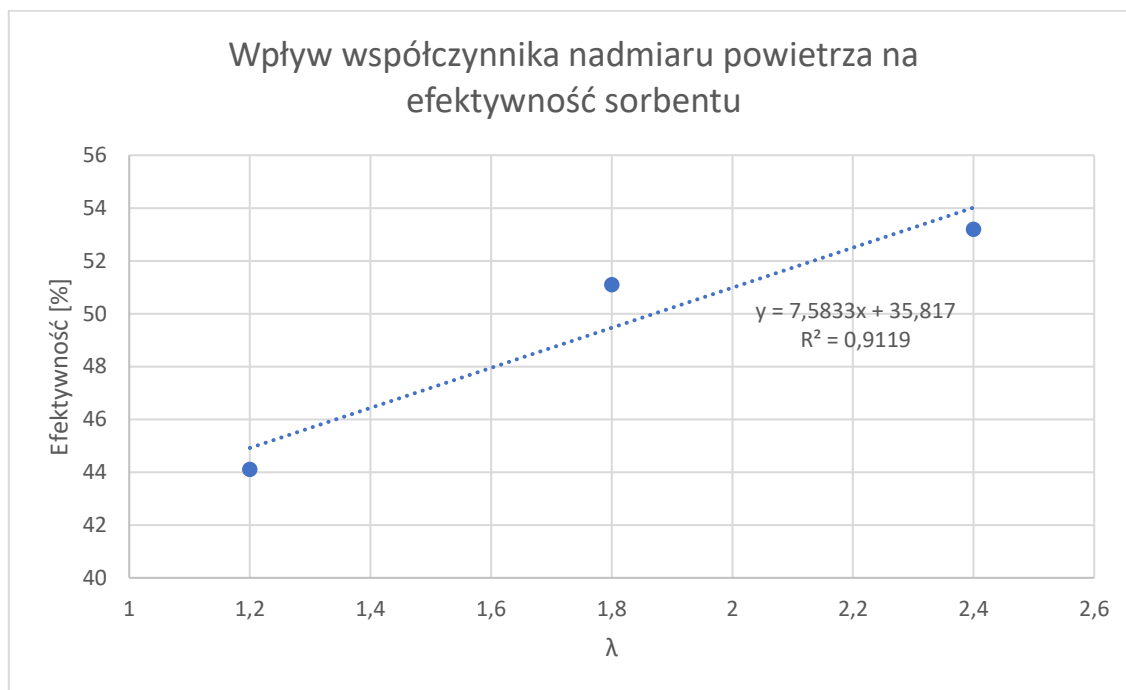
Wzrost współczynnika nadmiaru powietrza powoduje spadek stężenia SO₂ w spalinach. Największe stężenie SO₂ uzyskano dla $\lambda=1,1$ i wynosi ono 730 ppm. Stężenie NO_x początkowo rośnie, lecz po przekroczeniu $\lambda=1,7$, stopniowo maleje. Analogicznie zachowuje się stężenie H₂S. Stężenie CO po osiągnięciu wartości dla $\lambda=1,1$ początkowo maleje. Po osiągnięciu wartości dla $\lambda=1,2$ zaczyna rosnać, po czym znowu maleje po przekroczeniu $\lambda=1,7$.



Rys. 27. Skład spalin w zależności od wartości współczynnika nadmiaru powietrza.

Im większa wartość współczynnika nadmiaru powietrza, tym więcej jest tlenu w spalinach, stężenie dwutlenku węgla wówczas maleje.

Wpływ składu spalin (współczynnika nadmiaru powietrza) na efektywność sorbentu ID 195 zilustrowano na Rys. 28.



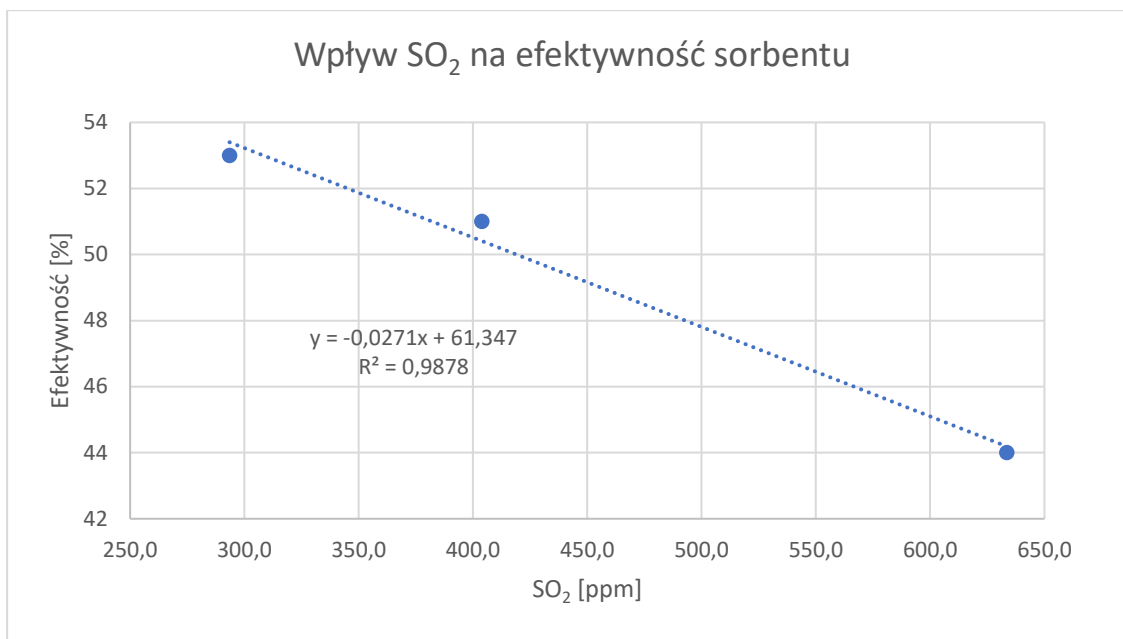
Rys. 28. Wpływ składu spalin na efektywność sorbentu ID 195.

Im większa wartość współczynnika nadmiaru powietrza, tym większa jest efektywność sorbentu ID 195. Sorbent ID 195 wychwytuje najwięcej rtęci wtedy, kiedy współczynnik nadmiaru powietrza wynosi 2,4. Skuteczność sorbentu wynosi wówczas 53 %.

Najniższą efektywność sorbentu osiągnięto dla $\lambda=1,2$ i wynosi ona 44%. Stopień usunięcia rtęci ze spalin dla $\lambda=1,8$ wynosi 51 %.

Współczynnik korelacji zależności skuteczności usuwania rtęci przez sorbenty ID 195 od współczynnika λ wynosi 0,9119.

Na Rys. 29. przedstawiono zależność pomiędzy stężeniem SO_2 a skutecznością usuwania rtęci ze spalin przez sorbent ID 195.



Rys. 29. Wpływ SO₂ na efektywność sorbentu ID 195.

Wzrost stężenia SO₂ w spalinach powoduje spadek skuteczności wychwytywania rtęci przez sorbent ID 195. Największą skuteczność uzyskano dla stężenia SO₂= 293,5 ppm i wynosi ona 53 %.

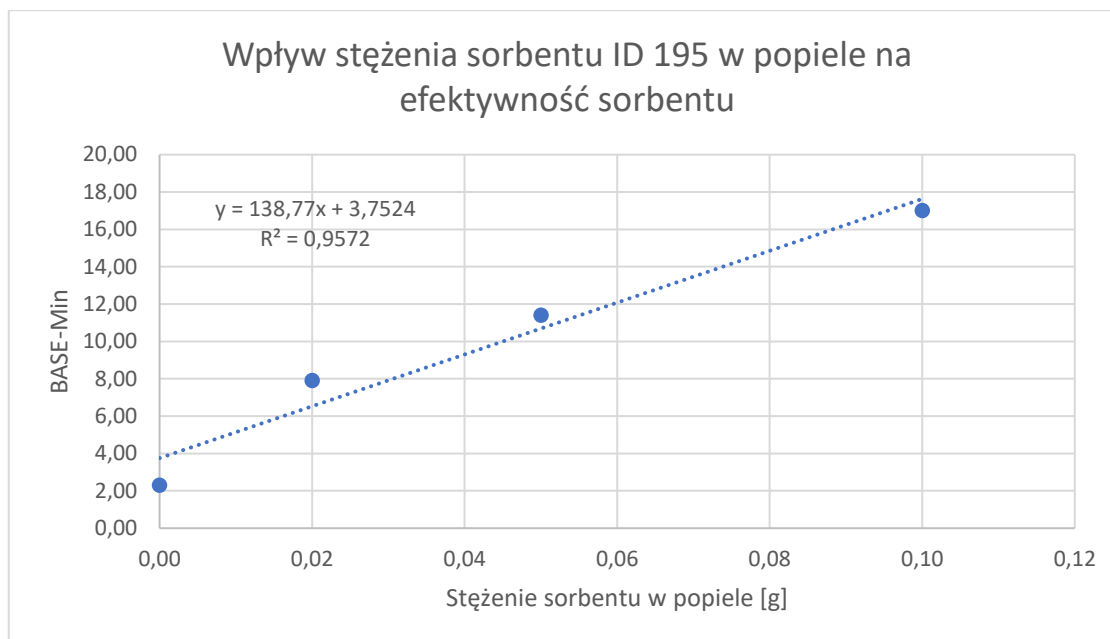
Najniższa skuteczność sorbentu wynosi 44 % dla stężenia SO₂= 633 ppm.

Współczynnik korelacji prostej wynosi 0,9878.

7.3.5. Wpływ stężenia sorbentu w mieszance na stopień usunięcia rtęci ze spalin

Kolejny eksperyment przeprowadzono w celu zbadania wpływu stężenia sorbentu w mieszance na stopień usunięcia rtęci ze spalin. Do testów wykorzystano popiół oraz mieszanki testowe (sorbent ID 195) o następujących stężeniach sorbentu: 0,02%; 0,05%; 0,1%. Całkowity przepływ w układzie wynosił 1 l/min, a stężenie rtęci w spalinach 30 μg/m³_N. Temperatura komory reakcyjnej wynosiła 180°C.

Wpływ stężenia sorbentu ID 195 w mieszance na stopień usunięcia rtęci ze spalin przedstawiono na Rys. 30.



Rys. 30. Wpływ stężenia sorbentu w mieszanke na stopień usunięcia rtęci ze spalin.

Stopień usunięcia rtęci ze spalin przedstawiono za pomocą wskaźnika BASE-Min. Otrzymana zależność jest liniowa, a współczynnik korelacji prostej wynosi $R = 0,9572$. Wzrost stężenia sorbentu w mieszanke zwiększa efektywność usuwania rtęci ze spalin. W mieszanke 0,02%, sorbent wychwytuje rtęć około trzykrotnie lepiej, niż popiół. Dla mieszanki 0,1 %, stopień usunięcia rtęci jest największy. Wartość ta jest około dwukrotnie wyższa w porównaniu do mieszanki 0,02%.

7.4. Testy sorbentów

Po zoptymalizowaniu układu testowego i procedur wykonano testy następujących sorbentów: Sorbacal, BPAC+ i Dioxorb, pochodzące z Czeskiego Uniwersytetu Technicznego w Pradze oraz sorbenty: ID 195 i ID B firmy Absory. Celem testów było określenie, który sorbent spośród badanych najskuteczniej usuwa rtęć ze spalin. Testy sorbentów przeprowadzono z wykorzystaniem mieszanek 0,1%. Stężenie rtęci w spalinach podczas przeprowadzania eksperymentów wynosiło $30 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$, a całkowity przepływ w układzie 1 l/min. Temperatura komory reakcyjnej wynosiła 180 °C.

7.4.1. Wyniki testów sorbentów

Wyniki testów sorbentów Sorbacal, Dioxorb oraz ID B zamieszczono odpowiednio w Tab. 17, Tab. 18 i Tab. 19. W Tab. 20 przedstawiono wyniki zbiorcze skuteczności trzech badanych sorbentów.

Tab. 17. Wyniki testów sorbentu Sorbacal 0,1%

SORBACAL 0,1%	BASE TOT. Hg CONC.	BASE- Min	Area	1- Avg/BASE
I test	29,7	3,4	417,2	8,2%
II test	30,5	3,2	401,8	7,7%
III test	29,8	3,1	376,0	7,4%
Średnia	30,0	3,2	398,4	7,8%
RSD%	1,5%	5,1%	5,2%	5,0%

Tab. 18. Wyniki testów sorbentu Dioxorb 0,1%

DIOXORB 0,1%	BASE TOT. Hg CONC.	BASE- Min	Area	1- Avg/BASE
I test	29,2	4,0	507,3	10,0%
II test	29,9	4,5	572,2	11,0%
III test	29,9	3,3	297,3	6,0%
Średnia	29,7	4,0	458,9	9,0%
RSD%	1,4%	15,0%	31,3%	29,6%

Tab. 19. Wyniki testów sorbentu ID B 0,1%

ID B 0,1%	BASE TOT. Hg CONC.	BASE- Min	Area	1- Avg/BASE
I test	30,1	14,5	994,2	18,6%
II test	30,7	19,0	1413,5	25,7%
III test	30,3	17,7	1639,9	30,1%
Średnia	30,3	17,0	1349,2	24,8%
RSD%	1,1%	13,7%	24,3%	23,4%

Tab. 20. Zestawienie wyników sorbentów: Sorbacal, Dioxorb i ID B.

		BASE TOT. Hg CONC.	BASE-Min	Area	1-Avg/BASE
Sorbacal 0,1%	Średnia	30	3,2	398,4	7,80%
	RSD%	1,50%	5,1%	5,2%	5,00%
Dioxorb 0,1%	Średnia	29,7	4	458,9	9,00%
	RSD%	1,40%	15,00%	31,30%	29,60%
ID B 0,1%	Średnia	30,3	17	1349,2	24,80%
	RSD%	1,10%	13,70%	24,30%	23,40%

Testując sorbent Sorbacal, uzyskano najniższy stopień usunięcia rtęci ze spalin, który wynosi 7,8%.

Po przeprowadzonych testach sorbentu Dioxorb, uzyskano 9% skuteczność tego sorbentu.

Sorbent ID B posiada największą skuteczność spośród badanych wyżej sorbentów, która wynosi 24,8%.

Jeśli chodzi o wewnętrzny rozrzut wyników między testami, to najniższe RSD uzyskano w czasie testowania sorbentu Sorbacal. Dla wskaźnika skuteczności sorbentów „1-Avg/BASE” uzyskano 5,0% rozrzutu, 5,1% dla „BASE-Min” oraz 5,2% dla „Area”.

Wyniki testów sorbentu ID 195 dla pomiarów 1-3 zamieszczono w Tab. 21, Tab. 22 oraz Tab. 23. Uśrednione wartości ze średnich skuteczności i odchyłeń na podstawie pomiarów 1-3 zamieszczono w Tab. 24.

Tab. 21. Wyniki testów sorbentów po przeprowadzeniu pierwszego pomiaru

POMIAR 1	BASE TOT. Hg CONC.	BASE- Min	Area	1- Avg/BASE
I test	30,2	22,8	2474,1	45,3%
II test	29,7	23,8	2367,5	44,2%
III test	29,9	24,9	3001,3	55,5%
Średnia	29,9	23,8	2614,3	48,3%
RSD%	1,0%	4,3%	13,0%	12,9%

Tab. 22. Wyniki testów sorbentów po przeprowadzeniu drugiego pomiaru

POMIAR 2	BASE TOT. Hg CONC.	BASE- Min	Area	1- Avg/BASE
I test	30,5	23,8	2474,1	44,8%
II test	30,5	24,7	2752,4	49,9%
III test	29,9	23,9	2837,4	52,3%
Średnia	30,3	24,1	2688,0	49,0%
RSD%	1,1%	1,9%	7,1%	7,8%

Tab. 23. Wyniki testów sorbentów po przeprowadzeniu trzeciego pomiaru

POMIAR 3	BASE TOT. Hg CONC.	BASE- Min	Area	1- Avg/BASE
I test	30,2	23,6	2397,8	43,9%
II test	30,3	25,6	2942,9	53,6%
III test	29,7	25,3	2993,0	55,7%
Średnia	30,1	24,8	2777,9	51,1%
RSD%	1,1%	4,3%	11,9%	12,3%

Tab. 24. Uśrednione wartości ze średnich skuteczności i odchyień na podstawie pomiarów 1-3

ID 195 0,1%	BASE-Min	Area	1-Avg/BASE
Średnia	24,3	2693,4	49,5%
RSD%	2,1	3,0%	2,9%

Pomiary (1-3) sorbentu ID 195 przeprowadzone dla mieszanek o stężeniu 0,1 % charakteryzowały się powtarzalnością, z wewnętrznym RSD niższym od 15%.

Średnia skuteczność tego sorbentu o stężeniu 0,1 % w mieszance wynosi 49,5 %, przy stosunkowo niskim RSD wynoszącym 2,9%.

W czasie testów sorbentu ID 195 udowodniono również, że wzrost stężenia sorbentu w mieszance zwiększa efektywność usuwania rtęci ze spalin (Rys. 30). Dla mieszanki o stężeniu 0,1% stopień usunięcia rtęci jest największy, a skuteczność sorbentu o stężeniu 0,02% w mieszance jest około dwukrotnie niższa, w porównaniu do mieszanki o stężeniu 0,1%.

Wyniki testów sorbentu odniesienia BPAC+ zamieszczono w Tab. 25.

Tab. 25. Wyniki testów BPAC+.

BPAC+ 0,1%	BASE TOT. Hg CONC.	BASE-Min	Area	1-Avg/BASE
	30,1	22,6	3330,5	61,10%

Testując sorbent odniesienia BPAC+, uzyskano 61,10% skuteczność tego sorbentu.

W Tab. 26. przedstawiono względne skuteczności wszystkich badanych sorbentów, w odniesieniu do sorbentu BPAC+.

Tab. 26. Względne skuteczności sorbentów

Sorbent	1-Avg/BASE
Sorbacal 0,1%	12,77%
Dioxorb 0,1%	14,73%
ID B 0,1%	40,59%
ID 195 0,1%	81,01%

Ze wszystkich badanych sorbentów, największą skuteczność wykazał sorbent ID 195, w jego przypadku względna skuteczność usuwania rtęci wynosiła 81,01% .

Około połowę niższą skuteczność od sorbentu 0,1% ID 195, wykazuje sorbent ID B i wynosi ona 40,59%. Najniższy stopień usunięcia rtęci ze spalin wykazuje Sorbacal (12,77%). Sorbent 0,1% Dioxorb posiada nieco lepszą skuteczność niż Sorbacal i wynosi ona 14,73%.

8. Podsumowanie

Cele niniejszej pracy zostały zrealizowane. W celu porównania skuteczności nowo projektowanych sorbentów, zmodyfikowano układ i procedurę pomiarową, co pozwoliło na otrzymanie powtarzalnych wyników pomiarów. Zbadano również wpływ czynników takich jak stężenie rtęci w spalinach, skład spalin oraz stężenie sorbentu w mieszance na skuteczność usuwania rtęci ze spalin przez sorbent ID 195 i ustalono, że:

- skuteczność sorbentu 0,1% ID 195 maleje, im większe jest stężenie rtęci w spalinach. Dla stężenia $20 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ skuteczność tego sorbentu wynosi 55%, a po zwiększeniu stężenia do $40 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ skuteczność zmalała do 39%.
- wraz ze wzrostem współczynnika λ , efektywność sorbentu 0,1% ID 195 rośnie. Największą efektywność osiągnięto dla $\lambda= 2,4$ i wynosi ona 53%, a najmniejszą dla $\lambda= 1,2$, która wynosi 44%. Dla $\lambda= 2,4$ i $\lambda= 1,2$ stężenia SO_2 w spalinach przyjmują wartości 293,5 ppm i 633 ppm. Można więc stwierdzić wpływ SO_2 na efektywność badanego sorbentu.
- efektywność sorbentu 0,1% ID 195 wzrasta, im większe jest stężenie tego sorbentu w mieszance testowej. W testach wykazano, że mieszanki o stężeniu 0,1% tego sorbentu usuwają rtęć około dwukrotnie lepiej, niż mieszanki o stężeniu 0,02%.

Spośród badanych sorbentów, największy stopień usunięcia rtęci ze spalin uzyskano dla sorbentu ID 195 firmy Absory. Skuteczność tego sorbentu wynosi 49,5 % przy RSD= 2,9%. Skuteczność względna tego sorbentu, w odniesieniu do BPAC+, wynosi 81,01%.

Najmniejszą skuteczność otrzymano dla sorbentu pochodzącego z Uniwersytetu Technicznego w Pradze Sorbacal, która wynosi 7,8%, a jego względna skuteczność to 12,77%.

Skuteczności sorbentów ID B i 0,1% Dioxorb wynoszą 24,8% i 9%, a ich względne skuteczności wynoszą odpowiednio: 40,59% i 14,73%.

Za pomocą układu do testów sorbentów możliwe jest więc porównanie efektywności nowo projektowanych sorbentów do usuwania rtęci ze spalin.

Literatura

1. Kot K., Kosik-Bogacka D., Łanocha- Arendarczyk N., Ciosek Ż.: Wpływ związków rtęci na organizm człowieka. The influence of mercury compounds on the human body, *Farmacja Współczesna*, 2016, vol. 9, s. 210-216.
2. Cyran M. Wpływ środowiskowego narażenia na rtęć na funkcjonowanie organizmu człowieka. *MedŚrod.* 2013; zeszyt 16, s. 55-58
3. Kumar, Ashok, and Hamid Omidvarborna. 2018. "TECHNIQUES WITH USE OF EMISSION CONTROL DEVICES." Chap. 3.3.3 in *Handbook of Environmental Engineering*. 1st ed., edited by Rao Y. Surampalli, Tian C. Zhang, Satinder Kaur Brar, Krishnamoorthy Hegde, Rama Pulicharla and Mausam Verma. New York: McGraw-Hill Education.
<https://www-1accessengineeringlibrary-1com-1lmq9dcxb0077.wbg2.bg.agh.edu.pl/content/book/9781259860225/toc-chapter/chapter5/section/section9>
4. Brady, George S., Henry H. Clauser, and John A. Vaccari. 2002/1951. "Materials, Their Properties and Uses (K - O)." Chap. in *Materials Handbook: An Encyclopedia for Managers, Technical Professionals, Purchasing and Production Managers, Technicians, and Supervisors*. 15th ed. New York: McGraw-Hill.
<https://www-1accessengineeringlibrary-1com-1lmq9dcxb0077.wbg2.bg.agh.edu.pl/content/book/9780071360760/chapter/chapter3>
5. Baran A., Wieczorek J., Jaworska M.: Zawartość rtęci w glebach województwa małopolskiego. Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie, 2015, zeszyt 46 (20), s. 143-161
doi: 10.26114/sir.iung.2015.46.08)
6. Burmistrz P, Czepirski L, Kogut K, Strugała A. Usuwanie rtęci z gazów spalinowych. Instalacja demonstracyjna oparta na iniekcji sorbentów pylistych, *Przemysł Chemiczny*, 2014, 93/12, AGH, Kraków
DOI: dx.medra.org/10.12916/przemchem.2014.2014
7. M. Kasprzycki, Praca magisterska: Testy materiałów do usuwania rtęci ze spalin, AGH, WEiP, 2022, Kraków
8. Leśniewska E., Szykowska M. I., Paryjczak T.: Główne źródła rtęci w organizmach ludzi nienarażonych zawodowo. *Politechnika Łódzka*, 2009, T. 11.

9. Bilans K, So E. Raport syntetyczny MINISTERSTWO KLIMATU I ŚRODOWISKA.
10. Lorenz U., Grudziński Z.: Zawartość rtęci jako potencjalny czynnik ograniczający wartość użytkową węgla kamiennego i brunatnego. *Górnictwo i Geoinżynieria*, 2007, vol. 31, s. 335-350.
11. Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R. B., Friedli, H. R., Leaner, J., Mason, R., Mukherjee, A. B., Stracher, G. B., Streets, D. G., and Telmer, K.: Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources, *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, vol. 10, s. 5951–5964
<https://doi.org/10.5194/acp-10-5951-2010>
12. Challoner J. Pierwiastki, czyli z czego zbudowany jest wszechświat, *Publicat, Poznań*, 2012, s. 81-83.
13. M. Singh, R. Kanaoujiya, Meenakshi et al., Mercury impact on wildlife: An analysis of the literature, *Materials Today: Proceedings*, 2023, ISSN 2214-7853.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.64>
14. <https://biomist.pl/chemia/artykuly/zywe-srebro-fakty-i-mity-o-rteci-i-jej-zwiaskach/3706data> dostępu 06.09. 2023
15. Burmistrz P., Kogut K., Marczak M., Dziok T., Górecki J.: Mercury in Polish Coking Bituminous Coals, *Energy and Fuels*, 2018., vol. 32., s. 5677-5683.
doi:10.1021/acs.energyfuels.7b03512.
16. Wdowin M., Macherzyński M., Panek R., Wałęka M., Górecki J.: Analysis of selected mineral and waste sorbents for the capture of elemental mercury from exhaust gases, *Mineralogia*, 2020 , vol. 51, s.17–35
<https://doi.org/10.2478/mipo-2020-0003>
17. Kogut K., Górecki J., Burmistrz P.: Opportunities for reducing mercury emissions in the cement industry, *J. Clean. Prod.*, 2021, vol. 293, ISSN 0959-6526
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126053>
18. Górecki J., Łoś A., Macherzyński M., Gołaś J., Burmistrz P., Borovec K.: A portable, continuous system for mercury speciation in flue gas and process gases, *Fuel Process. Technol.*, 2016, vol.154, s. 44–51
doi:10.1016/j.fuproc.2016.08.005.
19. Czarna D., Baran P., Kunecki P., Panek R., Żmuda R., Wdowin M.: Synthetic zeolites as potential sorbents of mercury from wastewater occurring during wet FGD

- processes of flue gas, *J. Clean. Prod.*, 2018, vol. 172, s. 2636–264.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.147>.
20. Marczak-Grzesik M., Budzyń S., Tora B., Szufa S., Kogut K., Burmistrz P.: Low-cost organic adsorbents for elemental mercury removal from lignite flue gas, *Energies*, 2021, 14(8), 2174
doi:10.3390/en14082174.
21. Pilar L., Borovec K., Szeliga Z., Górecki J.: Mercury emission from three lignite-fired power plants in the Czech Republic, *Fuel Processing. Technology*, 2021, vol. 212, ISSN 0378-3820
doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106628>.
22. Okońska A., Uruski Ł., Górecki J., Gołaś J.: Mercury in coal - Determination of total mercury in steam coals by cold vapor atomic absorption spectrometry (CV-AAS), *Gospod. Surowcami Miner. / Miner. Resour. Manag.*, 2013 vol. 29, s. 39-49.
doi:10.2478/gospo-2013-0019.
23. Górecki, J.; Macherzyński, M.; Chmielowiec, J.; Borovec, K.; Wałęka, M.; Deng, Y.; Sarbinowski, J.; Pasciak, G. The Methods and Stands for Testing Fixed Sorbent and Sorbent Polymer Composite Materials for the Removal of Mercury from Flue Gases. *Energies*, 2022, vol. 15, 8891.
<https://doi.org/10.3390/en15238891>
24. Wierońska-Wiśniewska F, Makowska D, Strugała A. Oznaczanie pierwiastków ekotoksycznych w gazach pochodzących ze spalania węgla. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk*, 2019; vol. 108, s. 155–163.
DOI: [10.24425/znigsme.2019.128674](https://doi.org/10.24425/znigsme.2019.128674)
25. Marczak, M., Budzyń, S., Szczurowski, J. *et al.* Active methods of mercury removal from flue gases. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, vol. 26, s. 8383–8392
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-1772-1>
26. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants. Institute for Prospective Technological Studies 2016.
27. Zhao S., Pudasainee D., Duan Y., Gupta R., Liu M., Lu J.: A review on mercury in coal combustion process: Content and occurrence forms in coal, transformation,

sampling methods, emission and control technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2019, vol. 73, s. 26–64

28. Suvarapu LN, Seo Y-K, Baek S-O. Speciation and determination of mercury by various analytical techniques. *Reviews in Analytical Chemistry*, 2013; vol. 32, s. 225-245

DOI: 10.1515/revac-2013-0003

29. Lievens P., Verbinnen B., Bollaert P., Alderweireldt N., Mertens G., Elsen J., Vandecasteele C.: Study of composition change and agglomeration of flue gas cleaning residue from a fluidized bed waste incinerator, *Environmental technology*, 2011, vol. 32, s. 1637-1647.

<https://doi.org/10.1080/09593330.2010.546813>

30. <https://www.sorbacal.com/pl>, data dostępu: 6.09.2023

31. <https://www.epa.gov/mercury> data dostępu: 6.09.2023

32. https://environment.ec.europa.eu/topics/chemicals/mercury_en#objectives: data dostępu: 6.09.2023