



Anna PAJDAK*, Dorota ŁUCZKOWSKA**, Barbara WALAWSKA***

Ocena możliwości pasywnego usuwania rtęci w suchym oczyszczaniu spalin reagentami sodowymi

Streszczenie: W artykule przedstawiono efekty wykorzystania pasywnej metody oczyszczania spalin ze związków rtęci emitowanych w procesie spalania. Badania przeprowadzono w instalacji modelowej z cyrkulacyjną warstwą fluidalną, wykorzystując węgiel kamienny jako surowiec. Podczas spalania zastosowano suchą metodę usunięcia kwaśnych zanieczyszczeń gazowych przy użyciu 9 sorbentów sodowych po modyfikacjach. Sorbenty podawano do instalacji w dwóch stosunkach molowych (sodu zawartego w sorbencie do siarki zawartej w paliwie), w strumień gazu o temperaturze 573 K. Na podstawie bilansu zawartości rtęci w stałych substratach procesu spalania (paliwie i sorbencie) oraz w stałych produktach (popiele lotnym i dennym), określono poziom emisji rtęci do atmosfery. Procesowi spalania czystego węgla towarzyszyła emisja rtęci $14,7 \mu\text{gHg}/\text{m}^3$. Podczas oczyszczania spalin z zanieczyszczeń kwasowych uzyskiwano obniżenie stężenia rtęci. Stopień jego obniżenia zależał od zastosowanych sorbentów sodowych, sposobu ich modyfikacji oraz stosunku molowego ($2 \text{ Na/S} = 0,5; 2,1$). Każdorazowo podaniu większej ilości sorbentu do instalacji towarzyszyło większe obniżenie poziomu emisji rtęci do atmosfery. Wśród reagentów niemodyfikowanych, najniższy poziom emisji uzyskano po użyciu bikarbonatu surowego – $3,7 \mu\text{gHg}/\text{m}^3$, a po użyciu sody oczyszczonej – $9,7 \mu\text{gHg}/\text{m}^3$. Po wykorzystaniu związków na bazie sody oczyszczonej po modyfikacji mechanicznej obniżono emisję Hg w spalinach do $2,5\text{--}2,6 \mu\text{gHg}/\text{m}^3$, a po modyfikacji chemicznej do $3,3\text{--}5,6 \mu\text{gHg}/\text{m}^3$. Poziomy stężenia rtęci w gazach podczas oczyszczania spalin porównano z dopuszczalnymi poziomami emisji Hg zawartymi w Konkluzjach BAT, odnoszącymi się do dużych obiektów energetycznego spalania. Wyniki badań wskazują, że w odniesieniu do wszystkich instalacji istniejących oraz nowych o mocy cieplnej poniżej 300 MW zadowalające efekty przyniosłoby zastosowanie modyfikowanych mechanicznie sorbentów na bazie sody oczyszczonej w stężeniu molowym $2 \text{ Na/S} = 2,1$.

Słowa kluczowe: wodorowęglan sodu, bikarbonat sodu, usuwanie rtęci, oczyszczanie spalin

* Dr inż., Instytut Mechaniki Górotworu Polskiej Akademii Nauk, Kraków; e-mail: pajdak@img-pan.krakow.pl

** Mgr inż., *** Dr inż., Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Oddział Chemii Nieorganicznej „iChN” w Gliwicach, Gliwice; e-mail: dorota.luczowska@ichn.gliwice.pl, barbara.walawska@ichn.gliwice.pl

Assessment of the possibilities of passive mercury removal in dry flue gas cleaning with sodium reagents

Abstract: This article presents the effects of the application of the passive method of flue gas purification from mercury compounds emitted during combustion. The research was carried out on a fluidized bed installation using coal. The dry method of acid gas pollutants reduction was applied during the combustion with the use of 9 modified sodium sorbents. They were fed into a gas jet of 573 K in two molar ratios (sodium contained in the sorbent to the sulphur contained in the fuel). The mercury emission level into the atmosphere was determined based on the mercury content in the solid substrates of the combustion process (in the fuel and the sorbent) and the solid products (fly ash and bottom waste). The combustion process was accompanied by mercury emission $14.7 \mu\text{gHg}/\text{m}^3$. During the removal of acid pollutants from fumes, a decrease in mercury concentration was achieved. The degree of the mercury reduction depended on the type the sorbent used, the manner of modification and the molar ratio in which they were fed into the installation ($2 \text{ Na/S} = 0.5; 2.1$). Each time, the more the sorbent was fed into the installation, the bigger the reduction of the mercury emission level. Among the unmodified sorbents, the lowest emission level was achieved for the raw bicarbonate – $3.7 \mu\text{gHg}/\text{m}^3$. For baking soda it was $9.7 \mu\text{gHg}/\text{m}^3$. The application of mechanically modified compounds based on baking soda resulted in the reduction of the Hg emission in fumes up to $2.5\text{--}2.6 \mu\text{gHg}/\text{m}^3$. The determined mercury concentration levels in the gases during the purification of the fumes were compared with the accepted Hg emissions contained in the BAT conclusions for large combustion plants. As for all of the existing and newly built plants with a heat capacity below 300 MW, satisfactory effects would be achieved by the use of mechanically modified sorbents in the molar concentration of $2 \text{ Na/S} = 2.1$.

Keywords: sodium bicarbonate, raw bicarbonate, removal of mercury, flue gas purification

Spis skrótów

SO	–	soda oczyszczona niemodyfikowana.
SOe	–	soda oczyszczona rozdrobniona na młynie elektromagnetycznym.
SOp	–	soda oczyszczona rozdrobniona na młynie przeciwstrumieniowym.
SOu	–	soda oczyszczona rozdrobniona na młynie udarowym.
SOM	–	soda oczyszczona z dodatkiem 0,5% (mas.) mocznika.
SONw	–	soda oczyszczona z dodatkiem 10% (mas.) nadtlenu wapnia.
SONs	–	soda oczyszczona z dodatkiem 10% (mas.) nadwęglanu sodu.
BS	–	bikarbonat surowy wysuszony.
BSu	–	bikarbonat surowy wysuszony i rozdrobniony na młynie udarowym.
CWF	–	cyrkulacyjna warstwa fluidalna.
SEM	–	elektronowa mikroskopia skaningowa.
LPNA	–	niskociśnieniowa adsorpcja gazowa z wykorzystaniem azotu.
BJH	–	model adsorpcji wielowarstwowej Barretta, Joynera i Halendy.
Qn	–	moc cieplna nowych obiektów energetycznego spalania.
Q	–	moc cieplna istniejących obiektów energetycznego spalania.

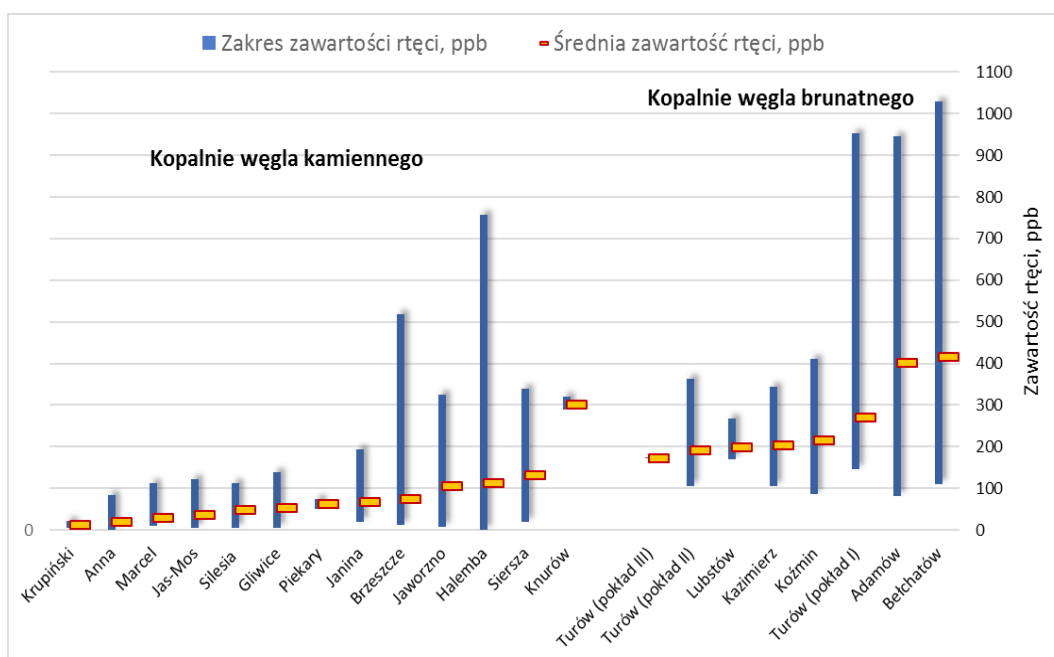
Wprowadzenie

Węgiel jest jednym z najstarszych i najpopularniejszych paliw wykorzystywanych jako surowiec energetyczny (Kaliski i in. 2014). Od lat stanowi podstawę zasobów wytwórczych polskiej energetyki. Prace badawcze w zakresie jego wykorzystania podporządkowane są prowadzeniu procesów energetycznych zgodnie z zakresem tematycznym, który Polska

przyjęła jako członek Unii Europejskiej (Dyrektywa 2001/80/WE; Dyrektywa 2010/75/UE; Rozporządzenie Ministra Środowiska z 4.11.2014; Dyrektywa UE 2015/2193). W świetle nowych uregulowań europejskich poszukiwanie bardziej efektywnych i zarazem bezpiecznych ekologicznie technologii, które umożliwią redukcję emisji zanieczyszczeń w energetyce, staje się koniecznością.

Rtęć jest naturalnym składnikiem węgla. Jak podaje Głodek (Głodek 2012), większość jej form w węglu (65–70%) występuje w połączeniu z siarką jako piryt (FeS_2) oraz siarczek rtęci (HgS), a pewna jej ilość może być związana również z macerałem węglowym. Może wchodzić w skład popiołu mineralnego i frakcji organicznej w węglu (35–30%). Stężenie Hg w węglu jest zróżnicowane i zależy m.in. od jego pochodzenia, przy czym w węglu kamiennym jest zazwyczaj niższe niż w węglu brunatnym. Na podstawie badań przeprowadzonych dla 150 próbek polskich węgli obliczono, że zakresy stężeń rtęci podawane w literaturze dla węgli kamiennych wynoszą 50–150 ppb, a stężenie średnie 85 ppb, natomiast dla węgli brunatnych – 120–370 ppb, a średnie stężenie 322 ppb. Na rysunku 1 przedstawiono zakresy oraz średnie zawartości rtęci w węglach kamiennych i brunatnych z wybranych polskich kopalni (Olkuski 2007; Lorenz, Grudziński 2007; Głodek 2012).

Dane statystyczne dotyczące tej samej kopalni mogą być różne w zależności od tego czy autor danego zestawienia oparł się na danych GUS (Główny Urząd Statystyczny) czy KOBiZE (Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami) (Pyka i Wierzychowski 2010). Rozbieżności w szacowaniu ładunku rtęci w węglu kamiennym wynikają z faktu, że nie jest znana rzeczywista średnia zawartości rtęci w węglu i najczęściej obliczana jest jako prosta średnia arytmetyczna bez uwzględnienia wag, które powinny być przypisane



Rys. 1. Zakres zawartości rtęci w węglu kamiennym i brunatnym w Polsce

Fig. 1. The mercury content range in coal and lignite in Poland

poszczególnym wartościom jednostkowym (ilość produkcji lub zużycia węgla o danej zawartości rtęci).

W czerwcu 2016 w Głównym Instytucie Górnictwa w Katowicach na seminarium dotyczącym zawartości rtęci w polskich węglach i oceny realnej skali zagrożenia środowiskowego, zaprezentowano wyniki projektu „BAZA Hg” (<http://www.cctw.gig.eu>), w ramach którego m.in. opracowano bazę danych zawartości rtęci w krajowych węglach, mogącą stanowić podstawę do opracowania systemu oceny i zarządzania ładunkiem rtęci w polskich węglach (<http://www.nettg.pl>). Jako podstawę zarządzania uznano dobre rozpoznanie zawartości tego zanieczyszczenia i jego przemieszczania się w pełnym cyklu wykorzystania paliwa. Podejście to wynika z faktu, że w części europejskich dokumentów zagrożenia związane z rtęcią nie są adresowane bezpośrednio do samego węgla, np.: jego składowania, ale głównie do części rtęci zawartej w węglu, która jest emitowana do atmosfery po jego spalaniu (Pyka i Wierzchowski 2010).

Z punktu widzenia wielkości emisji rtęci po procesie spalania paliwa istotna jest również specjacja tego pierwiastka, czyli formy chemiczne, w jakich znajduje się w spalinach. Rtęć może występować w trzech formach chemicznych: gazowej elementarnej (Hg^0), gazowej dwuwartościowej (Hg^{2+}) oraz związanej z pyłem (Hg_p). Forma jej występowania uzależniona jest od zawartości innych pierwiastków (głównie siarki, chloru, wapnia), występowania substancji mineralnej oraz parametrów procesu spalania (profil temperatury, doprowadzenie powietrza, warunki spalania w kotle itd.) (Głodek 2012). Podczas spalania węgla w komorze paleniskowej kotła większość rtęci uwalniana jest w postaci elementarnej Hg^0 , lecz w wyniku chłodzenia spalin poniżej 813K ulega utlenieniu przez składniki zawarte w fazie gazowej (np. SO_2 , HCl , H_2O) do formy Hg^{2+} . W efekcie utleniania powstają związki typu $HgCl_2$, HgO , $HgSO_4$, HgS , które są znacznie łatwiejsze do usunięcia ze spalin niż rtęć w postaci elementarnej. Systemy odpylania, stosowane w celu usuwania cząstek stałych ze spalin, pozwalają częściowo usuwać zarówno rtęć związaną w postaci cząsteczkowej Hg_p , jak i jej gazowe formy (Hg^{2+} i Hg^0) zaadsorbowane na popiele lotnym. Pozostała niezaadsorbowana rtęć cząsteczkowa jest bardzo długo utrzymującą się w powietrzu formą. Szkodliwe dla otoczenia i toksyczne dla żywych organizmów są także nieorganiczne związki rtęci ze względu na ich przekształcanie się w środowisku wodnym do postaci toksycznej metylortęci.

O wielkości emisji rtęci decyduje m.in. zanieczyszczenie surowca energetycznego, właściwości fizykochemiczne pierwiastka, stosowane technologie procesów przemysłowych oraz typ i efektywność urządzeń do redukcji emisji. Metody obniżania emisji rtęci z procesów spalania węgla można podzielić na aktywne i pasywne. Aktywne sposoby usuwania rtęci stanowią grupę metod i procesów, w których obniżenie jej emisji do atmosfery jest głównym celem (Wichliński i in. 2015; Zarzycki i Wichliński 2014; Dziok i in. 2014; Wichliński i in. 2013, 2014a; Głodek i Pacyna 2009). Metody pasywne prowadzą natomiast do usunięcia utlenionej formy rtęci przy okazji procesów eliminowania z gazów spalinowych tlenków azotu, tlenków siarki oraz zanieczyszczeń pyłowych (Wichliński i in. 2014b). Skuteczność obniżenia emisji rtęci w tych metodach zależy od specjacji rtęci, składu i temperatury spalin oraz skuteczności pracy węzłów odpylania (elektrofiltr, filtr tkaninowy).

Efektywne usuwanie rtęci z gazów w nieodległej przyszłości stanie się obowiązkiem wszystkich krajów członkowskich Unii Europejskiej. W 2016 roku zakończono prace nad Drafem LCP Bref (<http://www.cire.pl>), a opublikowane Konkluzje BAT (<http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>; <https://ipcc.mos.gov.pl>) podejmują zagadnienia reżimu emisyjnego w ener-

getyce przemysłowej, w odniesieniu do dużych obiektów energetycznego spalania (LCP). Zgodnie z ustaleniami, dopuszczalna emisja rtęci w obiektach o mocy cieplnej poniżej 300 MW_{Th} wyniesie 1–3 µgHg/m³ dla instalacji nowo powstałych oraz od 1 µgHg/m³ do 9 µgHg/m³ dla instalacji istniejących. W stosunku do obiektów energetycznych o mocy większej bądź równej 300 MW_{Th} dopuszczalna emisja rtęci wyniesie od 1 µgHg/m³ do 2 µgHg/m³ w instalacjach nowych i 1–4 w instalacjach już funkcjonujących.

Reżim dotyczący dopuszczalnych emisji rtęci do atmosfery w niektórych krajach obowiązuje już od kilku lat. W lutym 2011 roku w USA wszedł w życie standard emisji rtęci dla elektrowni węglowych: na poziomie 3 µg Hg/m³ dla nowo wybudowanych instalacji i 5 µgHg/m³ dla istniejących. W Holandii dopuszczalna emisja rtęci wynosi 2,4 µg Hg/m³ dla nowych elektrowni i 2,8 µg Hg/m³ dla elektrowni istniejących, natomiast Niemcy zapowiedziały wprowadzenie standardu emisji rtęci przez energetykę węglową na poziomie 3 µg Hg/m³ (Głodek 2012).

W świetle najnowszej polityki energetycznej UE i Konkluzji BAT (<http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>) badania nad efektywnym obniżeniem emisji rtęci do atmosfery jest szczególnie istotne. Celem zaprezentowanych badań było określenie skuteczności pasywnej metody usuwania rtęci z gazów spalinowych przy wykorzystaniu związków sodowych jako reagentów do oczyszczania spalin z kwasowych zanieczyszczeń gazowych.

1. Materiały

W procesie spalania wykorzystano węgiel kamienny z kopalni KWK Janina w Libiążu. Zgodnie z Polska Normą (PN-82/G-97002) zaklasyfikowano go jako węgiel płomienny. Posiadał wartość opałową poziomie na 22280 kJ/kg oraz 32,6% zawartości części lotnych i 11,9% popiołu. Charakteryzował się stężeniem rtęci 120,1 ppb, mieszczącym się w zakresie zawartości rtęci dla tej kopalni. Jego skład elementarny zaprezentowano w tabeli 1.

TABELA 1. Skład węgla kamiennego z KWK Janina

TABLE 1. Chemical composition of the coal from the Janina Coal Mine

Parametr	Analiza elementarna ^(daf)						
	węgiel	wodór	tlen ^(diff)	siarka	azot	chlor	rtęć
Jednostka	%	%	%	%	%	%	ppb
Węgiel kamienny	56,8	3,8	9,6	1,3	0,9	0,084	120,1

Indeksy: daf – pomiar w stanie suchym i bezpopiołowym; diff – z różnicy.

Do suchego oczyszczania spalin po procesie spalania wykorzystano dwa związki na bazie wodorowęglanu sodu. Pierwszym był czysty chemicznie wodorowęglan sodu w postaci produktu handlowego klasy standard, tzw. soda oczyszczona (SO), produkcji Soda Polska Ciech SA. Drugim był półprodukt z procesu wytwarzania sody kalcynowanej metodą Solvay'a (Jain 1982), tzw. bikarbonat surowy (BS), który, obok wodorowęglanu sodu, zawiera substancje zanieczyszczające. Obydwa związki charakteryzowały się różnym składem

chemicznym oraz zawartością rtęci. Ilość rtęci w sodzie oczyszczonej wyniosła 4,01 ppb, natomiast w bikarbonacie surowym 1,80 ppb. Ich analizę chemiczną zaprezentowano w tabeli 2.

TABELA 2. Skład chemiczny reagentów sodowych

TABLE 2. Chemical composition of the sodium sorbents

Symbol	Analiza chemiczna						
	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NH ₄ HCO ₃	N _{NH4}	Siarczany	Chlorki	Rtęć
Jednostka	%	%	%	%	%	%	ppb
SO	99,8	0,2	–	–	<0,02	0,005	4,01
BS	94,6	2,4	3,0	0,5	0,04	0,075	1,80

2. Metody analityczne i aparatura

Analizy elementarne węgla: C, H, N, S, przeprowadzono przy użyciu analizatora Tru-Spec CHN (C, H, N) oraz analizatora SC-144 (S) firmy LECO Polska Sp. z o.o. Zawartość pierwiastków węgla i wodoru określono metodą selektywnej absorpcji w podczerwieni. Zawartość azotu oznaczono na detektorze termoprzewodnościowym, po uprzedniej redukcji tlenków azotu i wymieszaniu z helem. Skład chemiczny paliwa i sorbentów określono przy użyciu konwencjonalnych metod grawimetrycznych (NaHCO₃), wolumetrycznych (Na₂CO₃), nefelometrycznych (siarczany, chlorki) oraz destylacyjnych (N_{NH4}).

Do zdjęć mikroskopowych użyto skaningowego mikroskopu elektronowego EDAX Apollo XP (SEM-EDS) wyposażonego w spektrometr dyspersji energii promieniowania X – EDAX Apollo X z detektorem elektronów wstecznie rozproszonych BSE (*backscattered electrons*). Pomiaru sorpcyjne przeprowadzono analizatorem powierzchni właściwej ASAP 2020 (Micromeritics) metodą niskociśnieniowej adsorpcji azotu (LPNA) w zakresie ciśnienia absolutnego 0–0,1 MPa w temperaturze ciekłego azotu (77 K) z wykorzystaniem azotu (N₂) jako adsorbentu. W obliczeniach zastosowano teorię Barretta, Joynera i Halendy (BJH) (Barrett i in. 1951), która opiera się na równaniu Kelvina (Klobes i in. 2006).

Proces spalania odbył się w instalacji modelowej do spalania paliw stałych w cyrkulacyjnej warstwie fluidalnej CWF 0,1 MW_{th}, znajdującej się w Instytucie Zaawansowanych Technologii Energetycznych Politechniki Częstochowskiej (Czakiert i in. 2010). W procesie oczyszczania spalin z kwaśnych zanieczyszczeń gazowych, do instalacji w sposób ciągły wprowadzano reagenty sodowe SO i BS w różnych stosunkach molowych (Pajdak i Walawska 2016). Podawano je do drugiego ciągu kotła na wylocie spalin przed filtrem workowym, w strumień gazów o temperaturze około 573 K. Instalacja wyposażona była w zaawansowany system sterowania i ciągłego monitorowania parametrów ruchowych oraz w porty do poboru stałych produktów spalania: popiołu dennego i popiołu lotnego.

Całkowite stężenie rtęci w gazach spalinowych określono na podstawie pomiaru stopnia jej zatrzymania w stałych produktach procesu, z uwagi na brak dostępności do innych metod pomiarowych. Zawartość rtęci w węglu, sorbentach oraz popiołach określono analizatorem MA-2000 firmy Nippon Instrument Corporation, umożliwiającym oznaczenie Hg w zakresie

0–1000 ng, z granicą detekcji 0,002 ng (Okońska i in. 2013). Metoda pomiaru polegała na termicznym rozkładzie próbki w piecu analizatora, w wyniku czego rtęć ulegała atomizacji. Jej pary były absorbowane na kolektorze złotym tworząc amalgamat, który był następnie ogrzany. Dochodziło do uwolnienia się atomowej rtęci, której pomiar ilościowy przeprowadzono metodą absorpcyjną spektrometrii atomowej sprzężonej z generacją zimnych par rtęci (CV-AAS) przy długości fali 253,7 nm. Opierając się na zawartości rtęci w doprowadzanym do instalacji paliwie i sorbentach oraz w stałych produktach spalania (popiół lotny i denny), określono ilość rtęci emitowanej do atmosfery. Uwzględniając stały przepływ gazów wylotowych z instalacji CWF, określono stężenia tego zanieczyszczenia w spalinach.

3. Część doświadczalna

3.1. Modyfikacja reagentów sodowych

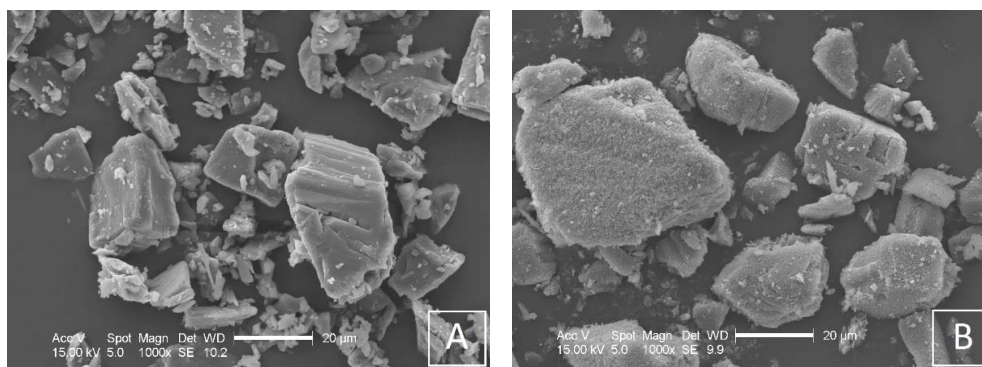
Reagenty SO i BS przed procesem oczyszczania zmodyfikowano mechanicznie i chemicznie. Modyfikacja mechaniczna polegała na rozdrobnieniu w trzech rodzajach młynów: elektromagnetycznym, przeciwstrumieniowym lub udarowym. Efektem rozdrobnienia było zmniejszenie średniego rozmiaru cząstek ($d_{4,3}$) reagentów oraz wzrost ich powierzchni właściwej. Bikarbonat surowy (BS) przed rozdrobnieniem poddano wygrzewaniu w zakresie temperatur 323–333 K, aby usunąć wilgoć z kryształów, nie zmieniając ich składu chemicznego. Modyfikacji chemicznej poddano sodę oczyszczoną (SO) stosując dodatki: 0,5% (mas.) mocznika ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), 10% (mas.) nadtlenu wapnia (CaO_2) lub 10% (mas.) nadwęglanu sodu ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$). Zestawienie sposobów modyfikacji reagentów sodowych oraz średnice ich cząstek przedstawiono w tabeli 3.

TABELA 3. Sposoby modyfikacji reagentów sodowych i wielkość ich uziarnienia

TABLE 3. The modification methods of reagents and their grain sizes

Reagent	Symbol	Rodzaj modyfikacji	Średnia średnica cząstek ($d_{4,3}$, μm)
Soda oczyszczona	SO	brak	126,0
	SOe	mechaniczna (elektromagnetycznie)	32,8
	SOp	mechaniczna (przeciwstrumieniowo)	6,7
	SOU	mechaniczna (udarowo)	13,2
	SOM	chemiczna (dodatek 0,5% (mas.) mocznika)	126,0
	SOnw	chemiczna (dodatek 10% (mas.) nadtlenu wapnia)	126,0
	SOns	chemiczna (dodatek 10% (mas.) nadwęglanu sodu)	126,0
Bikarbonat surowy	BS	brak	122,1
	BSu	mechaniczna (udarowo)	11,5

Sorbenty SO przed i po rozdrobnieniu poddano aktywacji termicznej, która polegała na wygrzewaniu w temperaturze 523 K w czasie 0,5 h. Miało to na celu doprowadzenie do termicznego rozkładu wodorowęglanu sodu do węglanu sodu, który w warunkach przemysłowych zachodzi w gazie spalinowym. Analizy mikroskopowe (SEM) wykazały, że proces konwersji wywołany wygrzewaniem spowodował wykształcenie się porów i zwiększenie powierzchni czynnej sorbentów. Na rysunku 2 zaprezentowano ziarna SOu przed aktywacją termiczną (rys. 2A) oraz po aktywacji (rys. 2B). Wykorzystując metody porozymetryczne (LPNA) wyznaczono pojemność sorpcyjną sorbentów SO w przeliczeniu na jednostkę powierzchni określoną metodą BJH. Wyniki zaprezentowano na rysunku 3. W większości przypadków wartość pojemności sorpcyjnej znacznie wzrosła. Wskazuje to na pozytywny efekt aktywacji termicznej, skutkujący uzyskaniem związków o wyższej reaktywności.



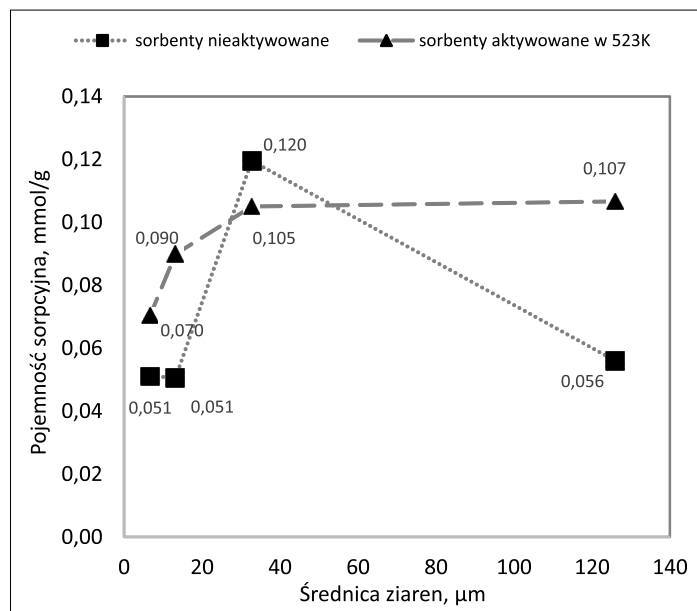
Rys. 2. Obraz SEM ziaren SOu, BSE, powiększenie 1000×
A) przed wygrzewaniem, B) po wygrzewaniu w 523 K

Fig. 2. A SEM image SOu grains, BSE mag, 1000×
A) before heating, B) after heating 523 K

3.2. Wyniki badań

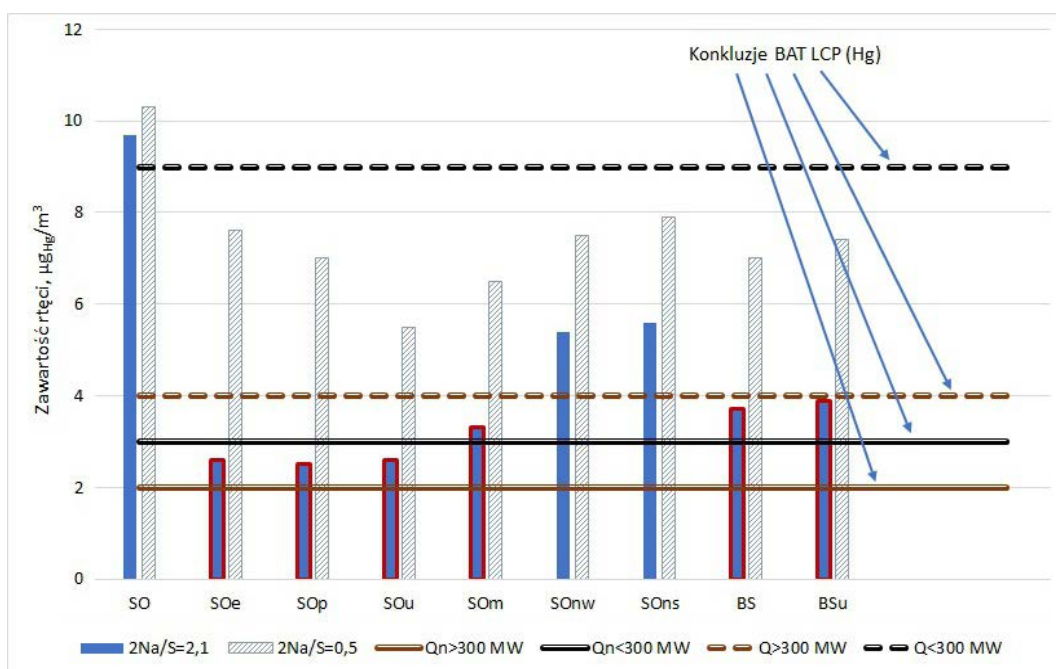
Na podstawie zawartość rtęci, określonej w węglu kamiennym z kopalni KWK Janina i sorbentach (tab. 3 i 4), wyznaczono jej całkowitą emisję. Pobrane z instalacji CWF popioły (lotny i denny) umożliwiły porównanie ilości rtęci w układzie i określenie emisji rtęci do atmosfery.

Podczas procesu spalania z wykorzystaniem sorbentów na bazie SO średnia emisja rtęci do atmosfery zmieniała się w zakresie 2,5–10,3 $\mu\text{gHg}/\text{m}^3$ i uzależniona było od rodzaju oraz ilości użytego reagenta. Najwyższe stężenie Hg określono po wykorzystaniu niemodyfikowanego sorbentu SO w stosunku molowym $2\text{Na}/\text{S} = 0,5$. Po zastosowaniu rozdrobnionych reagentów (SOe, SOp, SOu) uzyskano większą koncentrację rtęci w popiołach i tym samym niższe stężenie emitowanej rtęci. Wśród sorbentów wykorzystanych w stosunku molowym $2\text{Na}/\text{S} = 0,5$, najniższe stężenie określono po użyciu reagenta SOu – 5,5 $\mu\text{gHg}/\text{m}^3$, natomiast w stosunku molowym $2\text{Na}/\text{S} = 2,1$ wszystkie sorbenty po rozdrobnieniu uzyskały najniższy ze wszystkich, bardzo zbliżony poziom emisji Hg 2,5–2,6 $\mu\text{gHg}/\text{m}^3$. Podczas użycia reagentów modyfikowanych chemicznie najlepsze efekty usunięcia Hg osiągnięto po wy-



Rys. 3. Zależność pojemności sorpcyjnej sorbentów w funkcji uziarnienia

Fig. 3. Dependencies of sorption capacity as a grains function



Rys. 4. Zawartość rtęci w gazach po procesie spalania z wykorzystaniem sorbentów sodowych

Fig. 4. The mercury content in gases after combustion using sodium sorbents

korzystaniu sorbentu SOM. W stosunku molowym $2 \text{ Na/S} = 2,1$ osiągnięto tu $3,3 \mu\text{gHg/m}^3$, natomiast przy $2 \text{ Na/S} = 0,5$ odpowiednio $6,5 \mu\text{gHg/m}^3$.

Podczas serii pomiarowej z wykorzystaniem reagentów na bazie BS, uzyskano stężenie rtęci w gazach w zakresie $3,7\text{--}7,4 \mu\text{gHg/m}^3$, zmieniające się w zależności od rodzaju i stosunku molowego reagenta. Stężenie Hg przy wykorzystaniu niemodyfikowanego sorbentu BS w obydwu stosunkach molowych 2 Na/S , było niższe niż przy użyciu sorbentu rozdrobnionego BSu. Najniższy poziom emisji rtęci osiągnięto przy użyciu BS w stosunku molowym $2 \text{ Na/S} = 2,1\text{--}3,7 \mu\text{gHg/m}^3$. Na rysunku 4 zestawiono wyniki średniej emisji rtęci po użyciu wszystkich badanych sorbentów sodowych. Wyniki te zestawiono z poziomami dopuszczalnej emisji Hg narzuconymi w Konkluzjach BAT LCP (<http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>).

Podsumowanie i wnioski

Testy w instalacji modelowej do spalania paliw stałych w cyrkulacyjnej warstwie fluidalnej CWF $0,1 \text{ MW}_{\text{Th}}$ umożliwiły w sposób pośredni określenie emisji rtęci do atmosfery, w oparciu o bilans tego zanieczyszczenia w układzie. Badania wykazały, że w przypadku pasywnego usuwania rtęci sorbentami sodowymi istotnymi czynnikami są zarówno rodzaj reagenta, jego skład chemiczny, ilość, w jakiej jest doprowadzany do instalacji, jak i sposób jego modyfikacji. Podczas użycia reagenta niemodyfikowanego na bazie SO, poziom emisji rtęci był najwyższy ($10,3\text{--}9,7 \mu\text{gHg/m}^3$). Przy zastosowaniu rozdrobnionych reagentów w stosunku molowym $2 \text{ Na/S} = 0,5$, uzyskano obniżenie emisji Hg do poziomu $5,5\text{--}7,6 \mu\text{gHg/m}^3$, natomiast przy $2 \text{ Na/S} = 2,1$ do około $2,6 \mu\text{gHg/m}^3$. Wykorzystanie reagentów modyfikowanych chemicznie również spowodowało obniżenie poziomu emisji Hg, większe niż w reagentach bez modyfikacji. Emisja rtęci była najniższa podczas użycia sorbentu z dodatkiem mocznika (SOM) przy $2 \text{ Na/S} = 2,1$ – na poziomie $3,3 \mu\text{gHg/m}^3$. Wśród reagentów na bazie bikarbonatu surowego najniższy poziom emisji został określony podczas wykorzystania reagenta niemodyfikowanego BS w stosunku molowym $2 \text{ Na/S} = 2,1\text{--}3,7 \mu\text{gHg/m}^3$.

Zaprezentowane wyniki badań wskazują na możliwość pasywnego usuwania rtęci przy jednoczesnym usuwaniu kwasowych zanieczyszczeń gazowych z użyciem sorbentów sodowych. W zestawieniu z emisjami rtęci zawartymi w konkluzjach BAT (rys. 4), wybrane reagenty sodowe w odpowiednim stężeniu są w stanie zapewnić ustalone poziomy. Wyniki badań wskazują, że zastosowanie rozdrobnionych reagentów SOe, SOp, SOu w stosunku molowym $2 \text{ Na/S} = 2,1$ byłoby w stanie zapewnić wymagane poziomy emisji dla wszystkich istniejących instalacji energetycznego spalania oraz dla nowych instalacji o nominalnej mocy źródła poniżej $300 \text{ MW}_{\text{Th}}$. Zastosowanie reagentów BS i BSu przy $2 \text{ Na/S} = 2,1$ byłoby wystarczające w przypadku instalacji istniejących. Usuwanie rtęci przy wykorzystaniu reagentów sodowych w stosunku molowym $2 \text{ Na/S} = 0,5$ w większości przypadków nie byłoby w stanie zapewnić odpowiednio niskiego poziomu emisji tego zanieczyszczenia z instalacji do atmosfery.

Mając na uwadze fakt, że poziomy emisji zostały określone na podstawie bilansu zawartości rtęci w stałych substratach i produktach procesu spalania, wyniki mogą być obciążone dużą niepewnością. Obliczona niepewność pomiaru średniej arytmetycznej z 18 wyników zmieniającej się zawartości rtęci w gazie spalinowym określona metodą standardową, uwzględniającą względną niepewność pomiaru na poziomie 35%, wyniosła $0,52 \mu\text{gHg/m}^3$.

Przekierowanie gospodarki energetycznej na gospodarkę niskoemisyjną jest szczególnie istotne dla Polski, której bezpieczeństwo energetyczne oparte jest na zasobach węgla kamiennego i brunatnego. Pasywne usuwanie rtęci z zastosowaniem reagentów sodowych przy jednoczesnym wysokim poziomie usunięcia kwasowych zanieczyszczeń gazowych daje zadowalające efekty, choć wymaga powtórzenia badań na odpowiednio dużych obiektach, pomiaru emisji Hg zgodnej z wymaganiami UE oraz dopracowania parametrów technologicznych.

Praca wykonana była w ramach projektu rozwojowego nr NR05000910 „Modyfikowany wodorowęglan sodu w procesach suchego oczyszczania gazów odlotowych z różnego rodzaju instalacji przemysłowych” finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- Barrett i in. 1951 – Barrett, E.P., Joyner, L.G. i Halenda, P.P. 1951. The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society* t. 73, s. 373–380.
- Bujny i in. 2012 – Bujny, M., Burmistrz, P., Gruszka, S., Janicki, W., Kogut, K. i Strugała, A. 2012. Instalacja demonstracyjna do monitorowania i redukcji emisji rtęci ze spalania węgla kamiennego w kotłach pyłowych. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 15, z. 4, s. 161–173.
- Czakiert i in. 2010 – Czakiert, T., Sztokler, K., Karski, S., Markiewicz, D. i Nowak, W. 2010. Oxy-fuel circulating fluidized bed combustion in a small pilot-scale test rig. *Fuel Processing Technology* t. 91, s. 1617–1623.
- Dyrektywa 2001/80/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2001 r. w sprawie ograniczenia emisji niektórych zanieczyszczeń do powietrza z dużych obiektów energetycznego spalania. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej 15/t. 6PL.
- Dyrektywa 2010/75/UE Parlamentu Europejskiego i Rady UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola). Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L334/17 PL.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady UE 2015/2193 z dnia 25 listopada 2015 r. w sprawie ograniczenia emisji niektórych zanieczyszczeń do powietrza ze średnich obiektów energetycznego spalania.
- Dziok i in. 2014 – Dziok, T., Strugała, A., Rozwadowski, A. i Okońska, A. 2014. Wpływ wybranych parametrów procesu termicznej obróbki węgla na skuteczność usuwania rtęci. *Przemysł Chemiczny* 93/12, s. 2034–2037.
- Głodek, A. 2012. Emisja rtęci do powietrza – uwarunkowania. *Ecomanager* nr 9.
- Głodek, A. i Pacyna, J.M. 2009. Mercury emission from coal-fired power plants in Poland. *Atmospheric Environment* 43.
- Kaliski i in. 2014 – Kaliski, M., Sikora, A.P. i Szurlej, A. 2014. Węgiel kamienny w polityce energetycznej Polski. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 17, z. 3, s. 7–18.
- Klobes i in. 2006 – Klobes, P., Meyer, K. i Munro, R.G. 2006. Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials. *NIST Recommended Practice Guide*, NIST, Special publication.
- Lorenz, U. i Grudziński, Z. 2007. Zawartość rtęci jako potencjalny czynnik ograniczający wartość użytkową węgla kamiennego i brunatnego. *Górnictwo i Geoinżynieria* t. 31, z. 3/1, s. 335–349.
- Łuczowska, D. i Walawska, B. 2015. Ograniczanie emisji rtęci ze spalania węgla w kotłach fluidalnych za pomocą modyfikowanych sorbentów sodowych. *Przemysł Chemiczny* t. 94, z. 7, s. 1196–1199.
- Okońska i in. 2013 – Okońska, A., Uruski, Ł., Górecki, J. i Gołaś, J. 2013. Metodyka oznaczania zawartości rtęci całkowitej w węglach energetycznych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 29, z. 2, s. 39–49.
- Olkuski, T. 2007. Porównanie zawartości rtęci w węglach polskich i amerykańskich. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 10, z. 2, s. 602–611.
- Pajdak, A. i Walawska, B. 2016. Zastosowanie modyfikowanych sorbentów sodowych w oczyszczaniu spalin z SO₂ i HCl z elektrowni i elektrociepłowni w świetle polityki energetycznej Unii Europejskiej. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 16, z. 2, s. 135–148.

- Pyka, I. i Wierzchowski, K. 2010. Problemy z rtęcią zawartą w węglu kamiennym. *Górnictwo i Geoinżynieria* t. 34, z. 4/1, s. 241–249.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2014 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów. Dziennik Ustaw 2014, poz. 1546
- Wichliński i in. 2013 – Wichliński, M., Kobyłecki, R. i Bis, Z. 2013. The investigation of mercury contents in polish coal samples. *Archives of Environmental Protection* t. 39, z. 2, s. 141–150.
- Wichliński i in. 2014a – Wichliński, M., Kobyłecki, R. i Bis, Z. 2014a. The release of mercury from polish coals during thermal treatment of fuels in a fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technology* 119.
- Wichliński i in. 2014b – Wichliński, M., Kobyłecki, R. i Bis, Z. 2014b. Możliwości usuwania rtęci ze spalin w urządzeniach do oczyszczania gazów. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 17, z. 4, s. 317–328.
- Wichliński i in. 2015 – Wichliński, M., Kobyłecki, R. i Bis, Z. 2015 – Niskotemperaturowa obróbka termiczna węgla wzbogaconych i niewzbogaconych w celu obniżenia zawartości rtęci. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 18, z. 4, s. 113–124.
- Zarzycki, R. i Wichliński, M. 2014. Koncepcja procesu ograniczania emisji rtęci ze spalania węgla w kotłach fluidalnych. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 17, z. 4, s. 303–315.

Źródła internetowe:

- http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/LCP_FinalDraft_06_2016.pdf [Dostęp: 1.07.2017].
- <http://www.cctw.gig.eu/pl/projekty-i-inicjatywy-badawcze/baza-hg.html> [Dostęp: 1.07.2017].
- <http://www.cire.pl/item,145879,14,0,0,0,0,nowe-konkluzje-bat-dla-lcp-przyjete.html> [Dostęp: 1.07.2017].
- <http://www.nettg.pl/news/136281/gig-rtec-w-weglach-zagrozeniem> [Dostęp: 1.07.2017].
- <https://ippc.mos.gov.pl/ippc/?id=148> [Dostęp: 1.07.2017].