



Michał WICHLIŃSKI*

Wpływ zmian obciążenia kotła fluidalnego na zawartość rtęci w popiele lotnym

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań zawartości rtęci w popiołach lotnych pozyskanych z jednej z polskich elektrowni. Elektrownia była wyposażona w kocioł fluidalny o mocy 70 MW. Podczas badań kocioł pracował ze stałym obciążeniem przy 50, 75 i 100-procentowej mocy nominalnej, każdy test trwał 48 godzin, pomiędzy testami były 24-godzinne przerwy aby zapewnić pełną wymianę złoża warstwy fluidalnej. Kocioł spalał węgiel kamienny i muł węglowy w ilości około 10%. Do badań pobrano próbki paliw i popiołów, przeprowadzono analizę zawartości rtęci w paliwie wprowadzanym do kotła, jak również w popiele lotnym opuszczającym kocioł. W badaniach zbadano również zawartość niespalonego węgla w popiele lotnym, oznaczoną jako LOI. Wyniki badań pokazały, że największą zawartość rtęci miał popiół lotny pobrany z kotła przy obciążeniu 50% (475 ng/g), wraz ze wzrostem obciążenia do 75%, zawartość rtęci zmalała do poziomu 320 ng/g. Przy obciążeniu nominalnym zawartość rtęci wynosiła około 385 ng/g. Ilość niespalonego węgla w popiele lotnym rosła wraz ze wzrostem obciążenia kotła od 7% przy obciążeniu 50%, a do 9% przy obciążeniu 100%.

Słowa kluczowe: rtęć, popiół lotny, kotły fluidalne, obciążenie kotła

Impact of changes in fluidized bed boiler load on the content of mercury in fly ash

Abstract: This paper presents the results of the mercury content in fly ash obtained from one of the Polish power plants. The power plant was equipped with a fluidized bed boiler with a capacity of 70 MW. During the test the boiler working at a constant load at 50, 75 and 100% of nominal power, each test lasted 48 hours there were 24 hour intervals between tests to ensure the full exchange of the fluidized bed. The boiler burned hard coal and coal slurries in at the level of about 10%. Test samples of fuel and ash were analyzed by the mercury content of the fuel introduced into the boiler as well as the fly ash leaving the boiler. The study also examined the content of unburned carbon in the fly ash, designated as LOI. Results show that the highest mercury content of the fly ash was obtained from the boiler load of 50% (475 ng/g), as the load increases to 75%, the mercury

* Dr inż., Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska, ałedra Inżynierii Energii, Częstochowa; e-mail: michal.wichlinski@gmail.com, rafalk@is.pcz.czest.pl, zbis@is.pcz.czest.pl

content decreased to the level of 320 ng/g. At nominal load, the mercury content was approximately 385 ng/g. The amount of unburned carbon in the fly ash increased with the boiler load of 7% at a load of 50% to 9% at 100% load.

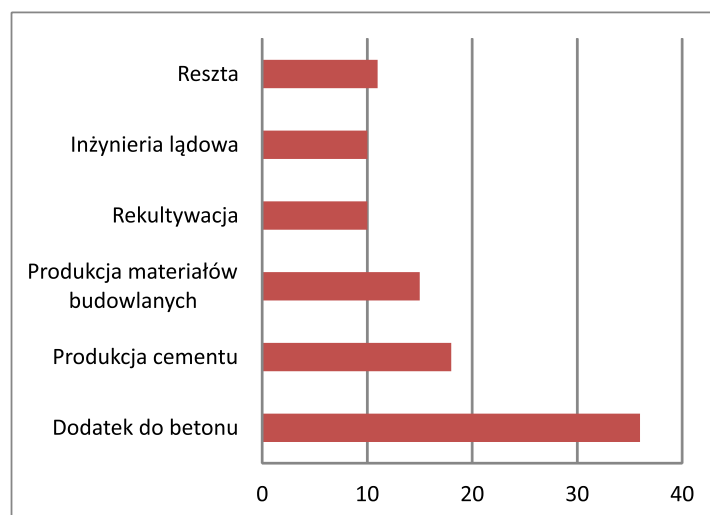
Keywords: mercury, fly ash, fluidized bed boilers, boiler load

Wprowadzenie

Na świecie produkcja węgla kamiennego w roku 2013 zwiększyła się w stosunku do roku poprzedniego o około 60 mln Mg i łącznie wyniosła 6 mld Mg. Jednakże tempo wzrostu jest z roku na rok coraz słabsze i w 2013 roku wyniosło zaledwie 1% (Grudziński i Stala-Szlugaj 2014; Lorenz 2014). Spalanie paliw stałych powoduje powstawanie różnego rodzaju odpadów. W przypadku spalania węgla kamiennego w kotłach energetycznych odpadem jest popiół lotny oraz żużel w przypadku kotłów pyłowych lub popiół denny w przypadku kotłów fluidalnych. W przypadku kotłów pyłowych na popiół lotny przypada około 85–90% odpadów, resztę stanowi żużel. W przypadku kotłów fluidalnych skład popiołów lotnych różni się od tych z kotłów pyłowych, zawierają one większą ilość węgla i wapnia, oba popioły zawierają zbliżone ilości pierwiastków śladowych. Powodem zwiększenia zawartości wapnia w popiołach z kotłów fluidalnych jest stosowanie suchej metody odsiarczania spalin (Kordylewski red. 2005). Popiół lotny jest dla elektrowni odpadem, który, albo jest składowany na składowisku odpadów, lub też może być wykorzystany w celach gospodarczych, jeśli spełnia określone warunki. W 2010 roku w Polsce 4% wytworzonych w ogólnym bilansie odpadów stanowiły popioły lotne, co przełożyło się na około 4 mln Mg (Franus 2012). Rok wcześniej w 2009 roku na świecie powstało około $5,5 \times 10^8$ Mg popiołów lotnych, z czego najwięcej w Chinach, Stanach Zjednoczonych i Indiach (Szponer 2012). W tym samym czasie w krajach Unii Europejskiej (UE) wytworzono około 34 mln Mg popiołów lotnych, co stanowiło około 65% całości odpadów energetycznych. Około 50% wytworzonych popiołów lotnych jest wykorzystywane w celach gospodarczych (rys. 1) (Franus 2012).

W różnych normach i ustawach można znaleźć wiele definicji popiołu lotnego. Generalnie można przyjąć że jest to drobna frakcja popiołu odprowadzana ze strumieniem spalin i wychwytywana przez urządzenia odpylające. Najczęściej ma postać sferycznych drobnych cząstek, ponad 95% cząstek ma średnicę poniżej 160 μm (Franus 2012). Popioły lotne mają barwę, która uzależniona jest od zawartości niespalonego w nim węgla, od jasnoszarej do czarnej. Skład popiołów lotnych jest zróżnicowany i zależy od rodzaju węgla, jaki jest spalany w elektrowni. Skład chemiczny popiołu lotnego z kotła fluidalnego przedstawiono w tabeli 1 (Szponer 2012).

Urządzenia odpylające zamontowane w polskich elektrowniach odpylają spaliny ze średnią skutecznością około 97%. Najczęściej wykorzystywane do odpylania spalin są odpylacze elektrostatyczne i filtracyjne. W polskiej energetyce najczęściej stosowane są odpylacze elektrostatyczne (elektrofiltry), ich teoretyczna sprawność odpylania może dochodzić do 99,9%, w praktyce może być ona niższa nawet o 3%, z powodu m.in.: zbyt dużego strumienia spalin, zbyt niskiej ich temperatury, niewłaściwego prowadzenia procesu spalania (spalanie niezupełne i niecałkowite), częste wyłączenia elektrofiltru (Tomeczek i in. 2009).



Rys. 1. Struktura wykorzystania popiołów lotnych w celach gospodarczych w roku 2009 w UE (Franus 2012)

Fig. 1. The structure of fly ash utilization for commercial purposes in 2009 in the EU (Franus 2012)

W wysokiej temperaturze w spalinach rtęć występuje początkowo w postaci pary jako rtęć metaliczna Hg^0 , w miarę obniżania się temperatury spalin w drugim ciągu kotła rtęć może być przekształcana do formy utlenionej Hg^{2+} przez składniki zawarte w fazie gazowej, takie jak np. HCl, SO_2 , H_2O oraz popiół lotny, w efekcie czego powstają związki typu $HgCl_2$, HgO , $HgSO_4$ i HgS . Związki te mogą być wyemitowane do atmosfery, ale również część z nich może zostać zaadsorbowana na formującym się popiele lotnym, tworząc trzecią formę rtęci $Hg_{(p)}$ (Lee i in. 2006; Galbreath i Zygarlicke 2000).

Zawartość rtęci w popiele lotnym jest silnie uzależniona od sposobu przeprowadzania procesu spalania oraz od zawartości rtęci w paliwie. Zawartość rtęci w polskich popiołach

TABELA 1. Skład chemiczny popiołu lotnego z kotła fluidalnego (Szponer 2012)

TABLE 1. The chemical composition of fly ash from fluidized bed boiler (Szponer 2012)

Składnik	[% wag.]
SiO_2	33,9
Al_2O_3	17,9
Fe_2O_3	6,7
CaO	18,7
(w tym wolne CaO)	4,8
MgO	3,1
SO_3	9,0
Na_2O+K_2O	2,8

lotnych z kotłów fluidalnych przedstawiono w artykule Kobyłecki i in. 2009. Zawartość rtęci w badanych próbkach popiołów wynosiła od 74 do 654 ng/g i zwiększała się wraz ze zmniejszeniem średnicy ziaren popiołu. Inni autorzy pokazują dane, w których zawartość rtęci wynosiła nawet około 1400 ng/g (Lorenz i Grudziński 2007). Jest to wartość znacznie większa od zawartości rtęci w polskich węglach zarówno kamiennych, jak i brunatnych, która wedle różnych autorów wynosi od 85 ng/g do 140 ng/g dla węgla kamiennego i od 120 do 370 ng/g dla węgla brunatnego (Wojnar i Wisz 2006; Bojarska 2006; Wichliński i in. 2013; Bojakowska i Sokołowska 2001; Okońska i in. 2013; Lorenz i Grudziński 2007; Olkusi 2007).

1. Metodyka badań

Popiół lotny wykorzystany w badaniach zawartości rtęci został pobrany z jednej z polskich elektrowni spalającej węgiel kamienny i wykorzystującej do tego celu kocioł fluidalny o mocy 70 MW. Badania były przeprowadzone przy obciążeniu kotła wynoszącym 50, 75 i 100% jego mocy znamionowej. Test przy każdym obciążeniu trwał 48 godzin, pomiędzy poszczególnymi zmianami obciążenia zastosowano 12-godzinne przerwy w celu wymiany warstwy fluidalnej złoża. Przy każdym obciążeniu pobierano próbki paliwa, popiołu lotnego i dennego oraz sorbentu. Paliwem były węgiel kamienny oraz muł węglowy podawany w ilości około 10%. Podczas każdego testu do badań pobrano cztery próbki paliw i popiołów. Zawartość rtęci w próbkach była oznaczana przy użyciu spektrometru Lumex RA-915+, wyposażonego w przystawkę RP-91C. Analizator wykorzystuje technologię efektu Zeemana (Zeeman Atomic Absorption Spectrometry with High Frequency Modulated Light Polarization (ZAAS-HFM)), który pozwala na rezygnację z konieczności akumulowania rtęci na złotym sorbencie (rys. 2).



Rys. 2. Spektrometr RA-915+ z przystawką RP-91C

Fig. 2. Spectrometer RA-915+ with RP-91C adapter

2. Wyniki badań

W tabelach 2 i 3 przedstawiono analizę techniczną i elementarną paliwa spalane w badanym kotle fluidalnym. Paliwem była mieszanina węgla i około 10% mułu węglowego. Parametry węgla podczas całego testu były do siebie bardzo zbliżone, podobnie jak parametry współspalane mułu węglowego. Jednakże zawartość rtęci w przypadku węgla wynosiła od 151 ng/g podczas testu przy obciążeniu 50% oraz do 75 ng/g podczas testu przy obciążeniu 100%. Zawartość rtęci dla mułu węglowego była podczas wszystkich testów stabilna i wynosiła od 70 do 71 ng/g.

TABELA 2. Analiza techniczna i elementarna węgla

TABLE 2. Technical and elemental analysis of coals

Obciążenie kotła	W_{ex}	W^a	Ash ^a	VM ^a	HHV ^a	FC ^a	C ^a	H ^a	N ^a	O ^a	S ^a	Hg ^a
	[%]	[%]	[%]	[%]	[kJ/kg]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[ng/g]
50%	10,7	9,3	24,5	23,9	20 955	42,4	53,6	4,57	1,03	14,73	1,6	151
75%	10,2	8,2	25,5	22,6	21 020	43,7	53,9	4,55	1,05	13,59	1,4	108
100%	10,4	7,5	28,2	22,3	20 260	42,0	52,9	4,48	0,99	12,09	1,3	75

W_{ex} – wilgoć przemijająca, W^a – wilgoć higroskopijna, Ash^a – zawartość popiołu w stanie analitycznym, VM^a – zawartość części lotnych w stanie analitycznym, HHV^a – ciepło spalania w stanie analitycznym, FC^a – fixed carbon w stanie analitycznym, C^a – zawartość pierwiastka C w stanie analitycznym, H^a – zawartość wodoru w stanie analitycznym, N^a – zawartość azotu w stanie analitycznym, O^a – zawartość tlenu w stanie analitycznym, S^a – zawartość siarki w stanie analitycznym, Hg^a – zawartość rtęci w stanie analitycznym.

TABELA 3. Analiza techniczna i elementarna mułów węglowych

TABLE 3. Technical and elemental analysis of coal slurries samples

Obciążenie kotła	W_t^r	Ash ^d	VM ^d	HHV ^d	FC ^d	C ^d	H ^d	N ^d	O ^d	S ^d	Hg ^a
	[%]	[%]	[%]	[kJ/kg]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[ng/g]
50%	41,8	56,0	17,1	11 180	26,9	29,8	2,79	0,65	9,59	1,1	70
75%	42,1	55,2	16,9	12 370	28,0	32,6	2,92	0,67	7,51	1,1	70
100%	41,2	56,6	17,2	11 480	26,3	30,8	2,87	0,63	8,11	1,1	71

W_t^r – wilgoć całkowita, Ash^d – zawartość popiołu w stanie suchym, VM^d – zawartość części lotnych w stanie suchym, HHV^d – ciepło spalania w stanie suchym, FC^d – fixed carbon w stanie suchym, C^d – zawartość pierwiastka C w stanie suchym, H^d – zawartość wodoru w stanie suchym, N^d – zawartość azotu w stanie suchym, O^d – zawartość tlenu w stanie suchym, S^d – zawartość siarki w stanie suchym, Hg^a – zawartość rtęci w stanie analitycznym.

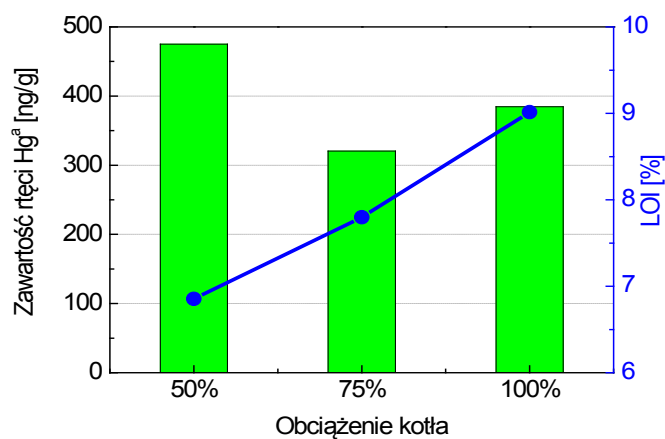
Zawartość rtęci w próbkach popiołu lotnego przedstawiono w tabeli 4. Zawartość rtęci była największa dla próbki z testu przeprowadzonego dla obciążenia 50% i wynosiła 475 ng/g, dla obciążenia 75% było to już tylko 320 ng/g, a dla pełnego obciążenia 100% – 385 ng/g.

W badaniach przeanalizowano również zawartość niespalonego węgla w próbkach popiołów lotnych oznaczoną jako stratę prażenia (LOI) i zestawiono ją z zawartością rtęci w próbkach popiołów (rys. 3). Zawartość niespalonego węgla w próbkach popiołów lot-

TABELA 4. Zawartość rtęci w popiele lotnym z kotła fluidalnego podczas testu

TABLE 4. Mercury content in fly ash during tests on FBC boiler

Obciążenie kotła	Pobór próbki	Średnia zawartość rtęci podczas poszczególnych poborów	Średnia zawartość rtęci dla obciążenia kotła
		Hg ^a [ng/g]	Hg ^a [ng/g]
50%	pobór 1	430,2	475
	pobór 2	381,4	
	pobór 3	724,2	
	pobór 4	364,8	
75%	pobór 1	280,4	320
	pobór 2	310,0	
	pobór 3	310,4	
	pobór 4	381,0	
100%	pobór 1	300,8	385
	pobór 2	472,6	
	pobór 3	354,6	
	pobór 4	410,4	



Rys. 3. Zawartość rtęci i strata prażenia w zależności od obciążenia kotła w badanych próbkach popiołów lotnych

Fig. 3. Mercury content and the loss on ignition, depending on the boiler load in test samples of fly ash

nych rosła wraz ze wzrostem obciążenia kotła, dla 50% obciążenia było to poniżej 7%, dla obciążenia 75% było to już poniżej 8%, a dla obciążenia 100% LOI wyniosło około 9%.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że zawartość rtęci w popiele lotnym jest największa przy obciążeniu kotła wynoszącym 50% (475 ng/g). W miarę wzrostu obciążenia do poziomu 75% mocy zawartość rtęci w popiele lotnym maleje (320 ng/g), przy pełnym obciążeniu wynoszącym 100% zawartość rtęci w popiele lotnym ponownie rośnie (385 ng/g), ale jest to poziom niższy niż w przypadku obciążenia wynoszącego 50%. Znając ilość paliwa spalanego w ciągu 1 sekundy, przy poszczególnych obciążeniach, oraz zawartość rtęci w paliwie spalonym podczas każdego testu można łatwo obliczyć ilość rtęci, jaka jest wprowadzana do strumienia spalin. Wartość taka jest stała i niezależnie od obciążenia kotła wynosi około 0,8 ng Hg/s. Takie same wartości dla różnych obciążeń kotła są głównie spowodowane różnicami w zawartości rtęci w węglu spalonym podczas poszczególnych testów. Różnice w zawartości rtęci w popiele lotnym prawdopodobnie spowodowane są złymi warunkami pracy kotła przy niskim obciążeniu, może wtedy dojść do wzrostu zawartości rtęci Hg²⁺ w spalinach i zwiększoną ilością zaadsorbowanej rtęci na popiele lotnym. W miarę wzrostu obciążenia kotła, aż do obciążenia nominalnego zmniejsza się ilość rtęci ulegającej utlenieniu, co powoduje zmniejszenie ilości rtęci adsorbowanej na popiele lotnym. Dzieje się tak pomimo zwiększania się ilości niespalonego węgla w popiele lotnym wraz ze wzrostem obciążenia, co może sugerować że rtęć jest adsorbowana na popiele lotnym nie tylko przez niespalony węgiel, ale również, przez substancję mineralną zawartą w popiele lotnym.

Artykuł powstał w ramach programu badań statutowych Politechniki Częstochowskiej BS/PB-404-301/11.

Literatura

- Bojakowska, I. i Sokołowska, G. 2001. Rtęć w kopalniach wydobywanych w Polsce jako potencjalne źródło zanieczyszczenia środowiska. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* t. 394, s. 5–54.
- Bojarska, K. 2006. Concentration of mercury in Polish hard coals. *MEC3 Third International Expert's workshop*, Katowice, June 5–7.2006.
- Deklaracja... 2013 – Deklaracja Środowiskowa 2013, TAURON Wytwarzanie Spółka Akcyjna – Oddział Elektrownia Jaworzno III w Jaworznie.
- Franus, W. 2012. Zastosowanie zeolitów wytworzonych z popiołów lotnych do usuwania zanieczyszczeń z wody i ścieków. PAN Komitet Inżynierii Środowiska, *Monografie* 102.
- Galbreath, K.C. i Zygarlicke, C.J. 2000. Mercury transformations in coal combustion fluegas. *Fuel Processing Technology*, s. 65–66.
- Grudziński, Z. i Stala-Szlugaj, K., 2014. Pozycja węgla kamiennego w bilansie paliw i energii w kraju. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 17, z. 3, s. 49–66.
- Kobyłecki i in. 2009 – Kobyłecki, R., Wichliński, M. i Bis, Z. 2009. Badania akumulacji rtęci w popiołach lotnych z kotłów fluidalnych. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 12, s. 2/2.
- Kordylewski, W. red. 2005. *Spalanie i paliwa*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Lee i in. 2006 – Lee, S.J., Soe, Y.-C., Jang, H.-N., Park, K.-S., Baek, J.-I., An, H.-S., Song, K.-C. 2006. Speciation and mass distribution of mercury in a bituminous coal-fired power plant. *Atmospheric Environment* 40.

- Lorenz, U. 2014. Węgiel energetyczny na świecie – prognozy. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 17, z. 4, s. 7–20.
- Lorenz, U. i Grudziński, Z. 2007. Zawartość rtęci jako potencjalny czynnik ograniczający wartość użytkową węgla kamiennego i brunatnego. *Górnictwo i Geoinżynieria*, Kwartalnik AGH, Rok 31, z. 3/1.
- Okońska i in. 2013 – Okońska, A., Uruski, Ł., Górecki, J. i Gołaś, J. 2013. Oznaczanie 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. spec. 2, s. 603–612.
- Szponer, D. 2012. *Badania wybranych właściwości popiołów lotnych z zastosowaniem analizy obrazu*. Rozprawa doktorska, AGH, Kraków.
- Tomeczek, J. i Gradoń, B. 2009. Rozpondek M., *Redukcja emisji zanieczyszczeń z procesów konwersji paliw i odpadów*. Gliwice: Wyd. Politechniki Śląskiej.
- 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* vol. 39 no. 2, s. 141–150.
- Wojnar, K. i Wisz, J. 2006. Rtęć w polskiej energetyce. *Energetyka* 4(59).