

Rafał KOBYLECKI*, Michał WICHLIŃSKI**, Zbigniew BIS***

Badania akumulacji rtęci w popiołach lotnych z kotłów fluidalnych

STRESZCZENIE. W pracy przedstawiono wyniki badań zawartości rtęci w próbkach popiołu lotnego z kotłów fluidalnych opalanych węglem kamiennym i brunatnym. W oparciu o uzyskane wyniki stwierdzono, że im drobniejsza jest frakcja ziaren popiołu lotnego, tym więcej zawiera ona części palnych oraz rtęci. Wyniki badań wskazują na istnienie korelacji między zawartością części palnych, a zawartością rtęci. Przeprowadzone badania wymywania zaadsorbowanej w popiołach lotnych Hg^0 wykazały, że ponad 70% rtęci atomowej jest trwale zaadsorbowane na ziarnach popiołu.

SŁOWA KLUCZOWE: kotły fluidalne, popiół lotny, adsorpcja rtęci

Wprowadzenie

Spalanie węgla, prowadzone w celu konwersji jego energii chemicznej w energię elektryczną oraz ciepło jest źródłem ponad połowy antropogenicznej emisji rtęci na świecie, obliczanej na około 2000 t/rok. Wspólnie z emisją tego pierwiastka, za którą odpowiedzialny jest przemysł cementowy, chemiczny i metalurgiczny (głównie produkcja stali, żelaza oraz metali nieżelaznych, takich jak Zn, Cu i Pb), a także emisją ze spalarni odpadów, wysypisk śmieci oraz krematoriów, stanowi to ponad 85% całkowitego ładunku rtęci ze źródeł

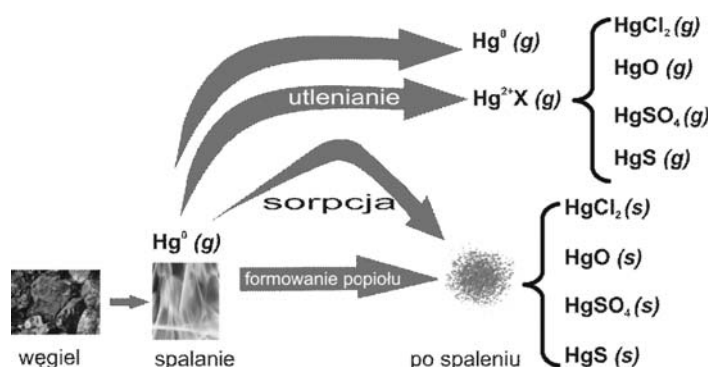
* Dr inż., ** Mgr inż., *** Prof. dr hab. inż. — Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska, Politechnika Częstochowska; e-mail: rafalk@is.pcz.czest.pl

antropogenicznych [1]. Udział Polski wynosi 1% emisji światowej, czyli około 20 t/rok [1]. Ocenia się, że połowa rtęci obecnej aktualnie w atmosferze jest pochodzenia antropogenicznego [2]. Ponieważ rtęć może być transportowana na duże odległości do rejonów, w których nie ma żadnych znaczących źródeł emisji, problem zanieczyszczenia środowiska związkami Hg stał się problemem globalnym – przykładowo, antropogeniczna emisja rtęci w Chinach i Japonii odpowiadała kilka lat temu za 28% całkowitej światowej emisji spowodowanej działalnością człowieka [3].

Podczas gdy rtęć uwalniana ze źródeł naturalnych to głównie rtęć elementarna Hg^0 , ze źródeł antropogenicznych emitowana jest dodatkowo także rtęć dwuwartościowa Hg^{2+} oraz rtęć zaadsorbowana na cząstkach popiołu, $Hg(p)$. Podczas spalania paliwa w komorze paleniskowej kotła większość rtęci uwalnia się w postaci Hg^0 , lecz w miarę ochładzania spalin (poniżej $540^{\circ}C$ [4]), rtęć ta może zostać utleniona 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 [5], które mogą zostać przyłączone fizycznie lub mogą reagować ze składnikami spalin tworząc $Hg(p)$. Schemat procesu ewolucji rtęci podczas spalania węgla obrazuje rysunek 1.

Najbardziej powszechną i najdłużej (nawet do około 2 lat) utrzymującą się w atmosferze formą rtęci emitowaną w wyniku spalania węgla jest Hg^0 [6], lecz jej udział w całkowitej emisji zależy od rodzaju paliwa (m.in. zawartości siarki, chloru oraz tlenu, gdyż z tego rodzaju pierwiastkami Hg może tworzyć związki typu $Hg^{2+}X^{2-}(g)$ [7]). Związki te mogą być następnie zaadsorbowane przez cząstki popiołu (i usuwane w elektrofiltrze), bądź też usuwane np. w instalacjach mokrego odsiarczania, dzięki ich stosunkowo dobrej rozpuszczalności w wodzie [8].

Emitowane nieorganiczne związki rtęci są szkodliwe dla otoczenia i toksyczne dla organizmów żywych, głównie wskutek ich przekształcania w środowisku wodnym (dzięki aktywności mikroorganizmów) do postaci tzw. metylortęci, szczególnie chętnie akumulowanej przez organizmy żywe [1]. Wskutek wbudowywania się metylortęci w łańcuch pokarmowy, stanowi ona potencjalne zagrożenie dla ludzi i zwierząt (np. *Minamata disease*), tym bardziej, że metylortęć jest znacznie bardziej toksyczna dla żywych organizmów



Rys. 1. Ewolucja rtęci podczas spalania węgla [6]

Fig. 1. Evolution of mercury during coal combustion [6]

w porównaniu do Hg^0 oraz Hg^{2+} (szacuje się, że np. organizm ludzki absorbuje około 90% pochłoniętej ilości metylortęci [1]).

Analiza aktualnych danych literaturowych wskazuje, że w wyniku spalania węgla do atmosfery uwalniane jest *per saldo* około 30–75% rtęci zawartej w paliwie – wielkość emisji zależy w znacznej mierze od wyboru technologii oraz warunków w jakich prowadzony jest proces spalania (kotły typu PC, CFB, itp.) [9], a także od zdolności urządzeń oczyszczających spaliny do usuwania rtęci z gazów odlotowych (np. filtry tkaninowe mają wyższą efektywność w usuwaniu rtęci niż elektrofiltry, głównie poprzez lepszy kontakt gaz–ciało stałe na powierzchni filtra). Szacunkowe dane wskazują, że podczas spalania węgla w konwencjonalnej elektrowni o mocy 500 MW, 1% wejściowego ładunku rtęci zawarty jest w popiele dennym, około 60% zostaje zatrzymane przez elektrofiltr, 4,7% usuwane jest wraz z produktami odsiarczania (gips), około 0,5% zawarte jest w ściekach/odciekach, zaś reszta (około 30%) emitowana jest do atmosfery [10] w jednej z trzech form: elementarnej gazowej, Hg^0 , gazowej dwuwartościowej, Hg^{2+} , bądź zaabsorbowanej przez ziarna fazy stałej, $\text{Hg}(p)$ [6]. Badania [11] wykazały, że skuteczność usuwania rtęci w elektrowniach wyposażonych w elektrofiltr wynosi 30–40%. Z kolei Pavlish i inni [12] badając skuteczność wychwytywania rtęci w elektrowni wyposażonej w mokre odsiarczanie spalin ustalili, że badana instalacja może usunąć od 80 do 90% rtęci dwuwartościowej, ale nie rtęć elementarną (podczas gdy całkowita średnia skuteczność usuwania rtęci w instalacji wynosiła 57,2%, to skuteczność usuwania rtęci Hg^{2+} i $\text{Hg}(p)$ była odpowiednio 93,8% oraz 75,9%, zaś skuteczność usuwania rtęci Hg^0 jedynie 26,6%).

W wyniku poczynionej w ostatnim dwudziestolecu modernizacji polskiej energetyki (w ramach której wybudowano lub zmodernizowano szereg bloków), w krajowych elektrowniach zawodowych oraz elektrociepłowniach pracuje obecnie ponad 20 kotłów dużej mocy z cyrkulacyjną warstwą fluidalną. Urządzenia te umożliwiają realizację wysoko-sprawnego i niskoemisyjnego spalania różnego rodzaju paliw (m.in. węgiel kamienny i brunatny, biomasa rolna i leśna, muły węglowe, odpady, itp.). Spalanie odbywa się w temperaturach 1123–1223K (850–950°C), t.j. znacznie niższych od temperatury mięknięcia popiołu przeważającej części paliw stałych. Wskutek tego, powierzchnia popiołów lotnych z palenisk fluidalnych pozostaje porowata i dobrze rozwinięta (w odróżnieniu od zeszkłonej powierzchni popiołów np. z kotłów pyłowych), dzięki czemu mogą one stanowić potencjalny absorber dla rtęci, szczególnie jeśli zawierają także znaczne ilości pierwiastka węgla [8]. Badania wykazały [13], że zawartość rtęci w popiele lotnym przed elektrofiltrem jest od 6 do ponad 8 razy większa niżeli zawartość rtęci w węglu, co wskazuje na dużą pojemność adsorpcyjną popiołu lotnego. Hipotezę tę potwierdzają wyniki uzyskane przez US EPA, zamieszczone w tabeli 1 [5].

Do usuwania rtęci ze strumienia spalin można stosować węgle aktywowane, popiół lotny lub specjalne sorbenty. Badania wykazały, że specjalnie przygotowany węgiel aktywowany i popiół lotny (szczególnie z palenisk fluidalnych) mogą być dobrymi adsorbentami rtęci [8], lecz skuteczność jej usuwania jest uzależniona m.in. od wyboru technologii spalania, typu węgla, temperatury spalin oraz konfiguracji urządzeń do oczyszczania gazów odlotowych [5]. Ponieważ w literaturze nie ma dotychczas informacji o adsorpcji rtęci w popiołach lotnych z polskich kotłów fluidalnych dużej mocy, celem niniejszej pracy jest zbadanie

TABELA 1. Zawartość rtęci w węglu i popiele lotnym z elektrowni opalanej węglem [5]

TABLE 1. Mercury concentration in coal and fly ash samples from a coal-fired power plant [5]

Numer próbki	Zawartość rtęci w węglu [ng/g]	Zawartość rtęci w popiele lotnym [ng/g]
1	66	244
2	43	375
3	77	379
4	78	283

i analiza możliwości adsorpcji rtęci przez popioły lotne oraz ustalenie wpływu zawartości części palnych w popiołach lotnych na proces adsorpcji.

1. Metodyka badań

Oznaczenie rozkładów ziarnowych wykorzystanych w badaniach próbek popiołu lotnego przeprowadzono wykorzystując laserowy analizator uziarnienia *Fritsch Analysette 22 MicroTec plus*. Próbkę umieszczano w analizatorze, po czym następowało automatyczne wyznaczenie rozkładu ziarnowego materiału sypkiego w próbce popiołu. Oznaczania zawartości rtęci w popiołach lotnych dokonano dla wybranych frakcji ziaren o rozmiarach 100–80 μm , 80–63 μm , 63–50 μm , 50–32 μm , 32–25 μm , 25–20 μm oraz <20 μm . Rozsiania próbek popiołu na frakcje dokonano wykorzystując przesiewacz *Retsch AS200*.

Do badań zawartości Hg w próbkach popiołów lotnych z kotłów fluidalnych użyto wielofunkcyjnego analizatora rtęci *Lumex RA-915+*, wraz z przystawką *RP-91C*. Jego działanie polega na pomiarze stężenia rtęci *on-line*, a pomiar realizowany jest z zastosowaniem spektroskopii zeemanowskiej z wysokoczęstotliwościową modulacją polaryzacji światła. Istotną cechą takiego wyboru techniki pomiarowej jest wyeliminowanie konieczności akumulacji rtęci na złotym sorbencie. Próbka stała, o znanej masie, jest wprowadzana na łyżeczce kwarcowej do nagrzonej komory spalania, gdzie ulega spalaniu w temperaturze 800°C. Taki wybór temperatury panującej w komorze spalania gwarantuje całkowitą dekompozycję i przejście do fazy gazowej wszystkich związków rtęci zawartych w próbce. Uwolniona w postaci atomowej rtęć jest oznaczana *on-line*. Urządzenie umożliwia oznaczanie zawartości rtęci w próbkach stałych w zakresie 0,5–10 000 ng/g. Przed każdą serią pomiarów dokonywano kalibracji spektrometru poprzez porównanie wskazań przyrządu dla wzorca rtęci o zawartości Hg 110 $\mu\text{g/kg}$.

W trakcie przeprowadzanych badań spektrometr był połączony z układem archiwizacji danych, co pozwalało na bieżącą obserwację oraz zapis informacji o chwilowych wartościach stężenia par rtęci emitowanych podczas każdego oznaczania. Używane oprogramowanie umożliwiało śledzenie aktualnie mierzonych wartości i ich prezentację w postaci



Rys. 2. Spektrometr do oznaczania zawartości rtęci Lumex RA-915+ z przystawką RP-91C

Fig. 2. Spectrometer Lumex RA-915+ and additional element RP-91C for determination of mercury concentration

wykresu. Każdy pomiar uważano za zakończony, gdy chwilowe stężenie par rtęci osiągnęło wartość zero. Wynik końcowy (w ng/g) był następnie wyliczany poprzez scałkowanie pola powierzchni pod krzywą chwilowych wartości zmian stężenia par rtęci. Widok zestawu pomiarowego przedstawiono na rysunku 2.

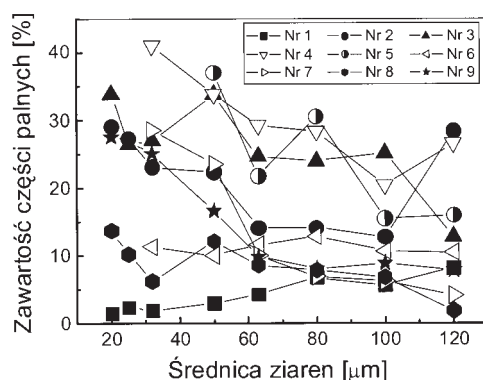
Próbki popiołów lotnych do eksperymentów zostały pobrane przez autorów podczas badań prowadzonych na rzeczywistych obiektach. W trakcie poboru próbek każdy kocioł pracował w stanie ustalonym z obciążeniem nominalnym.

Badania wymywania rtęci z próbek popiołów lotnych przeprowadzono zanurzając próbki w wodzie i pozostawiając je zanurzone przez 72 godziny. Następnie próbki przechowywano w laboratorium w warunkach otoczenia aż do momentu osiągnięcia przez nie stanu powietrzno-suchego, po czym dokonywano oznaczenia zawartości rtęci za pomocą spektrometru. Do badań wymywania użyto próbek popiołów lotnych o średnicy ziaren poniżej 100 μm .

2. Wyniki i ich analiza

Wszystkie rozkłady ziarnowe popiołów lotnych mieściły się w zakresie średnic 0–200 μm , przy czym minimum 90% ziaren charakteryzował rozmiar poniżej 100 μm . Średnice zastępcze rozkładów ziaren mieściły się w zakresie 30–80 μm .

Zestawienie wyników badań zawartości części palnych w poszczególnych frakcjach próbek popiołów lotnych przedstawiono na rysunku 3. Wskazują one, że im mniejszy jest rozmiar danej frakcji ziaren tym wyższa jest w niej koncentracja niespalonego pierwiastka C. We frakcji ziaren o najmniejszym rozmiarze (<20 μm) zawartość części palnych może być nawet trzykrotnie wyższa niż we frakcji 100–120 μm . Różnica w charakterze zależności jest widoczna jedynie w przypadku próbki nr 1, dla której zawartość części



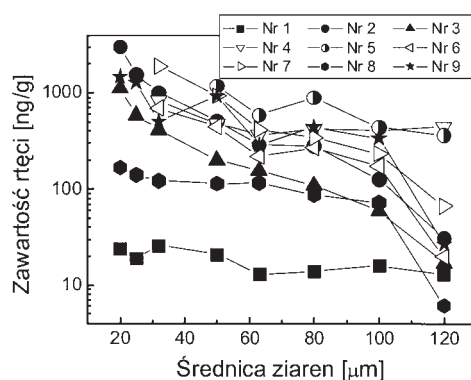
Rys. 3. Zawartość części palnych we frakcjach popiołów z polskich kotłów fluidalnych

Fig. 3. Unburned carbon in the fractions of fly ash samples from Polish fluidized bed boilers

palnych wzrasta wraz ze zwiększeniem się średnic ziaren. Różnice w charakterze przebiegu tej zależności dla próbki nr 1 są prawdopodobnie spowodowane różnicami konstrukcyjnymi i związanym z nimi dłuższym czasem pobytu ziaren materiału sypkiego w komorze paleniskowej kotła fluidalnego z którego pobrano próbkę popiołu, w porównaniu do innych.

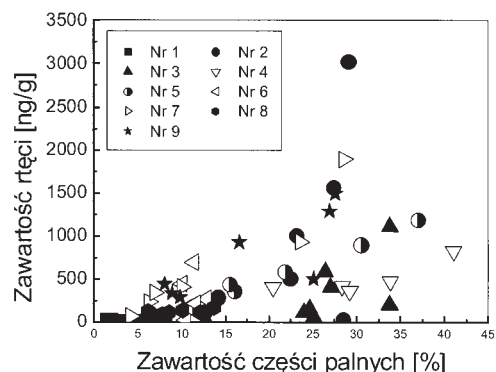
Zestawienie zawartości rtęci atomowej Hg^0 w poszczególnych frakcjach próbek popiołów lotnych pokazano na rysunku 4. Charakter zależności wskazuje, że im drobniejsze są ziarna popiołu, tym większa jest w nich zawartość rtęci. W przypadku badanych próbek, różnice w zawartości rtęci między frakcjami o skrajnych rozmiarach (<20 μm oraz 100–120 μm) sięgają dwóch rzędów wielkości. Tak znaczne dysproporcje w zawartości rtęci są prawdopodobnie wynikiem różnic w porowatości oraz powierzchni właściwej ziaren w poszczególnych frakcjach.

Zależność między zawartością części palnych we frakcjach popiołu lotnego a zawartością rtęci pokazana jest na rysunku 5. Widoczna jest proporcjonalna zależność między zawartością części palnych w poszczególnych frakcjach, a zawartością w nich rtęci, co



Rys. 4. Zawartość rtęci we frakcjach popiołów lotnych z polskich kotłów fluidalnych

Fig. 4. Mercury contents in the fractions of fly ash samples from Polish fluidized bed boilers



Rys. 5. Zależność między zawartością części palnych we frakcjach popiołu a zawartością Hg

Fig. 5. Unburned carbon in the fractions of fly ash samples vs. mercury concentration

wskazuje, że Hg^0 jest adsorbowana na ziarnach popiołu w strefach zawierających pierwiastek węgiel. Różnice dla poszczególnych próbek popiołów zależą prawdopodobnie od typu kotła oraz rodzaju spalanej paliwa.

W tabeli 2 przedstawiono zestawienie zawartości rtęci w wybranych próbkach popiołu przed oraz po badaniach wymywania. Praktycznie dla wszystkich próbek ilość wymytej rtęci mieści się w zakresie 20–30% poziomu wejściowego, co oznacza, że do 70% rtęci zaadsorbowanej przez ziarna popiołu lotnego z kotłów fluidalnych jest w nich trwale związana.

TABELA 2. Zawartość rtęci w próbkach popiołu lotnego przed i po wymywaniu

TABLE 2. Mercury concentration in fly ash samples before and after the leaching test

Próbka popiołu lotnego	Zawartość rtęci w popiele przed badaniami wymywania [ng/g]	Zawartość rtęci po wymywaniu [ng/g]	Ilość wymytej rtęci [%]
A	400	374	6,4
B	654	446	31,8
C	488	382	21,7
D	518	402	22,4
E	377	257	31,7
F	271	207	23,6
G	74	52	29,3

Podsumowanie

Opierając się na przedstawionych w niniejszym artykule wynikach badań można sformułować następujące wnioski:

1. Zawartość części palnych w poszczególnych frakcjach ziarnowych popiołów lotnych z kotłów fluidalnych wzrasta wraz ze zmniejszaniem się średnicy ziaren popiołu.
2. Zawartość rtęci w badanych próbkach popiołów rośnie wraz ze zmniejszaniem się średnicy ziaren popiołu.
3. Wyniki badań wskazują na istnienie proporcjonalnej zależności między zawartością części palnych w poszczególnych frakcjach, a zawartością w nich rtęci. Różnice dla poszczególnych próbek popiołów są prawdopodobnie związane z konfiguracją kotła oraz rodzajem spalane go węgla.
4. Badania wymywania rtęci z popiołów lotnych wskazują, że ilość wymytej rtęci nie przekracza 30% poziomu wejściowego, co oznacza, że do 70% rtęci zaadsorbowanej przez ziarna popiołu lotnego z kotłów fluidalnych jest w nich trwale związana.

Literatura

- [1] Report on UN Environment Programme: Global mercury assessment, Geneva, 2002.
- [2] LAMBORG C.H., FITZGERALD W.F., O'DONNELL J., TORGERSEN T., 2002 – A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury bio geochemistry with interhemispheric atmospheric gradients. *Geochim Cosmochim. Acta* 66 (7), 1105–1118.
- [3] DASTOOR A.P., LAROCQUE Y., 2004 – Global circulation of atmospheric mercury: a modeling study. *Atmos. Environ.* 38, 147–161.
- [4] GALE T., LANI B., OFFEN G., 2008 – Mechanisms governing the fate of mercury in coal-fired power systems, *Fuel Processing Technology* 89, 139–151.
- [5] 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, 2215–2224.
- [6] GALBREATH K.C., ZYGARLICHE C.J., 2000 – Mercury transformations in coal combustion flue gas, *Fuel Processing Technology*, 65–66.
- [7] FURIMSKY E., 2000 – Characterization of trace element emissions from coal combustion by equilibrium calculations, *Fuel Processing Technology*, 63.
- [8] WANG Y., DUAN Y., YANG L., ZHAO C., SHEN X., ZHANG M., ZHOU Y., CHEN C., 2009 – Experimental study on mercury transformation and removal in coal-fired boiler flue gases, *Fuel Processing Technology* 90, 643–651.
- [9] IWASHITA A., TANAMACHI S., NAKAJIMA T., TAKANASHI H., OHKI A., 2004 – Removal of mercury from coal by mild pyrolysis and leaching behavior of mercury, *Fuel*, 83.
- [10] SLOSS L., 1995 – Mercury emissions and effects-the role of coal, IEAPER 19.
- [11] CHU P., PORCELLA D.B., 1995 – Mercury stack emissions from US electric utility power plants, water. *Air Soil Pollut.* 80, 136–144.

- [12] PAVLISH J.H., SONDRAL E.A., MANN M.D., OLSON E.S., GALBREATH K.C., LADAL D.L., BENSON S.A., 2003 – Status review of mercury control options for coal-fired power plants. Fuel Process. Technol. 82, 89–165,
- [13] ZHANG L., ZHUO Y., CHEN L., XU X., CHEN C., 2008 – Mercury emissions from six coal-fired power plants in China, Fuel Processing Technology 89, 1033–1040.

Rafał KOBYLECKI, Michał WICHLIŃSKI, Zbigniew BIS

Investigation of the accumulation of mercury by fluidized bed boiler fly ashes

Abstract

The paper contains results of experimental investigations associated with determination of mercury concentration in fly ash samples from Polish fluidized bed boilers fired with hard and brown coals. The results indicate that the finer the fly ash particles the more unburned carbon and mercury they contain. A correlation between the concentrations of unburned carbon and mercury has been demonstrated. The investigations re. the mercury leaching from the fly ash samples indicate that over 70% of atomic mercury that has been adsorbed by the fly ash particles is not leached but remains within the particles.

KEY WORDS: fluidized bed boilers, fly ash, mercury adsorption

