

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

Przegląd metod ograniczenia emisji rtęci w elektrowniach podczas spalania paliw stałych

STRESZCZENIE. W pracy przedstawiono przegląd i analizę dostępnych technologii usuwania rtęci ze spalin powstałych podczas spalania paliw stałych w elektrowniach i elektrociepłowniach. Przedstawiono charakterystykę problemu zawartości rtęci w węglach zarówno kamiennych jak i brunatnych oraz związki chemiczne rtęci emitowane podczas spalania paliw stałych. W pracy skoncentrowano się na metodach pierwotnych, takich jak: selektywne górnictwo, czyli wydobywanie węgla o niższej zawartości rtęci, wzbogacanie węgla, czyli ograniczenie zawartości rtęci w węglu podczas jego oczyszczania zarówno fizycznego jak i chemicznego, oraz bardzo obiecującą technologię obróbki termicznej paliwa przed wprowadzeniem węgla do komory spalania, która oprócz usunięcia z węgla rtęci pozwala także na waloryzację paliwa poprzez usunięcie z niego wilgoci, co jest szczególnie korzystne w przypadku paliw zawierających dużą ilość wilgoci, takich jak węgiel brunatny. Skuteczność tego procesu może dochodzić do 90% już w temperaturze 290°C dla węgla brunatnego i 95% dla węgla kamiennego w temperaturze 350°C. Druga grupa metod, które omówiono w pracy, to metody wtórne polegające na usuwaniu rtęci ze spalin już po procesie spalania. W tym procesie oczyszczanie odbywa się za pomocą węgla aktywnego najczęściej impregnowanego siarką, jodem itd., który jest wtłaczany od ciągu spalinowego za komorą spalania, a przed elektrofiltrem. Węgiel aktywny z zaadsorbowaną rtęcią jest następnie wychwytywany przez urządzenia do odpylania spalin, np. przez elektrofiltr lub filtr workowy. Skuteczność takiego procesu zależy głównie od ilości podawanego węgla aktywnego i może dochodzić do 98%. Przedstawiono także możliwość usuwania rtęci przez istniejące urządzenia do oczyszczania

* Dr inż., ** Dr inż., *** Prof. dr hab. inż. – Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska, Katedra Inżynierii Energii, Częstochowa;
e-mail: michal.wichlinski@gmail.com; rafalk@is.pcz.czest.pl; zbis@is.pcz.czest.pl

gazów, takie jak: elektrofiltry, filtry workowe i instalacje odsiarczania spalin, bez podawania węgla aktywnego.

SŁOWA KLUCZOWE: rtęć, ograniczanie emisji, metody pierwotne, metody wtórne

Wprowadzenie

Węgiel jest podstawowym paliwem dla polskiej energetyki. Ponad 92% energii elektrycznej w Polsce jest wytwarzane z węgla, w tym udział węgla kamiennego stanowi około 59%, natomiast węgla brunatnego około 34% (Grudziński 2010). Udział węgla w produkcji energii elektrycznej i ciepła będzie się systematycznie zmniejszał zgodnie z założeniami polityki energetycznej Unii Europejskiej (UE) (Chmielniak (2011)). W roku 2030 udział węgla w tym procesie jest szacowany na ponad 60%. Różnica ta ma być zastąpiona głównie przez energetykę jądrową (około 17%) i energię odnawialną (około 14%) (Malko 2009). Biorąc pod uwagę obecny stopień zaawansowania prac nad pierwszą polską elektrownią jądrową należy te dane traktować z największą ostrożnością i sceptycyzmem. Także rozwój energetyki odnawialnej napotyka wiele problemów, np. kłopoty z budową sieci elektroenergetycznej dla nowych siłowni wiatrowych. Dużo bardziej prawdopodobne wydaje się, że węgle utrzymają swoją dominującą pozycję.

Wbrew temu co mówią niektórzy, energetyka oparta na węglu zrobiła bardzo dużo, by ograniczyć emisje zanieczyszczeń do środowiska. Wprowadzanie coraz ostrzejszych norm ochrony powietrza spowoduje ograniczenie tych emisji również w przyszłości.

Jednymi z najbardziej szkodliwych dla zdrowia ludzi pierwiastków, których emisja podczas spalania paliw stałych wciąż nie jest w UE regulowana przepisami są metale ciężkie. Jednym z tych metali jest rtęć. Rtęć jest pierwiastkiem niezwykle lotnym i występuje w powietrzu w postaci związków gazowych, takich jak: HgCl_2 , CH_3HgCl , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, HgS , HgO , itd (Hławiczka 2008). W węglu występuje w postaci głównie minerałów, takich jak: cynober – HgS i kalomel – Hg_2Cl_2 , oraz jako rtęć elementarna (Hg^0) (Okulski 2007). Podczas procesu spalania jest ona emitowana w postaci elementarnej ($\text{Hg}^0(g)$), w postaci dwuwartościowej ($\text{Hg}^{2+}(g)$), oraz zaadsorbowanej na emitowanych pyłach ($\text{Hg}(p)$). Rtęć zaadsorbowana na cząstkach popiołu stanowi od 5 do 10% całkowitej ilości rtęci uwolnionej w wyniku procesów spalania i tylko niewielka jej część jest emitowana do atmosfery. Pozostałe 90–95% uwolnionej rtęci jest w postaci gazowej. Rtęć gazowa elementarna ($\text{Hg}^0(g)$) jest najgroźniejszą formą rtęci z powodu swojej trwałości (czas pobytu w atmosferze od 6 miesięcy do 2 lat), możliwości transportowania na setki kilometrów od emitora, oraz nierozpuszczalności w wodzie (Galbreath i in. 2000). Brak rozpuszczalności uniemożliwia usunięcie jej ze spalin za pomocą dotychczas stosowanych metod oczyszczania gazów. Utleniona rtęć dwuwartościowa ($\text{Hg}^{2+}(g)$) może reagować z cząstkami popiołu tworząc rtęć $\text{Hg}(p)$. $\text{Hg}^{2+}(g)$ oraz $\text{Hg}(p)$ w porównaniu z $\text{Hg}^0(g)$ są skutecznie usuwane ze strumienia spalin poprzez konwencjonalne metody oczyszczania (mokre odsiarczanie

spalin, filtry workowe). Ta forma rtęci utrzymuje się w atmosferze znacznie krócej – od kilku dni do kilku tygodni (Senior i in. 2000; Sloss i in. 2000; Wang i in. 2003; Agarwal i in. 2007; Xu i in. 2003).

Szacuje się, że współczynnik emisji rtęci podczas procesów spalania węgla wynosi (Sloss 1995):

- ✧ 0,23 [g Hg/Mg] (7,6 [μ g Hg /MJ]) dla antracytu,
- ✧ 0,21 [g Hg/Mg] (7,0 [μ g Hg /MJ]) dla węgla bitumicznych,
- ✧ 0,10 [g Hg /Mg] (4,5 [μ g Hg /MJ]) dla węgla subbitumicznych,
- ✧ 0,15 [g Hg /Mg] (9,0 [μ g Hg /MJ]) dla węgla brunatnych.

Emisja rtęci z typowej polskiej elektrowni wynosi około 52–57 kg Hg/rok (Głodek i in. 2009).

1. Metody pierwotne (*precombustion*)

Metody ograniczenia emisji rtęci można podzielić na dwie główne grupy. Pierwsza to grupa metod pierwotnych, które usuwają rtęć jeszcze przed procesem spalania (tzw. metody *precombustion*), w drugiej grupie metod wtórnych usuwamy rtęć już po procesie spalania (tzw. metody *postcombustion*).

Jedną z metod pierwotnych jest tzw. selektywne górnictwo, czyli wydobywanie węgla o niskiej zawartości rtęci i w ten sposób ograniczanie jego emisji. Metoda ta jest możliwa do zastosowania tylko w przypadku złóż, dla których przeprowadzono bardzo dokładne rozpoznanie rozmieszczenia zawartości rtęci w złożu. Tak dokładnie zbadane są węgle w USA, gdzie badanie zawartości rtęci prowadzi się od ponad 30 lat, ale i to nie gwarantuje znacznego ograniczenia emisji, ponieważ rtęć w węglu jest rozmieszczona bardzo nierównomiernie, w przeciwieństwie np. do siarki. Zawartość rtęci w węglach z USA waha się od 100 do 160 ng/g (Sloss 2008), przy średniej wynoszącej około 100 ng/g. Węgale australijskie zawierają mniej rtęci od 16 do 76 ng/g (Sloss 2008). Badania polskich węgla przeprowadzone przez (Kobyłecki i in. 2006; Wichliński i in. 2012) pokazują, że zawartość rtęci w węglach kamiennych pochodzących z polskich kopalń wynosi od 12 do 180 ng/g Hg, natomiast wśród węgla brunatnych zawartość rtęci jest wyższa i wynosi od 50 do 230 ng/g. Badania zawartości rtęci w polskich węglach prowadziła również Bojarska (2006); według tych badań średnia zawartość rtęci w przebadanych węglach wynosiła 141 ng/g. Najmniejsza zanotowana zawartość rtęci to 62 ng/g, a największa to 302 ng/g. Podobne badania przeprowadzili Hławiczka i inni (2001); badali oni zawartość rtęci w węglach spalanych w gospodarstwach domowych. Zawartość rtęci w tych badaniach wynosiła od 123 ng/g do 396 ng/g. Zawartością rtęci w węglach zajmowali się także Wojnar i inni (2006); według nich średnia zawartość rtęci dla węgla kamiennych wynosiła 100 ng/g, a dla węgla brunatnych 250 ng/g.

W przypadku selektywnego górnictwa istotnym parametrem jest również zawartość chloru w spalanej paliwie. Reakcja chloru z rtęcią elementarną Hg^0 do HgCl_2 jest jedną

z głównych reakcji utleniania rtęci w II ciągu kotła. Utleniona rtęć może być w łatwy sposób usunięta ze spalin, gdyż w przeciwieństwie do rtęci elementarnej Hg^0 jest łatwo rozpuszczalna w wodzie, co powoduje, że możliwe jest jej usunięcie np. w instalacji mokrego odsiarczania spalin. W przypadku takiej metody ważną rolę odgrywa także zawartość siarki w węglu, gdyż wysoka zawartość siarki w węglu powoduje zahamowanie tworzenia się Cl_2 , a w konsekwencji zmniejszenie ilości utlenionej rtęci, co ograniczy skuteczność usuwania rtęci przez instalacje odsiarczania spalin.

Kolejną metodą pierwotną jest wzbogacanie węgla. Wzbogacanie węgla pozwala usunąć z niego nie tylko popiół, ale także rtęć związaną z pirytem, jednym z głównych związków rtęci w węglach, ale nie pozwala na usunięcie rtęci zawartej w związkach organicznych. Fizyczne procesy wzbogacania węgla pozwalają na usunięcie od 26 do 47% rtęci w nim zawartej. Bardziej zaawansowane techniki pozwalają na zwiększenie ilości usuniętej Hg do 63% (Sloss 2008). Koszt usuwania rtęci wynosi zero jeżeli realizowany jest „przy okazji” wzbogacania węgla. Koszty takiego procesu prowadzonego tylko w celu usunięcia rtęci są wysokie i wynoszą dla wzbogacania chemicznego w zależności od rodzaju węgla od około 38 000 USD/kg przy skuteczności około 58%, aż do 55 000–73 000 USD/kg przy skuteczności 40% (Sloss 2008). Podobne wyniki uzyskano dla węgla polskich, gdzie wzbogacenie węgla pozwoliło „przy okazji” na zmniejszenie zawartości rtęci od 28 do 75% (Wichliński i in. 2012).

Inną metodą usunięcia rtęci przed procesem spalania jest poddanie węgla obróbce termicznej, w temperaturze na tyle wysokiej, aby usunąć jak największą ilość rtęci, ale jednocześnie na tyle niskiej, aby nie spowodować znaczącej degradacji węgla jako paliwa. Jedną z tego typu metod jest tzw. *mild pyrolysis*, podczas której rtęć jest usuwana w podwyższonej temperaturze bez dostępu powietrza. Węgiel ulega częściowej dekompozycji i tworzą się gazowe, stałe i ciekłe produkty. *Mild pyrolysis* jest przeprowadzana w stosunkowo niskich temperaturach poniżej $600^{\circ}C$ pod ciśnieniem bliskim atmosferycznemu. Pary rtęci zostają uwolnione przed procesem spalania, co pozwala na oddzielenie ich od spalin. Uwolniony strumień wydzielonych gazów ma wysoką koncentrację par rtęci, co powoduje, że strumień taki jest znacznie łatwiejszy do oczyszczenia, np. poprzez adsorpcję na węglach aktywnych. W przeciwieństwie do metod *postcombustion*, w tej metodzie istotne jest w jakim związku jest rtęć występująca w węglu; znając te związki jesteśmy w stanie dobrać odpowiednią temperaturę procesu, gwarantującą ich rozpad. Jak podają Luo i inni (2011) rtęć elementarna zaczyna uwalniać się z węgla już w temperaturze $150^{\circ}C$, $HgCl_2$ i inne związki organiczne uwalniają się w przedziale temperatury 150 – $250^{\circ}C$, HgS i związki rtęci z krzemem w temperaturach 250 – $400^{\circ}C$, a natomiast związki rtęci z pirytem w temperaturach 400 – $600^{\circ}C$. W polskich węglach rtęć występuje w postaci następujących związków: HgO , $Hg_3(SO_4)O_2$, Hg_2SO_4 , HgO_2 oraz $HgCl_2$ (Wichliński i in. 2011). Badania uwalniania rtęci przeprowadzane były przez kilku autorów, który wykorzystali tzw. *mild pyrolysis* do usunięcia rtęci z węgla (Wang i in. 2000; Zajusz-Zubek i in. 2003). Węgla te były poddane działaniu temperatury w zakresie 400 – $600^{\circ}C$, co pozwoliło na usunięcie od 75 do 95% rtęci zawartej w węglu. Równie wysoką skuteczność usunięcia rtęci w niższych temperaturach osiągnęli Iwashita i inni (2004) oraz Ohki i inni (2008); uzyskali oni skuteczność na poziomie od 20 do 80%, w zależności od rodzaju węgla już w temperaturze

300°C. W wyżej wymienionych pracach brakuje wpływu *mild pyrolysis* na zawartość części lotnych w badanych węglach. Badania takie przedstawiają w swojej pracy Merdes i inni (1998). Badali oni dwa węgle w temperaturach od 275 do 600°C. Ilość usuniętej rtęci wynosiła od 0 (w temperaturze 275°C) do 80% (w temperaturze 400°C). Istotnym czynnikiem był tu także czas pobytu węgla w reaktorze, który wynosił od 0 do 10 minut. Największą ilość uwolnionej rtęci osiągnięto dla czasów pobytu od 4 do 8 minut (w zależności od węgla). Autorzy wyznaczyli również ilość utraconych części lotnych w poszczególnych badanych temperaturach. Utrata części lotnych w badanych węglach wynosiła od 3 do 90% w temperaturze odpowiednio 275°C i 600°C, przy czym w temperaturze, w której uwolniono najwięcej rtęci utrata części lotnych wynosiła od 4 do 63%. Badania nad metodami ograniczenia emisji rtęci przed procesem spalania prowadzi także *Western Research Institute* (WRI), który w swoich badaniach pozwala na usunięcie 70–80% rtęci z węgla w temperaturach od 150 do 290°C. Ilość rtęci uwalnianej z węgla brunatnego (w tej samej temperaturze) była większa niż z węgla kamiennego (Guffey i in. 2004). W Polsce badania nad metodami pierwotnymi prowadzi m.in. Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla (IChPW). Przeprowadził on badania pirolizy niskotemperaturowej węgla kamiennego i brunatnego w temperaturach 220–520°C. Badania te pokazały, że możliwe jest usuwanie około 95% rtęci zawartej w węglu brunatnym już w temperaturze 300°C utrata części lotnych była niewielka i wynosiła około 10%. W przypadku węgla kamiennego stopień uwolnienia rtęci wynosił maksymalnie 85% w temperaturze 520°C, utrata części lotnych w tej temperaturze była już wyższa i wynosiła około 20%. Badania uwalniania rtęci z węgla podczas obróbki termicznej prowadzone są także przez Katedrę Inżynierii Energii, Politechniki Częstochowskiej. W badaniach tych wykorzystano dwa węgle kamienne i jeden węgiel brunatny. Węgle te poddano obróbce termicznej na stanowisku kolumny fluidalnej, w temperaturach od 170 do 410°C, dla trzech różnych atmosfer: powietrza, azotu i dwutlenku węgla. Uzyskane rezultaty pokazały, że możliwe jest usunięcie około 90% rtęci zawartej w węglu kamiennym w temperaturze 320–350°C i około 90% rtęci zawartej w węglu brunatnym w temperaturze 290°C. Najlepsze rezultaty osiągnięto dla atmosfery dwutlenku węgla. Zmiana ciepła spalania tych węgli po obróbce termicznej nie przekraczała 8%.

Utrata części lotnych powoduje, że użycie tej metody usuwania rtęci w przypadku węgla o niskiej zawartości wilgoci, czyli węgla kamiennych (około 4–10% wilgoci) może być dyskusyjna, gdyż zysk w postaci waloryzacji paliwa będzie niewielki. Jednakże w przypadku węgla o wysokiej zawartości wilgoci, takich jak węgle brunatne (40–50% wilgoci), czy też paliwa odpadowe, np. muły węglowe (około 50% wilgoci), stopień waloryzacji paliwa będzie bardzo wysoki. Obróbka termiczna tych paliw nie tylko spowoduje usunięcie praktycznie całej rtęci, ale także usunięcie wilgoci, co znacząco poprawi ich ciepło spalania pomimo utraty kilku procent części lotnych. Wprowadzenie przepisów ograniczających stężenie rtęci w spalinach, prawdopodobnie pociągnie za sobą wprowadzenie w życie przepisów ograniczających także zawartość rtęci w innych produktach spalania paliw stałych, takich jak popioły lotne, czy też w innych produktach takich jak gips. Wprowadzenie takich przepisów jeszcze bardziej uatrakcyjni tę metodę ograniczenia emisji rtęci, ponieważ w jej wyniku otrzymujemy oczyszczony węgiel co powoduje, że nie zanieczyszczamy popiołu lotnego użytym sorbentem, związkami rtęci oraz nieprzereagowanym

węglem aktywnym. Dodatkowo na skutek usunięcia wilgoci ograniczamy strumień spalin, co powoduje oszczędności, np. na pracy wentylatora spalin.

2. Metody wtórne (*postcombustion*)

Druga grupa metod usuwania rtęci to metody wtórne (*postcombustion*), polegające na wprowadzaniu węgla zawierającego rtęć do komory paleniskowej, a następnie usuwaniu rtęci już po procesie spalania. W tym celu wykorzystuje się najczęściej węgle aktywne, których skuteczność wiązania rtęci zależy od: powierzchni właściwej sorbentu, wielkości porów, koncentracji par rtęci, rodzaju rtęci (rtęć elementarna Hg^0 , czy utleniona Hg^{2+}), temperatury spalin i ich składu (Sloss 2008).

Węgłe aktywne stosowane do usuwania rtęci są najczęściej dodatkowo impregnowane różnymi pierwiastkami, takimi jak siarka, chlor czy jod w celu poprawy skuteczności wiązania par rtęci. Impregnacja pozwala na zwiększenie skuteczności usuwania rtęci nawet o 40% (Sloss 1995). Znaczenie ma również wielkość ziaren węgla aktywnego – optymalna wielkość to poniżej 20 μm . Takie ziarna są o 50% bardziej skuteczne niż ziarna o średnicy powyżej 40 μm (Sloss 1995). Węgłe aktywne jak każdy sorbent są skuteczniejsze, gdy koncentracja substancji adsorbowanej jest wysoka; w przypadku par rtęci w spalinach jej koncentracja jest bardzo mała 1,9–5,6 $\mu g/m^3_N$ (Shah 2010), co powoduje, że ilość stosowanego sorbentu musi być bardzo duża ($C : Hg = 40\ 000 : 1$, dla skuteczności usuwania rtęci 90%) (Sloss i in. 2000). W przypadku jednego węgla zwiększenie ilości podawanego węgla aktywnego z $C : Hg = 3500$ do 13 000 spowodowało tylko nieznaczne zwiększenie skuteczności usuwania rtęci, natomiast w przypadku drugiego zwiększenie współczynnika $C : Hg$ z 2500 do 10 000 spowodowało wzrost skuteczności usuwania rtęci z 30 do 85% (Yang i in. 2007).

Rodzaj rtęci jaki dominuje w spalinach również może mieć wpływ na skuteczność jej usuwania. Znacznie łatwiej jest adsorbowana rtęć dwuwartościowa (Hg^{2+}), aniżeli elementarna (Hg^0), przy stosunku $C : Hg = 5$ różnica może wynosić nawet 30% (Sloss 1995; Wade i in. 2012). Węgłe aktywne są bardzo wrażliwe na temperaturę w której przeprowadzany jest proces adsorpcji zwiększenie temperatury z 100 do 140°C (przy tym samym stosunku $C : Hg$) może spowodować spadek skuteczności usuwania rtęci o 10% (Sloss i in. 2000).

Najprostsza metoda podawania węgla aktywnego polega na wtryskiwaniu odpowiednio przygotowanego sorbentu do ciągu spalinowego za kotłem, a przed elektrofiltrem. Zaadsorbowana na węglu aktywnym rtęć jest usuwana w elektrofiltrze. Metoda ta jest bardzo skuteczna (nawet do 98%) oraz bardzo prosta w realizacji, gdyż nie potrzebuje zabudowy dodatkowych urządzeń około kotłowych. Istotnym problemem tej metody jest wychwytywanie węgla aktywnego na elektrofiltrze razem z popiołem lotnym. Taki popiół lotny będzie zawierał zaadsorbowaną na węglu aktywnym rtęć oraz nieprzereagowany sorbent. Taki popiół lotny będzie generował dla elektrowni dodatkowe koszty, gdyż należy się spodziewać, że po wprowadzeniu norm dotyczących emisji rtęci ze spalania paliw stałych, również zawartość rtęci w popiołach lotnych będzie regulowana odpowiednimi przepisami.

Może to uniemożliwić dotychczasowe gospodarcze wykorzystanie popiołów lotnych, co będzie się wiązało nie tylko z brakiem zysku dla elektrowni, ale także z dodatkowymi kosztami w postaci konieczności składowania popiołów lotnych na składowiskach.

Koszty sorbentu są różne, od 1,2 USD/kg (sorbent na bazie węgla brunatnego) do około 9 USD/kg (węgiel aktywny impregnowany jodem). Szacowane koszty podawanego węgla aktywnego dla kotła o mocy 500 MW_e wynoszą około 3–4 USD/kW, dla kotłów o mniejszej mocy koszty te będą wyższe i będą wynosiły ponad 8 USD/kW. Roczne koszty węgla aktywnego, dla kotła o mocy 250MW wynoszą od 796 000 do 2 562 000 USD/rok, w zależności od rodzaju zastosowanego elektrofiltra (Sloss 2008).

Oprócz wymienionych możliwości usuwania rtęci po procesie spalania istnieją jeszcze inne metody, takie jak TOXECON™II, czyli wprowadzanie węgla aktywnego do przedostatniej sekcji elektrofiltra, co ma zapobiegać zanieczyszczeniu popiołu lotnego przez zaadsorbowaną rtęć, jak i nieprzereagowany sorbent i umożliwić jego gospodarcze wykorzystanie na dotychczasowych zasadach. Kolejna metoda to tzw. *thief process*, polega ona na pobieraniu z komory paleniskowej węgla do absorbera. Częściowo spalony węgiel, po krótkim pobycie w komorze paleniskowej, jest w sposób ciągły wyprowadzany z pieca i wtryskiwany do ciągu spalinowego przed elektrofiltrem. Może on także zostać wykorzystany jako stacjonarne wypełnienie złoża, powodując utlenienie rtęci Hg⁰ do Hg²⁺. Skuteczność takiego procesu może sięgnąć 75% w temperaturze 140°C.

Oprócz wymienionych dwóch głównych grup metod ograniczania emisji rtęci do atmosfery zmniejszenie emisji następuje również poprzez inne urządzenia do oczyszczania spalin zainstalowane w elektrowni, takie jak: elektrofiltry, filtry workowe, instalacja odsiarczania spalin. Skuteczność tych metod jest bardzo różna, źródła podają wartości od 10 do 90%, w głównej mierze zależy to od rodzaju spalane go węgla i ewentualnej biomasy, oraz rodzaju urządzeń do oczyszczania gazów zainstalowanych w ciągu spalinowym elektrowni. Urządzenia do odpylania gazów są skuteczną metodą usuwania rtęci, szczególnie filtry workowe potrafią usunąć od 0 do 90% rtęci zawartej w spalinach emitowanych podczas spalania węgla kamiennych; elektrofiltry potrafią usunąć od 30 do 60% rtęci (Sloss 2008; Pavlish i in. 2010). Skuteczność adsorbowania rtęci na ziarnach popiołu lotnego zależy w tym przypadku głównie od temperatury spalin, nawet niewielkie obniżenie temperatury powoduje znaczny wzrost skuteczności. Podczas spalania węgla brunatnych wartości te są dużo niższe, a należy pamiętać, że to węgle brunatne zawierają więcej rtęci niż węgle kamienne. Również i instalacja mokrego odsiarczania spalin poprzedzona przez elektrofiltr powoduje obniżenie emisji rtęci od 16 do 70% (Sloss 2008). W przypadku tych sposobów ograniczania emisji rtęci nie można generalizować danych, gdyż w dużym stopniu zależy to od konkretnej elektrowni.

Podsumowanie

Wybór odpowiedniej metody ograniczenia emisji rtęci – tak jak i sposobów ograniczania emisji innych zanieczyszczeń – w dużej mierze zależy od konkretnej elektrowni,

a nawet konkretnego kotła. Oczywiście, żadna elektrownia nie będzie zainteresowana jakąkolwiek metodą usuwania rtęci jeśli nie wejdą w życie odpowiednie przepisy dotyczące ograniczenia emisji rtęci podczas spalania paliw stałych w elektrowniach i elektrociepłowniach. Przepisy takie obowiązują już w USA i Kanadzie, a obecnie trwają prace nad Konwencją Rzęciową, która zobliguje do wprowadzenia w życie odpowiednich przepisów wszystkie kraje Unii Europejskiej, w tym Polskę.

Wśród metod pierwotnych wzbogacanie węgla tylko w celu ograniczenia zawartości rtęci w węglu jest bardzo kosztowne, ale jeśli obniżamy zawartości rtęci „przy okazji” wzbogacania węgla, to zakup takiego paliwa może być opłacalny dla niektórych podmiotów. Obiecującą metodą jest obróbka termiczna przed procesem spalania, ponieważ pozwala ona nie tylko na usunięcie rtęci, ale także na waloryzację paliwa, co jest szczególnie ważne dla paliw o wysokiej zawartości wilgoci. W przypadku tej metody musimy ostatecznie zastosować węgiel aktywny, ale może być on użyty w postaci złoża, przez które będą przepływać gazy wytłewne pochodzące z tego procesu. Koncentracja par rtęci w tych gazach wytłewnych będzie wysoka, gdyż ich ilość w porównaniu z spalinami będzie niewielka, więc i skuteczność takiego rozwiązania będzie duża. Rozwiązanie to może być szczególnie atrakcyjne dla nowo budowanych bloków opalanych węglem brunatnym, z uwagi na konieczność zabudowy instalacji do obróbki termicznej węgla, co nie zawsze będzie możliwe w przypadku istniejących obiektów.

Metody wtórne są atrakcyjne ze względu na niskie nakłady inwestycyjne oraz brak konieczności zabudowy specjalnych instalacji, ale jednocześnie koszty eksploatacyjne mogą być wysokie, tym bardziej gdyby elektrownie nie mogły sprzedawać popiołu lotnego i musiały go składować na wysypiskach.

Wykorzystanie istniejących urządzeń od oczyszczania gazów wydaje się być interesujące ze względu na brak konieczności inwestycji, w tym przypadku nawet ewentualna konieczność składowania popiołów lotnych na składowiskach może być dla niektórych elektrowni opłacalna.

Literatura

- AGARWAL H., STENGER H.G., 2007 – Development of a predictive kinetic model for homogeneous Hg oxidation data. *Mathematical and Computer Modelling* 45.
- BOJARSKA K., 2006 – Concentration of mercury in Polish hard coals. MEC3 Third International Expert's workshop, Katowice June 5–7 2006.
- CHMIELNIAK T., POPOWICZ J., 2010 – Obniżenie emisji rtęci do atmosfery z procesów spalania węgla z wykorzystaniem pirolizy niskotemperaturowej – koncepcja realizacji procesu w skali przemysłowej. 11th International Conference on Boiler Technology, Aktualne Problemy Budowy i Eksploatacji Kotłów, Szczyrk CKiR Orle Gniazdo, 19–22 października 2010.
- CHMIELNIAK T., 2011 – Szanse i bariery w rozwoju technologii energetycznych paliw kopalnych. *Polityka Energetyczna* t. 14, z. 2, 23–34.
- CHMIELNIAK i in. 2000 – CHMIELNIAK K.C., ZYGARLICKIE C.J., OLSON E.S., PAVLISH J.H., TOMAN D.L., 2000 – Evaluating mercury transformation mechanisms in a laboratory – scale combustion system. *The Science of the Total Environment* 261.

- GALBREATH K.C., ZYGARLICHE C.J., 2000 – Mercury transformations in coal combustion flue gas. *Fuel Processing Technology* 65–66.
- GŁODEK A., PACYNA J.M., 2009 – Mercury emission from coal-fired power plants in Poland. *Atmospheric Environment* 43, 5668–5673.
- GRUDZIŃSKI Z., 2010 – Konkurencyjność wytwarzania energii elektrycznej z węgla brunatnego i kamiennego. *Polityka Energetyczna* t. 13, z. 2, 157–170.
- HŁAWICZKA i in. 2001 – HŁAWICZKA S., KUBICA K., ZIELONKA U., WILKOSZ U., 2001 – Właściwości emisji metali ciężkich w procesie spalania węgla w paleniskach domowych. *Archiwum Ochrony Środowiska* 27.
- HŁAWICZKA S., 2008 – Rtęć w środowisku atmosferycznym. Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Zabrze.
- IWASHITA i in. 2004 – 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.
- KOBYLECKI i in. 2006 – KOBYLECKI R., WICHLIŃSKI M., BIS Z., 2006 – Efficient removal of mercury by autothermal fuel upgrading technology. MEC3 – Mercury Emissions from Coal, 3rd International Experts Workshop 5th–7th June 2006, Katowice, Poland
- MALKO J., 2009 – Uwarunkowania polskiej polityki energetycznej. *Polityka Energetyczna* t. 12, z. spec. 2, 369–390.
- MERDES i in. 1998 – MERDES A.C., KEENER T.C., KHANG S.-J., JENKINS R.G., 1998 – Investigation into the fate of mercury in bituminous coal during mild pyrolysis. *Fuel* 77.
- OHKI i in. 2008 – OHKI A., SAGAYAMA K., TANAMACHI S., IWASHITA A., NAKAJIMA T., TAKANASHI H., 2008 – Release behaviour of mercury during mild pyrolysis of coal and nitric acid-treated coals. *Powder Technology* 180.
- OLKUSKI T., 2007 – Porównanie zawartości rtęci w węglach polskich i amerykańskich. *Polityka Energetyczna* t. 10, z. spec. 2, 603–611.
- PAVLISH i in. 2010 – PAVLISH J.H., HAMRE L., ZHUANG Y., 2010 – Mercury control technologies for coal combustion and gasification systems. *Fuel* 89, 838–847.
- SENIOR i in. 2000 – SENIOR C.L., SAROFIM A.F., ZENG T., HELBLE J.J., MAMANI-PACO R., 2000 – Gas – phase transformation of mercury in coal – fired Power plants. *Fuel Processing Technology* 63.
- SHAH i in. 2010 – SHAH P., STREZOV V., NELSON P.F., 2010 – Speciation of mercury in coal-fired power station flue gas. *Energy Fuels* 24, 205–212.
- SLOSS L., 2008 – Economics of mercury control. CCC/134.
- SLOSS L., 1995 – Mercury emissions and effects-the role of coal. IEAPER 19.
- SLOSS L., SMITH I.M., 2000 – Trace element emissions. IEA Coal Research.
- SMOLIŃSKI A., 2007 – Energetyczne wykorzystanie węgla źródłem emisji rtęci – porównanie zawartości tego pierwiastka w węglach. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* 41.
- WADE i in. 2012 – WADE C.B., THURMAN C., FREAS W., STUDENT J., MATTY D., MOHANTY D.K., 2012 – Preparation and characterization of high efficiency modified activated carbon for the capture of mercury from flue gas in coal-fired power plants. *Fuel Processing Technology* 97, 107–117.
- WANG i in. 2003 – WANG J., CLEMENTS B., ZANGANEH K., 2003 – An interpretation of flu-gas mercury speciation data from a kinetic point of view. *Fuel* 82.
- WICHLIŃSKI i in. 2011 – WICHLIŃSKI M., KOBYLECKI R., BIS Z., 2011 – Emisja rtęci podczas termicznej obróbki paliw. *Polityka Energetyczna* t. 14, z. 2, 191–203.

- WICHLIŃSKI i in. 2012 – WICHLIŃSKI M., KOBYLECKI R., BIS Z., 2012 – Mercury in Polish coals. Archive of Environmental Protection, artykuł w druku.
- WOJNAR K., WISZ J., 2006 – Rteć w polskiej energetyce. Energetyka 4 (59).
- XU i in. 2003 – XU M., QIAO Y., ZHENG C., LI L., LIU J., 2003 – Modeling of homogenous mercury speciation using detailed chemical kinetics. Combustion and Flame 132.
- YANG i in. 2007 – YANG H., XU Z., FAN M., BLAND AA.E., JUDKINS R.R., 2007 – Adsorbents for capturing mercury in coal-fired boiler flue gas. Journal of Hazardous Materials 146, 1–11.
- ZAJUSZ-ZUBEK E., KONIECZYŃSKI J., 2003 – Dynamics of trace elements release in coal pyrolysis process. Fuel 82, 1281–1290

Michał WICHLIŃSKI, Rafał KOBYLECKI, Zbigniew BIS

Review of methods to limit mercury emissions during combustion of solid fuels in power plants

Abstract

This paper presents an overview and analysis of available technologies to remove mercury from exhaust gases produced during the combustion of solid fuels in power plants. It characterizes the problem of mercury content in coals for hard coal and lignite, and mercury compounds emitted during the combustion of solid fuels. The study focused on precombustion methods such as selective mining, extraction of coals with lower mercury content, enrichment of coals, reducing the mercury content in coal during cleaning (physical or chemical), and a very promising technology for thermal treatment of coal before introduction of fuel to a combustion chamber. The removal of mercury from coal also allowed indexation of fuel by the level of moisture removed, which is particularly advantageous in the case of fuels containing a large amount of moisture, such as lignite. The effectiveness of this process can be up to 90% even at 290°C for lignite and 95% for coal at a temperature of 350°C. The second group of methods that are discussed in this work are the postcombustion methods for the removal of mercury from flue gas after combustion. This process of treatment was carried out by using activated carbon impregnated with sulfur, iodine, etc., which was injected during the combustion behind the combustion chamber and before the electrostatic precipitator. Activated carbon with adsorbed mercury is then captured by a gas extraction device, such as an electrostatic precipitator or fabric filter. The effectiveness of this process depends mainly on the amount of activated carbon fed, and can be up to 98%. The paper also describes the ability to remove mercury from existing gas cleaning devices, such as an electrostatic precipitator, fabric filters, and flue gas desulfurization plants without injection of the active carbon.

KEY WORDS: mercury, emission reduction, precombustion, postcombustion