

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

Możliwości usuwania rtęci ze spalin w urządzeniach do oczyszczania gazów

STRESZCZENIE. W pracy przedstawiono analizę możliwości usuwania rtęci przez standardowo stosowane urządzenia do oczyszczania spalin. Przedstawiono możliwości usuwania rtęci w elektrofiltrach, oraz filtrach workowych podczas odpylania gazów spalinowych, a także podczas usuwania tlenków azotu w procesach selektywnej katalitycznej (SCR) i niekatalitycznej (SNCR) redukcji tlenków azotu. Zaprezentowano możliwość usuwania rtęci w procesach odsiarczania spalin, takich jak sucha i mokra metoda odsiarczania spalin. Procesy odpylania spalin umożliwiają ograniczenie emisji rtęci od 5 do 60%, głównie jest to rtęć związana na cząstkach popiołu lotnego $Hg_{(p)}$. Większą skutecznością wykazują się tu filtry workowe, których skuteczność może dochodzić do 90%. Odsiarczanie spalin połączone z elektrofiltrem umożliwia ograniczenie emisji rtęci o 50–75%. Pozytywny wpływ na obniżenie emisji ma również zastosowanie instalacji do redukcji NO_{x-6w} , pozwala one na zwiększenie udziału utlenionej rtęci Hg^{2+} w spalinach nawet o 20%. Ważną rolę odgrywa również rodzaj węgla, jaki jest spalany w kotle, większy stopień usuwania rtęci notuje się podczas spalania węgla bitumicznych, aniżeli węgla subbitumicznych lub brunatnych.

SŁOWA KLUCZOWE: rtęć, urządzenia do oczyszczania spalin, elektrofiltr, odsiarczanie spalin

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

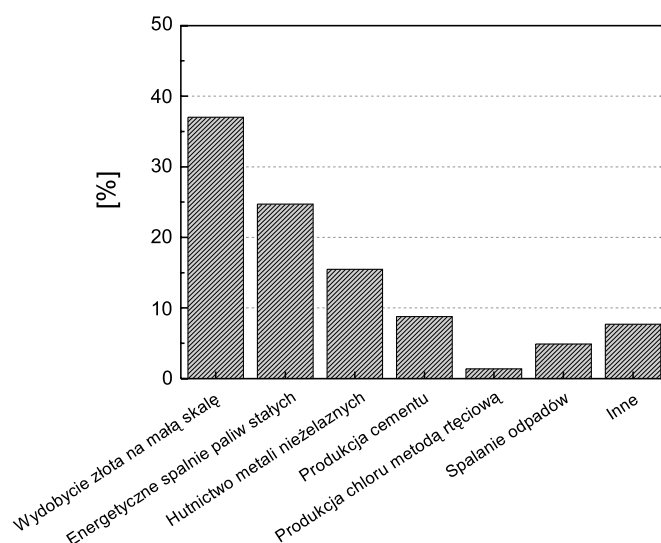
Wprowadzenie

Polska, będąc krajem Unii Europejskiej, jest zobowiązana do prowadzenia polityki energetycznej zgodnej z wymaganiami UE. Zgodnie z Polityką Energetyczną Polski do roku 2030, przyjętą przez Radę Ministrów w dniu 10 listopada 2009 roku, podstawowymi kierunkami rozwoju polskiej energetyki są: poprawa efektywności energetycznej, wzrost bezpieczeństwa w dostawach paliw i energii, zmiana struktury wytwarzania energii elektrycznej poprzez budowę elektrowni jądrowych oraz wzrost wykorzystania odnawialnych źródeł energii, rozwój konkurencyjnych rynków paliw i energii oraz zmniejszenie wpływu oddziaływania energetyki na środowisko naturalne (Polityka... 2009). W problemie zmniejszenia uciążliwości produkcji energii elektrycznej z węgla dokonał się w ostatnim czasie ogromny postęp. Systematyczne wprowadzanie coraz bardziej surowych norm dotyczących emisji zanieczyszczeń do atmosfery spowodowało obniżenie emisji zanieczyszczeń np. dwutlenku siarki z 243 tys. Mg w roku 2008 do 198 tys. Mg w roku 2012, popiołu z 15 tys. Mg w roku 2008 do 12 tys. Mg w roku 2012, dwutlenku azotu z 151 tys. Mg w roku 2008 do 144 tys. Mg w roku 2012 (Grudziński 2013). Wpływ na zmniejszenie ilości emitowanych zanieczyszczeń ma wprowadzenie nowych technologii produkcji energii elektrycznej, takich jak oxyspalanie, czyli spalanie w atmosferach o podwyższonej koncentracji tlenu (zawartość tlenu powyżej 21%), przedpaleniska, a także konwersja paliwa stałego w paliwo ciekłe, lub gazowe i dopiero takie paliwo jest wykorzystane do produkcji energii elektrycznej (Zarzycki i in. 2013).

Emisja rtęci na świecie jest szacowana na poziomie od 6100 do 8900 Mg/rok. Szacuje się, że w ciągu ostatnich 100 lat nastąpił wzrost emisji rtęci od 300 do 500%. Emisja naturalna rtęci wynosi około 600 Mg/rok, co stanowi łącznie około 10% całkowitej światowej emisji (AMAP/UNEP 2013). Emisja antropogeniczna szacowana jest na około 2000 Mg/rok, co stanowi około 30% całkowitej światowej emisji (AMAP/UNEP 2013). Największy wkład do światowej emisji rtęci (około 60%) stanowi reemisja głównie pochodzenia antropogenicznego ze środowisk wodnych (około 2000–2950 Mg/rok) i lądowych (2000–2400 Mg/rok) (AMAP/UNEP 2013). Ilość rtęci ulegająca depozycji na lądzie i na wodzie wynosi odpowiednio 3200 i 3700 Mg/rok (AMAP/UNEP 2013; UNEP 2013).

Głównym źródłem antropogenicznej emisji rtęci do atmosfery w roku 2010 było rzeźniczne wydobywanie złota na małą skalę, ponad 37% całkowitej emisji, drugie miejsce zajmuje spalanie paliw stałych zawierających rtęć, głównie są to węgle kamienne i brunatne, około 25%. Paliwa te spalane są głównie w elektrowniach i elektrociepłowniach wytwarzających energię elektryczną i ciepło. Kolejnymi znaczącymi składnikami emisji rtęci są: produkcja metali nieżelaznych, w tym produkcja rtęci i wydobywanie złota na skalę przemysłową (około 15%), produkcja cementu (około 9%), spalanie odpadów (około 5%) oraz produkcja chloru metodą rtęciową (około 1,4%) (rys. 1) (AMAP/UNEP 2013; Hławiczka 2008).

Spalanie węgla w kotłach energetycznych powoduje, że praktycznie cała rtęć zawarta w węglu przechodzi do fazy gazowej i występuje w spalinach jako rtęć elementarna Hg^0 . W miarę ochładzania się spalin, część rtęci może zostać utleniona do Hg^{2+} , która to forma rtęci bardzo chętnie łączy się z innymi składnikami spalin takimi jak: SO_2 , Cl_2 , O_2 , co powoduje powstanie w spalinach związków rtęci takich jak: HgO , $HgCl_2$, $HgSO_2$, HgS , część z tych nowo



Rys. 1. Struktura światowej antropogenicznej emisji rtęci do atmosfery w roku 2010 (AMAP/UNEP 2013)

Fig. 1. Global anthropogenic emissions of Hg to the atmosphere in 2010 (AMAP/UNEP 2013)

powstałych związków może zostać zaadsorbowana na formującym się popiele lotnym ($Hg_{(p)}$). Rtęć elementarna jest trudno rozpuszczalna w wodzie, co powoduje, że jest transportowana na duże odległości od emitora i może przebywać w atmosferze nawet do dwóch lat. Związki rtęci dwuwartościowej Hg^{2+} są łatwo rozpuszczalne w wodzie, co powoduje że dystans, jaki pokonują od emitora jest niewielki, a ich czas pobytu w atmosferze wynosi około dwa tygodnie. Udziały Hg^0 w stosunku do Hg^{2+} i $Hg_{(p)}$ zależą od kilku czynników takich jak: rodzaj i skład spalanego paliwa, sposób prowadzenia procesu spalania, obecności innych składników spalin. Udziały poszczególnych form rtęci w emisji antropogenicznej w Polsce w roku 2003 były następujące: 61% jako Hg^0 , 31% jako Hg^{2+} i 8% jako $Hg_{(p)}$. W przypadku emisji rtęci spowodowanej wytwarzaniem energii elektrycznej i ciepła proporcje udziałów poszczególnych form rtęci są zbliżone 50% jako Hg^0 , 40% jako Hg^{2+} i 10% jako $Hg_{(p)}$ (Hławiczka i Fudała 2008; Senior i in. 2000).

Produkcja energii elektrycznej, która jest największym źródłem emisji rtęci do atmosfery odbywa się głównie poprzez spalanie paliw stałych, takich jak węgiel kamienny i brunatny. Według raportów World Energy Outlook (WEO) zapotrzebowanie na pierwotne nośniki energii wzrośnie do roku 2035 o 1,2%, w tym zapotrzebowanie na węgiel wzrośnie o 0,8% (World... 2012). W roku 2035 zapotrzebowanie na węgiel dla najbardziej prawdopodobnego scenariusza wzrośnie do 7544 mln tce (w 2008 roku 4736 mln tce) (Lorenz 2011).

Średnia zawartość rtęci w węglu w Polsce według badań przeprowadzonych przez Wojnar i Wisz dla węgla kamiennych wynosiła 0,100 mg/kg, a dla węgla brunatnych 0,250 mg/kg (Wojnar i Wisz 2006). Z kolei według badań zaprezentowanych przez Bojarską średnia zawartość rtęci w polskich węglach przez nią badanych wynosiła 0,141 mg/kg. Najmniejsza zanotowana zawartość rtęci to 0,062 mg/kg, a największa to 0,302 mg/kg (Bojarska 2006). Badania przeprowadzone przez Wichlińskiego z zespołem na polskich węglach energetycznych

pokazały, że węgle kamienne zawierały od 0,013 do 0,156 mg/kg rtęci przy średniej na poziomie około 0,08 mg/kg, natomiast węgle brunatne zawierały od 0,079 do 0,23 mg/kg (Wichliński i in. 2013). Dla porównania zawartość rtęci w węglach amerykańskich waha się od 0,08 mg/kg do 0,22 mg/kg, a średnia wynosi 0,2 mg/kg (Toole-O'Neil i in. 1999).

Wytwarzanie energii elektrycznej odbywa się obecnie w kotłach energetycznych, są to głównie paleniska rusztowe, pyłowe i fluidalne. Średnia sprawność wytwarzania energii elektrycznej, przy spalaniu paliw stałych na świecie nie jest wysoka, gdyż wynosi zaledwie około 32%, w UE, a w Stanach Zjednoczonych jest to 37%. Według szacunków WEO, w roku 2035 sprawność ta może wzrosnąć do 40% w UE i do 45% w USA. Będzie to miało bezpośrednie przełożenie na zmniejszenie ilości zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery (World... 2012).

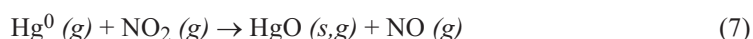
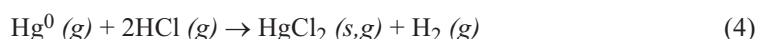
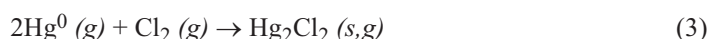
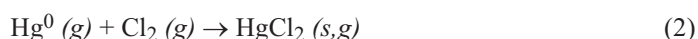
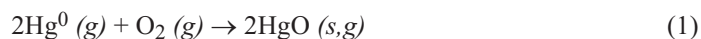
Dopuszczalny poziom emisji zanieczyszczeń do atmosfery jest w Polsce regulowany poprzez standardy emisyjne zawarte w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standardów emisyjnych z instalacji z dnia 22 kwietnia 2011 roku. Rozporządzenie to określa dopuszczalny poziom emisji w zależności od rodzaju spalanego paliwa, terminu otrzymania pozwolenia na budowę oraz rozpoczęcia eksploatacji obiektu. Od roku 2016 poziom emisji dla nowych źródeł, których wnioski o wydanie pozwolenia na budowę złożono po 26.11.2002 roku lub które po 27.11.2013 r. zostały oddane do użytkowania lub znacząco zmienione, będzie wynosił dla SO_2/NO_x 200 mg/m³ (Pawlik i Strzelczyk 2012). Tak znaczący wzrost wymagań w ograniczeniu emisji będzie skutkowało zwiększeniem wydatków na modernizację lub budowę nowych instalacji do ochrony powietrza.

Konieczność spełnienia tych wymagań spowodowała powszechne stosowanie instalacji do oczyszczania spalin. W UE praktycznie wszystkie obiekty są wyposażone w tego typu instalacje. W Niemczech zainstalowanie instalacji odsiarczania spalin (IOS) w blokach o łącznej mocy ponad 45 GW pozwoliło na obniżenie emisji SO_2 o 2 mln Mg/rok w latach 1980–1990. W USA bloki o mocy ponad 74 GW wyposażone są w mokrą instalację do odsiarczania spalin, selektywną katalityczną redukcję $NO_{x-ów}$ i urządzenia do odpylania spalin. Suchą instalację odsiarczania spalin, oraz urządzenia do odpylania spalin posiadają bloki o mocy 15,5 GW. Bloki o mocy ponad 180 GW są wyposażone w „zimny” elektrofiltr, tj. elektrofiltr pracujący w zakresie temperatur od 130 do 230°C, a w „gorący” elektrofiltr pracujący w zakresie od 350–400°C wyposażone są bloki o mocy blisko 30 GW, a prawie 24 GW w filtry workowe (Hower i in. 2010).

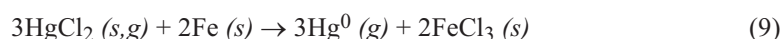
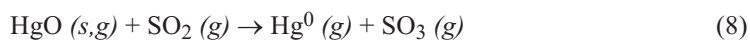
1. Ograniczenie emisji rtęci w urządzeniach do oczyszczania spalin

W publikacji Shaha i jego współpracownicy (Shah i in. 2008) przedstawili specjację rtęci w gazach w australijskiej elektrowni o mocy 660 MW. Ilość utlenionej rtęci stanowiła 34%, natomiast Hg^0 58%, 8% rtęci było związanej z cząstkami popiołu jako $Hg(p)$. Shah i inni przytaczają również reakcje, które mogą zachodzić w spalinach między rtęcią elementarną

a składnikami spalin, tj.: O₂, HCl, Cl₂, SO₂, NO₂, N₂O, NO, NH₃, H₂S w temperaturach 20–900°C prowadzących do zwiększenia ilości rtęci utlenionej Hg²⁺ w spalinach.



Shah z zespołem przedstawili również reakcje, które prowadzą do zwiększenia ilości rtęci Hg⁰ w spalinach. Zgodnie z tym, co pisali Sloss i Wu z zespołem (Sloss 1995; Wu i in. 2010), ponownej redukcji rtęci utlenionej w związkach HgO_(g) i HgCl_{2(g)} do Hg⁰ sprzyja obecność SO_{2(g)}, CO_(g) w spalinach oraz kontakt HgO_(g) i HgCl_{2(g)} ze stalową gorącą powierzchnią kotła.



Rtęć emitowana do atmosfery jako Hg⁰ i Hg²⁺ może być usuwana ze spalin przez urządzenia do oczyszczania spalin takie jak: elektrofiltry (EF), filtry workowe (FF), suche i mokre IOS-y, urządzenia do usuwania związków azotu (SCR) i odpylacze. Spośród emitowanych podczas spalania paliw do atmosfery związków rtęci Hg⁰ jest trudniejszy do usunięcia, ponieważ jest nierozpuszczalny w wodzie i nie wchodzi w reakcje z innymi składnikami spalin. Zastosowanie niektórych urządzeń do oczyszczania spalin może powiększyć udział rtęci Hg²⁺ w stosunku do rtęci Hg⁰, co znacznie poprawi możliwość usuwania jej związków np. przez mokrą instalację odsiarczania spalin. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (EPA) szacuje, że w roku 2000 urządzenia do usuwania ze spalin SO₂, NO_{x-ów} i pyłu, pozwoliły na zmniejszenie emisji rtęci do atmosfery o 36%, czyli o 27 Mg. EPA określiła także możliwy do osiągnięcia stopień usunięcia rtęci przy spalaniu różnych węgla, w zależności od konfiguracji urządzeń do oczyszczania spalin. Spośród przebadanych przypadków więcej rtęci zostało usuniętych przez te same urządzenia w przypadku spalania węgla bitumicznych niż w przypadku węgla subbitumicznych (tab. 1) (Gray 2013).

TABELA 1. Porównanie średniej ilości usuniętej rtęci w zależności od rodzaju spalanego węgla i konfiguracji urządzeń do oczyszczania spalin (Gray 2013)

TABLE 1. Comparison of the average amount of mercury removed depending on the type of combustion coal and air pollution control devices (Gray 2013)

Konfiguracja urządzeń do oczyszczania spalin	Średnia ilość usuniętej rtęci [%]		
	węgiel bitumiczny	węgiel subbitumiczny	węgiel brunatny
Elektrofiltr – zimny	36	3	0
Elektrofiltr – gorący	9	6	nb
Filtr workowy	90	72	nb
Sucha metoda odsiarczania + zimny EF	nb	35	nb
Sucha metoda odsiarczania + filtr workowy	98	24	0
Sucha metoda odsiarczania + filtr workowy + selektywna redukcja katalityczna	98	nb	nb
Skruber + mokra metoda odsiarczania	12	0	33
Zimny EF + mokra metoda odsiarczania	75	29	44
Gorący EF + mokra metoda odsiarczania	49	29	nb
Filtr workowy + mokra metoda odsiarczania	98	nb	nb

nb – nie badano

Sloss w swoim artykule (Sloss 1995) podaje, że teoretycznie elektrofiltry mają możliwość usunięcia tylko tej rtęci, która jest związana z cząstkami popiołu lotnego $Hg_{(p)}$, a jej udziały w całkowitym strumieniu rtęci nie przekracza zazwyczaj 5%. Jednakże tworzący się popiół lotny zawiera niekiedy duże ilości niespalonego węgla, na którym łatwo mogą zostać zaadsorbowane związki rtęci znajdujące się w spalinach. Powoduje to, że w elektrofiltrze może być usunięte nawet do 50% rtęci. W szczególnych przypadkach, gdy zawartość niespalonego węgla w popiele lotnym wynosiła 17%, to ilość usuniętej rtęci w elektrofiltrze wyniosła aż 60%. Sloss podaje również dane na temat usuwania rtęci w mokrym IOS-ie. Stopień usunięcia może wynosić od 5 do 95%. Jeśli ilość rtęci utlenionej wynosiła 98%, to stopień usunięcia może dochodzić do 96%. Również w przypadku suchej metody odsiarczania spalin możliwość usunięcia rtęci może wynosić od 6 do 96%. Także urządzenia do oczyszczania spalin z tlenków azotu, powodują zmniejszenie ilości rtęci emitowanej do atmosfery. Selektowna katalityczna redukcja (SCR) $NO_{x-ów}$ sama w sobie nie usuwa rtęci, ale powoduje utlenianie rtęci z Hg^0 do Hg^{2+} , czyli formy łatwiejszej do usunięcia. Dla przykładu – jeśli na wejściu do SCR udział Hg^0 wynosił pomiędzy 40 a 60%, to na wyjściu z SCR-u zmniejszył się on do 2–12%.

Badania przeprowadzone w jednej z europejskich elektrowni na bloku o mocy 475 MWe pokazały, że tuż po wprowadzeniu węgla do komory paleniskowej około 23% rtęci było w postaci Hg^0 , a pozostałe 77% jako Hg^{2+} . Po przejściu spalin przez SCR ponad 95% rtęci zostało utlenione do rtęci Hg^{2+} – taka ilość rtęci dwuwartościowej była również w elektrofiltrze

i na wejściu do adsorbera mokrej instalacji odsiarczania spalin. W adsorberze udział Hg^{2+} zmniejszył się do 24%, co spowodowało, że do atmosfery wyemitowano około 50% rtęci wprowadzonej do kotła w paliwie, w tym 76% jako Hg^0 . Tak znaczny spadek udziałów utlenionej rtęci w adsorberze instalacji mokrego odsiarczania spalin prawdopodobnie spowodowany był działaniem dwutlenku siarki, przy odpowiednim pH i w obecności chloru (Sloss 1995).

W innej pracy Sloss i Smith (Sloss i Smith 2000) przytaczają dane mówiące, że skuteczność elektrofiltru, jak i filtra workowego w usuwaniu rtęci jest niewielka, poza 100-procentowym usunięciem rtęci związanej na cząstkach popiołu lotnego, ilość rtęci usuniętej, a także utlenionej w elektrofiltrze zazwyczaj nie przekracza 5%. W przypadku mokrej instalacji odsiarczania spalin skuteczność usuwania związków rtęci Hg^{2+} jest bardzo wysoka i wynosi od 85 do 95%, natomiast nie usuwa ona rtęci elementarnej Hg^0 . Badania innych autorów przytaczane przez Sloss i Smith pokazują, że pomiary wykonywane na rzeczywistych obiektach w Kanadzie potwierdzają wcześniejsze dane. Mokra instalacja odsiarczania spalin jest w stanie usunąć 90% rtęci Hg^{2+} . Średni stopień usunięcia rtęci przez elektrofiltr i mokrą instalację odsiarczania wynosił od 56 do 72%, a licząc dla samej instalacji od 48 do 58%.

W publikacji (Sloss 2002) Sloss podaje, że „zimny” elektrofiltr jest skuteczniejszy w usuwaniu rtęci aniżeli ten pracujący w wyższych temperaturach tzw. gorący. Filtry workowe mają lepszą skuteczność usuwania rtęci niż elektrofiltry, wynika to z dłuższego czasu pobytu spalin w filtrze, a co za tym idzie dłuższego czasu kontaktu spaliny – popiół lotny. Niektóre dane cytowane przez Sloss pokazują, że skuteczność odpylaczy w usuwaniu rtęci zależy będzie także od rodzaju spalanego węgla, np. w przypadku filtrów workowych przy spalaniu węgla bitumicznych lub subbitumicznych skuteczność usuwania rtęci wynosiła 70–84%, ale podczas spalania węgla brunatnego wynosiła 0%. Z drugiej strony część danych pokazuje, że korelacja pomiędzy rodzajem węgla a skutecznością usuwania rtęci jest bardzo słaba, gdyż dla węgla subbitumicznych i zimnego elektrofiltra skuteczność wynosiła 9%, a dla węgla brunatnego tylko 2%, wyższa skuteczność była podczas spalania węgla bitumicznych – 35%. W swojej publikacji Sloss przedstawia również zebrane dane na temat skuteczności usuwania rtęci dla różnej konfiguracji urządzeń do oczyszczania spalin i dla rodzaju spalanego węgla (tab. 2). Z tabeli tej wynika, że najlepszą konfiguracją jest filtr workowy 82% lub filtr workowy połączony z mokrą metodą odsiarczania spalin 73%.

W swojej pracy Wu z zespołem (Wu i in. 2010) opisuje stopień usunięcia rtęci na czterech badanych kotłach. Potwierdza on pozytywny wpływ SCR na stopień usuwania rtęci poprzez zwiększenie udziału rtęci utlenionej Hg^{2+} , w stosunku do Hg^0 . Średnio SCR zwiększył udział utlenionej rtęci o około 20%. Również mokra instalacja odsiarczania spalin przyczyniła się do zmniejszenia emisji rtęci, szczególnie gdy współpracowała z SCR, spowodowało to wzrost stopnia usunięcia rtęci z około 30% do około 80%. Wu z zespołem potwierdza również fakt zwiększenia udziału rtęci Hg^0 w strumieniu spalin opuszczających komin w stosunku do ilości Hg^0 na wejściu do skrubera mokrej instalacji odsiarczania spalin. Jest to najprawdopodobniej spowodowane reakcją Hg^{2+} z jonem HSO_3^- , w wyniku czego powstaje Hg^0 , lub też redukcją Hg^{2+} przez jony metali takich jak: Cr^{3+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , co również prowadzi do powstania rtęci Hg^0 .

Według Pudasainee i jego zespołu (Pudasainee i in. 2009), którzy badali emisję rtęci w elektrowniach w Korei Południowej najlepszą konfiguracją, jeśli chodzi o obniżenie emisji

TABELA 2. Stopień usunięcia rtęci dla poszczególnych konfiguracji urządzeń do oczyszczania spalin w zależności od rodzaju spalane go węgla (Sloss 2002)

TABLE 2. The degree of mercury removal for each configuration of air pollution control devices depending to the type of combustion coal (Sloss 2002)

Konfiguracja urządzeń	Średnia ilość usuniętej rtęci [%]			
	węgiel bitumiczny	węgiel subbitumiczny	węgiel brunatny	dla wszystkich węgla
Zimny elektrofiltr	56	12	47	42
Gorący elektrofiltr	27	9	–	20
Filtr workowy	85	75	58	82
Mokry odpylacz	–	–	–	26
Mokra metoda odsiarczania spalin + zimny elektrofiltr	51	27	48	45
Mokra metoda odsiarczania spalin + gorący elektrofiltr	–	35	–	35
Mokra metoda odsiarczania spalin + filtr workowy	–	–	73	73
Mokra metoda odsiarczania spalin + mokry odpylacz	12	18	–	16
Sucha metoda odsiarczania spalin + elektrofiltr	–	53	–	53
Sucha metoda odsiarczania spalin + filtr workowy	83	22	25	53

rtęci było połączenie SCR z zimnym elektrofiltrem i z mokrą instalacją odsiarczania spalin. Skuteczność usuwania rtęci dla takiej konfiguracji urządzeń to 69%. Zimny elektrofiltr w połączeniu z mokrą instalacją odsiarczania spalin zapewniały obniżenie emisji rtęci o 59%, natomiast sam zimny elektrofiltr pozwalał na obniżenie emisji o 51%. Ten sam autor w swojej późniejszej pracy (Pudasainee i in. 2012) podkreśla znaczenie utleniania rtęci w SCR na ogólny stopień usunięcia rtęci. Wpływ na ilość utlenionej rtęci ma koncentracja HCl w strumieniu spalin, im wyższa tym większa zawartość w nim rtęci Hg^{2+} . Poza tym wpływ ma także prędkość przepływu spalin przez SCR (im mniejsza tym więcej rtęci Hg^{2+}), oraz stężenie NO_x -ów w strumieniu spalin (także im większa tym większy udział Hg^{2+}).

Pavlish i współpracownicy w swojej pracy (Pavlish i in. 2010) opisują stopień usuwania rtęci w kotłach fluidalnych (CFB); z uwagi na wysoki stopień wymiany ciepła i masy wewnątrz kotła oraz stosunkowo niską temperaturę (800–900°C) stopień usunięcia rtęci jest bardzo wysoki i wynosił od 44 (dla kotłów wyposażonych w elektrofiltry) do 99% (dla kotłów wyposażonych w filtry workowe).

Także Lei i zespołem (Lei i in. 2007) potwierdzają w swoim artykule bardzo wysoką skuteczność usuwania rtęci w kotłach CFB, w badaniach przeprowadzonych przez nich na

TABELA 3. Porównanie średniej skuteczności usuwania rtęci dla różnych konfiguracji urządzeń do oczyszczania spalin i węgla prezentowanych w różnych publikacjach

TABLE 3. Compare of average mercury removal efficiency for different air pollution control devices and coals presented in various publications

Źródło	Skuteczność usuwania rtęci [%]			
	EF	Mokra IOS	Sucha IOS	FF
Sloss 1995	5–60%	5–95%	6–96%	–
Sloss i Smith 2000	<5%	85–95%	–	–
Sloss 2002	zimny EF: 9% (węgiel subbitumiczny); 2% (węgiel brunatny); 35% (węgiel bitumiczny); Gorący EF: 9% (węgiel subbitumiczny); 27% (węgiel bitumiczny)	+ zimny EF: 12% (węgiel subbitumiczny); 47% (węgiel brunatny); 56% (węgiel bitumiczny) + gorący EF 35% + FF 73%	+EF 53% +FF: 22 (węgiel subbitumiczny); 25% (węgiel brunatny); 83% (węgiel bitumiczny)	75% (węgiel subbitumiczny); 58% (węgiel brunatny); 85% (węgiel bitumiczny)
Lei i in. 2007	10% kotły CFB ~100%	–	–	kotły pyłowe 87%
Hławiczka i Fudala 2008	zimny EF 36%	+zimny EF (węgiel kamienny) 75% +zimny EF (węgiel brunatny) 44%	–	90% + mokra IOS – 98%
Pudasainee 2009	51%	+SCR + zimny EF – 69% +zimny EF 59%	–	–
Wu i in. 2010	–	+SCR 30–80%	–	–
Pavlish i in. 2010	kotły CFB 44%	–	–	kotły CFB 99%
Gray 2013	zimny EF: 0% (węgiel brunatny); 3% (węgiel subbitumiczny); 36% (węgiel bitumiczny) gorący EF: 6% (węgiel subbitumiczny); 9% (węgiel bitumiczny)	+zimny EF: 29% (węgiel subbitumiczny); 44% (węgiel brunatny); 75% (węgiel bitumiczny) +gorący EF: 29% (węgiel subbitumiczny); 49% (węgiel bitumiczny)	+ zimny EF 35% +FF: 24% (węgiel subbitumiczny); 98% (węgiel bitumiczny) +FF+SCR 98%	72% (węgiel subbitumiczny); 90% (węgiel bitumiczny) +mokra IOS 98%

EF – elektrofiltr, FF – filtry workowe; CFB – kotły fluidalne; SCR – selektywna redukcja katalityczna

chińskich kotłach. Skuteczność usuwania rtęci na tego typu kotle wynosił blisko 100%, co prawdopodobnie spowodowane było wysoką zawartością chloru w paliwie (875 ppm), oraz wysoką zawartością niespalonego węgla w popiele lotnym (10,7%). Badania przeprowadzone przez tego autora na chińskich kotłach pyłowych potwierdzają wcześniejsze ustalenia. Ilość utlenionej rtęci po przejściu spalin przez urządzenia odpylające wynosiła od 10 (elektrofiltry) do 87% (filtry workowe). Zespół Lei'a podkreśla ważną rolę zawartości chloru w utlenianiu rtęci – wzrost zawartości chloru w paliwie z 150 ppm do 350 ppm spowodował podwyższenie udziałów Hg^{2+} z 10 do 60%.

Również dla polskiej energetyki można znaleźć dane na temat usuwania rtęci przez urządzenia do oczyszczania spalin; dane takie przytacza Hławiczka i Fudała (Hławiczka i Fudała 2008). Przy spalaniu węgla bitumicznego zimny elektrofiltr ma możliwość usunięcia około 36% rtęci, w przypadku filtrów workowych jest to 90%. Jeśli do tych urządzeń odpylających dołożymy instalację odsiarczania spalin, to skuteczność usuwania rtęci rośnie odpowiednio do 75 i 98%. W przypadku spalania węgla brunatnego skuteczność usuwania rtęci jest mniejsza i wynosi dla zimnego elektrofiltru z instalacją odsiarczania spalin 44%.

W tabeli 3 przedstawiono średnie skuteczności usuwania rtęci dla różnych konfiguracji urządzeń do oczyszczania spalin prezentowane w publikacjach cytowanych w artykule.

Podsumowanie

Główne wnioski wysunięte z usuwania rtęci w urządzeniach do oczyszczania spalin można zebrać w następujące punkty:

1. Rtęć usuwana jest w filtrach workowych (80–90%) skuteczniej niż w elektrofiltrze (3–60%), niezależnie od rodzaju spalanego węgla.
2. Selektywna redukcja katalityczna pozwala na zwiększenie udziału rtęci utlenionej Hg^{2+} w spalinach nawet o 20%.
3. Instalacje odsiarczania spalin w połączeniu z filtrem workowym cechują się bardzo wysoką skutecznością usuwania rtęci ze spalin, pozwalając na ograniczenie emisji nawet o 90%.
4. Średnie skuteczności usuwania rtęci dla węgla bitumicznego są wyższe niż dla węgla subbitumicznych, czy dla węgla brunatnych.
5. Kotły o takiej samej konfiguracji urządzeń do oczyszczania spalin mogą mieć różny stopień usunięcia rtęci z powodu spalania różnego paliwa. Kotły różnej mocy spalające podobny węgiel i wyposażone w takie same urządzenia do oczyszczania spalin mają podobny stopień redukcji emisji rtęci.
6. Rodzaj i skład chemiczny spalanego węgla ma większy wpływ na stopień ograniczenia emisji rtęci w elektrowniach aniżeli moc kotła, czy zastosowana konfiguracja urządzeń do oczyszczania spalin.

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

Literatura

- [1] AMAP/UNEP 2013. Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2013. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway/UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland.
- [2] BOJARSKA, K. 2006. *Concentration of mercury in Polish hard coal*. MEC-3, Katowice.
- [3] GRAY, L. 2013. *Review of Control Technologies for Mercury Emissions from Coal-Fired Power Plants*. MANE 696H01 – Air and Water Pollution Prevention and Control, Rensselaer Hartford.
- [4] GRUDZIŃSKI, Z. 2013. *Fakty: Węgiel – Energetyka w Polsce*. Kraków: IGSMiE PAN.
- [5] HŁAWICZKA, S. 2008. *Rtęć w środowisku atmosferycznym*. Zabrze: Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk.
- [6] HŁAWICZKA, S. i FUDAŁA, J. 2008. Assessment of atmospheric mercury emission reduction measures relevant for application in Poland. *Environmental Engineering Science* vol. 25, nr 2.
- [7] HOWER i in. 2010 – HOWER, J.C., SENIOR, C.L., SUUBERG, E.M., HURT, R.H., WILCOX, J.L. i OLSON, E.S., 2010 – Mercury capture by native fly ash carbons in coal-fired power plants. *Progress in Energy and Combustion Science* 36, s. 510–529.
- [8] LEI i in. 2007 – LEI, C., YUFENG, D., YUQUN, Z., LIGUO, Y., LIANG, Z., XIANGHUA, Y., QIANG, Y., YIMAN, J. i XUCHANG, X., 2007 – Mercury transformation across particulate control devices in six power plants of China: The co-effect of chlorine and ash composition. *Fuel* 86, s. 603–610.
- [9] LORENZ, U. 2011. Prognozy dla rynków węgla energetycznego na świecie. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 11, z. 2.
- [10] PAVLISH i in. 2010 – PAVLISH, J.H., HAMRE, L. i ZHUANG, Y. 2010. Mercury control technologies for coal combustion and gasification systems. *Fuel* 89, s. 838–847.
- [11] PAWLIK, M. i STRZELCZYK, F. 2012. *Elektrownie*. Warszawa: Wydawnictwo WNT.
- [12] *Polityka Energetyczna Polski do roku 2030, 2009*. Warszawa: Ministerstwo Gospodarki.
- [13] PUDASAINEE i in. 2012 – PUDASAINEE, D., KIM, J.-H., YOON, Y.-S. i SEO, Y.-C. 2012. Oxidation, reemission and mass distribution of mercury in bituminous coal-fired power plants with SCR. CS-ESP and wet FGD, *Fuel* 93, s. 312–318.
- [14] PUDASAINEE i in. 2009 – PUDASAINEE, D., KIM, J.-H. i SEO, Y.-C. 2009. Mercury emission trend influenced by stringent air pollutants regulation for coal-fired power plants in Korea. *Atmospheric Environment* 43, s. 6254–6259.
- [15] SENIOR i in. 2000 – SENIOR, C.L., SAROFIM, A.F., ZENG, T., HELBLE, J.J. i MAMANI-PACO, R., 2000. Gas – phase transformation of mercury in coal – fired Power plants. *Fuel Processing Technology* 63, s. 197–213.
- [16] SHAH i in. 2008 – SHAH, P., STREZOV, V., PRINCE, K. i NELSON, P.F., 2008. Speciation of As, Cr, Se and Hg under coal fired power station conditions. *Fuel* 87, s. 1859–1869.
- [17] SLOSS, L. 1995. Mercury emissions and effects-the role of coal. IEAPER 19, 1995.
- [18] SLOSS, L. 2008. *Economics of mercury control*. CCC/134.
- [19] SLOSS, L. i SMITH, L.M. 2000. *Trace element emissions*. CCC/34.
- [20] TOOLE-O’NEIL i in. 1999 – TOOLE-O’NEIL, B., TEWALT, S.J., FINKELMAN, R.B. i AKERS, D.J. 1999. Mercury concentration in coal-unraveling the puzzle. *Fuel* 78, s. 47–54.
- [21] UNEP 2013. Mercury: Acting Now! UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland.
- [22] WICHLIŃSKI i in. 2013 – WICHLIŃSKI, M., KOBYLECKI, 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.

- [23] WOJNAR, K. i WISZ, J. 2006. Rtęć w polskiej energetyce. *Energetyka* 4/06.
- [24] World... 2012. World Energy Outlook 2012, OECD/IEA.
- [25] WU i in. 2010 – WU, C., CAO, Y., DONG, Z., CHENG, C., LI, H. i PAN, W. 2010. Mercury speciation and removal across full-scale wet FGD systems at coal-fired power plants. *Journal of Coal Science & Engineering* Vol. 16, No. 1, s. 82–87.
- [26] ZARZYCKI i in. 2013 – ZARZYCKI, R., KRATOFIL, M., PAWŁOWSKI, D., ŚCISŁOWSKA, M., KOBYLECKI, R. i BIS, Z. 2013. Analiza spalania pyłu węglowego w przedpalenisku cyklonowym. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 16, z. 3.

Michał WICHLIŃSKI, Rafał KOBYLECKI, Zbigniew BIS

The possibility of mercury removal from exhaust gas in air pollution control devices

Abstract

This paper presents an analysis of the possibility of removing mercury from exhaust gases by standard air pollution control devices. This includes the removal of mercury in electrostatic and fabric filters during particle extraction from exhaust gases, and also during the removal of nitrogen oxides in the process of selective catalytic reduction (SCR) and non-catalytic selective reduction (SNCR) of nitrogen oxides. Also presented is the possibility of removing mercury in flue gas desulfurization processes such as the wet and dry flue gas desulfurization methods. Particle removal processes make it possible to reduce mercury emissions from 5% to as much as 60% – mainly mercury which is bound to the particles of fly ash $Hg_{(p)}$. More effectively demonstrated here is the efficiency of fabric filters which can collect up to 90% of the mercury. Fuel gas desulfurization combined with an electrostatic precipitator can reduce mercury emissions by 50–75%. The positive effect on the reduction of Hg also applies to the installation of NO_x reduction SCR, which allows an increase in the proportion of oxidized mercury in the flue gas Hg^{2+} of up to 20%. Further, an important role is played by the type of coal which is combusted in a boiler; a greater degree of mercury removal is recorded during the combustion of bituminous coals than subbituminous coal or lignite.

KEY WORDS: mercury, air pollution control device, FGD, ESP