

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

## Niskotemperaturowa obróbka termiczna węgla wzbogaconych i niewzbogaconych w celu obniżenia zawartości rtęci

**STRESZCZENIE.** W pracy przedstawiono wyniki badań niskotemperaturowej obróbki termicznej polskich węgla. Do badań wykorzystano miał niewzbogacony z kopalni Piast oraz miał wzbogacony również pochodzący z kopalni Piast. Próbkę poddano niskotemperaturowej obróbce termicznej w stanowisku kolumny fluidalnej, w temperaturach od 200 do 400°C. Jako czynnika fluidyzującego wykorzystano powietrze oraz mieszaninę 16% dwutlenku węgla i 80% azotu. Badania przeprowadzono dla wydzielonych frakcji węgla o uziarnieniu od 1000 do 500  $\mu\text{m}$ , oraz od 2000 do 1000  $\mu\text{m}$ . Oprócz badań zawartości rtęci w węglach oraz ilości rtęci uwolnionej podczas obróbki niskotemperaturowej, jak również jej pozostałości w węglu poddanych obróbce, przeanalizowano również zmianę zawartości części lotnych w próbkach przed i po obróbce termicznej. Maksymalna ilość uwolnionej rtęci wynosiła ponad 68% (frakcja 2000–1000  $\mu\text{m}$ , atmosfera  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ) dla próbki miału wzbogaconego, dla próbki miału niewzbogaconego wartość ta wynosiła ponad 42% (frakcja 2000–1000  $\mu\text{m}$ , atmosfera  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ). Maksymalna względna ilość utraconych części lotnych wynosiła około 24% zarówno dla próbki miału wzbogaconego, jak i miału niewzbogaconego (frakcja 1000–500  $\mu\text{m}$ , atmosfera  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ).

**SŁOWA KLUCZOWE:** rtęć, niskotemperaturowa obróbka termiczna, węgiel wzbogacony i niewzbogacony

---

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

## Wprowadzenie

Jednym z największych wyzwań współczesnej energetyki konwencjonalnej jest ograniczenie emisji zanieczyszczeń do atmosfery. Duża ilość emitowanych do atmosfery zanieczyszczeń z konwencjonalnych elektrowni węglowych jest jednym z głównych powodów dla których Unia Europejska stopniowo planuje zastąpienie wytwarzania energii elektrycznej z węgla inną technologią. W latach 2008–2013 popyt na energię elektryczną w UE spadł o 3,3%, przy wzroście udziału OZE w miksie energetycznym do 16% i jednoczesnym spadku udziału węgla w tym miksie o 3,3% (Polska... 2015). Większość europejskich koncernów energetycznych rezygnuje z inwestycji w elektrownie węglowe na rzecz OZE. W Polsce sytuacja wygląda zupełnie inaczej: obecnie trwa budowa kilku dużych bloków węglowych (m. in. Koźienice, Opole, Jaworzno), o łącznej mocy około 5800 MW, co jest spowodowane głównie szybką koniecznością zastąpienia wyeksploatowanych bloków energetycznych z lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych. Raport Polskich Sieci Elektroenergetycznych (PSE) przewiduje, że trwające obecnie budowy pozwolą zaledwie na utrzymanie rezerwy mocy w latach 2019–2021 na wymaganym poziomie. Uwzględniając wzrost zapotrzebowania na energię elektryczną, konieczne jest wybudowanie kolejnych bloków o mocy 2–2,5 MW (Plan rozwoju... 2015). Tę lukę w systemie mogłaby chociaż częściowo załatać elektrownia atomowa, ale termin rozpoczęcia jej budowy jest nieznany. Pierwotny termin oddania elektrowni do użytku to 2019 rok, ale według jednego z harmonogramów opublikowanych przez Greenpeace elektrownia ta miałaby rozpocząć pracę dopiero w 2031 roku (Jaki jest... 2015). Częściowo potwierdza to raport PSE (Plan rozwoju 2015), w którym wspomina się o elektrowni atomowej o mocy 700–1650 MW w roku 2029. Węgiel kamienny i brunatny odpowiadają za produkcję prawie 90% polskiej energii elektrycznej. W energetyce zawodowej w roku 2013 zużyto prawie 40 mln Mg węgla kamiennego (produkcja 84,6 TWh) i ponad 65 mln Mg węgla brunatnego (produkcja 60 mln TWh) (Kaliski i in. 2014). Udział zużycia węgla kamiennego w polskiej energetyce spada, o blisko 7 mln Mg w latach 2007–2012. 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). Wszystkie przytoczone fakty wskazują, że w Polsce przez najbliższe lata, pomimo odmiennej polityki UE, podstawowym surowcem do produkcji energii elektrycznej pozostanie węgiel. Oprócz ograniczenia emisji dwutlenku siarki, tlenków azotu, oraz dwutlenku węgla, w bliskiej przyszłości elektrownie będą musiały zmierzyć się z problemem emisji rtęci podczas spalania paliw stałych. Antropogeniczna emisja rtęci w Polsce wynosi około 10 Mg/rok, z czego ponad połowa jest spowodowana spalaniem paliw stałych w elektrowniach. Średnia zawartość rtęci w polskich węglach kamiennych wykorzystywanych energetycznie wynosi od około 85 ng/g, do około 140 ng/g co potwierdzają liczne publikacje (Wojnar i Wisz 2006; Bojarska 2006; Wichliński i in. 2013; Bojakowska i Sokołowska 2001; Okońska i in. 2012; Lorenz i Grudziński 2007; Olkuski 2007; Lorenz i Grudziński 2007).

Metody ograniczenia emisji rtęci można podzielić na dwie główne grupy, metody *precombustion*, polegające na usuwaniu rtęci z paliwa przed procesem spalania. Może odbywać się to np. poprzez selektywną eksploatację górniczą, wzbogacanie węgla lub obróbkę termiczną. Druga grupa metod, to metody *postcombustion*, polegające na usuwaniu rtęci ze spalin po procesie spa-

lania (Wichliński i in. 2012). Wśród metod *precombustion* najczęściej stosowana jest obróbka termiczna, która polega poddaniu węgla działaniu temperatury na tyle wysokiej, aby uwolnić rtęć zawartą w nim, ale jednocześnie na tyle niskiej, aby nie spowodować jego degradacji jako paliwa.

Jedną z metod obróbki termicznej jest piroliza, tzw. *mild pyrolysis*. Podczas tego procesu rtęć jest usuwana w podwyższonej temperaturze bez dostępu powietrza, pod ciśnieniem bliskim atmosferycznemu. Węgiel ulegając częściowej dekompozycji w temperaturach poniżej 600°C, tworzy gazowe, stałe i ciekłe produkty. W niższych temperaturach, od 200 do 400°C, prowadzony jest proces niskotemperaturowej obróbki termicznej (NOT), rozwijany w Katedrze Inżynierii Energii Politechniki Częstochowskiej. Skuteczność tej metody zależy przede wszystkim od temperatury rozpadu związków rtęci zawartych w węglu. Większość związków rtęci, jak również rtęć metaliczna Hg<sup>0</sup>, ulegają dekompozycji i odparowaniu w temperaturach poniżej 400°C – pozwala to na usunięcie znacznych ilości rtęci. W zakresie temperatur wykorzystywanych w badaniach (170–410°C) możliwe jest usunięcie znacznej ilości rtęci (ponad 95%), przy niewielkiej utracie ciepła (poniżej 5%). Proces ten może być prowadzony w różnych atmosferach, zarówno dla węgla kamiennych, jak i brunatnych (Wichliński i in. 2011, 2014). Podobne wyniki uzyskane zostały przez inne zespoły badawcze. Dziok i inni (Dziok i in. 2014) w swoich badaniach uzyskali ponad 80-procentową skuteczność usuwania rtęci zawartej w węglu, w temperaturze 330°C. Również Chmielniak (Chmielniak 2011) prowadząc badania uzyskał w przypadku węgla kamiennego 60-procentową skuteczność usunięcia rtęci, a w przypadku węgla brunatnego 90%, w temperaturze 300°C. Także badania prowadzone przez Western Research Institute (WRI) pokazują, że możliwe jest usunięcie ponad 60% rtęci z węgla kamiennych (Guffey i Bland 2004).

## 1. Metodyka badań

W badaniach wykorzystano dwa węgle z kopalni Piast, miał wzbogacony i niewzbogacony. Do badań wykorzystano dwie wydzielone frakcje węgla 2000–1000 μm i 1000–500 μm. Badania przeprowadzono na stanowisku kolumny fluidalnej, które to dokładnie opisano w publikacji (Wichliński i in. 2014). Czynnikiem fluidyzacyjnym było powietrze oraz spaliny syntetyczne będące mieszaniną dwutlenku powietrza (16%) i azotu (reszta do 100%). Badania przeprowadzono w zakresie temperatur 200–400°C. Pomiar rtęci w gazach został przeprowadzany przy użyciu spektrometru Lumex RA-915+, do pomiaru zawartości rtęci w ciałach stałych spektrometr wyposażono w przystawkę pirolityczną RP-91C.

Stopień uwolnienia rtęci z próbki węgla obliczono poprzez całkowanie pola powierzchni pod krzywą chwilowego stężenia par rtęci. Obliczone pole powierzchni podstawiano do wzoru (1), z którego obliczano ilość rtęci uwolnioną podczas nagrzewania węgla w poszczególnych temperaturach. Następnie pozostałą próbkę węgla poddawano spaleni w przystawce pirolitycznej. Sumę ilości rtęci uwolnionej podczas nagrzewania w warstwie fluidalnej, w danej temperaturze oraz podczas spalania w przystawce pirolitycznej traktowano jako całkowitą zawartość rtęci w badanej próbce węgla. Stopień uwolnienia obliczano jako wartość ilorazu masy rtęci uwolnionej w danej temperaturze do całkowitej masy rtęci zawartej w próbce, określonej w wyżej opisany sposób.

$$S_{Hg} = \frac{144 Fp_{Hg} \dot{V}_g}{m_{pr}} \quad (1)$$

gdzie:

- $S_{Hg}$  – zawartość rtęci w próbce [ng/g],
- $Fp_{Hg}$  – pole powierzchni pików rtęci [(ng/m<sup>3</sup><sub>n</sub>)\*s],
- 144 – stały współczynnik uwzględniający wykorzystanie małej kuwety pomiarowej stosowanej do wysokich stężeń par rtęci,
- $m_{pr}$  – masa próbki [g],
- $\dot{V}_g$  – strumień przepływu czynnika fluidyzującego [m<sup>3</sup><sub>n</sub>/s].

Ustalenie reprezentatywnej wartości stopnia uwolnienia rtęci z węgla wymaga uwzględnienia wielu zmiennych. Dlatego konieczne było ustalenie minimalnej liczności próby przy oznaczaniu stopnia uwolnienia rtęci podczas nagrzewania w warstwie fluidalnej. W tym przypadku także posłużono się metodyką opisaną wyżej. Wykorzystując wyrażenie (2), ustalono zależność odpowiedniego odchylenia standardowego średnich wartości stopni uwolnienia rtęci od liczby próbek z których dokonywano oznaczenia. Minimalna liczebność próby w tym przypadku winna wynosić 10 próbek przy błędzie pomiarowym wynoszącym około 15%.

$$S_x = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{s^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (2)$$

gdzie:

- $x_i$  – średnia z n próbek, (n = 3, 6, ..., 27, 30),
- $\bar{x}$  – średnia z 30 próbek,
- $n$  – liczba próbek.

Szczegółowo metodyka obliczania ilości usuniętej rtęci oraz sposób wykonania badań zostały opisane w publikacji (Wichliński i in. 2014).

## 2. Wyniki badań

W tabeli 1. przedstawiono analizę techniczną i elementarną badanych próbek miałów. Miał niewzbogacony ma dwukrotnie wyższą zawartość popiołu, oraz dużo niższą zawartość pierwiastka węgla. W przypadku miału wzbogaconego wyższe jest także ciepło spalania. W przypadku zawartości rtęci w miału wzbogaconym zawartość rtęci jest dwukrotnie wyższa niż w przypadku miału niewzbogaconego. Prawdopodobnie jest to spowodowane występowaniem rtęci w formie

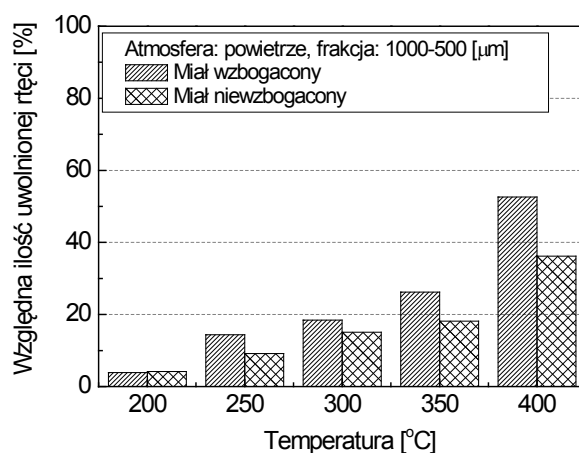
organicznej i/lub w wewnętrznej substancji mineralnej węgla, która nie jest usuwana podczas procesów wzbogacania węgla (Dziok i in. 2014).

TABELA 1. Analiza techniczna i elementarna próbek węgla

TABLE 1. Technical and elemental analysis of carbon samples

Próbka	Wilgoć całkowita	Wilgoć higroskopijna	Części lotne	Popiół	Fixed carbon	Zawartość pierwiastka C	Zawartość wodoru	Zawartość azotu	Zawartość siarki	Ciepło spalania	Zawartość rtęci
	$W_T$	$W_H$	VM <sup>a</sup>	A <sup>a</sup> <sub>815</sub>	FC <sup>a</sup>	C <sup>d</sup>	H <sup>d</sup>	N <sup>d</sup>	S <sup>d</sup>	W <sub>g</sub> <sup>a</sup>	Hg <sup>a</sup>
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	kJ/kg	ng/g
Miał wzbogacony	10,57	7,44	28,99	12,50	51,06	70,69	4,59	1,09	1,20	27700	141,4
Miał niewzbogacony	11,68	7,22	24,22	26,43	42,13	57,68	4,04	1,10	0,95	21500	76,2

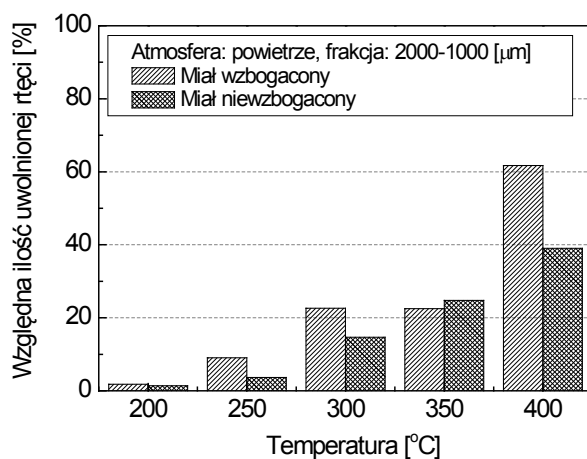
Badania uwalniania rtęci przeprowadzone dla frakcji 1000–500  $\mu\text{m}$ , gdzie czynnikiem fluidyzującym było powietrze podawane do stanowiska kolumny fluidalnej, pokazały, że rtęć zaczyna się uwalniać z badanych próbek miałów już w temperaturze 200°C. Ilość uwolnionej w tej temperaturze rtęci, poniżej 10%, była taka sama zarówno dla próbki miału wzbogaconego, jak i niewzbogaconego. W wyższych temperaturach można było zauważyć różnicę pomiędzy obydwiema próbkami węgla. W tych samych temperaturach ilość rtęci uwolnionej podczas obróbki termicznej miału wzbogaconego była wyższa, niż podczas obróbki miału niewzbogaconego. Maksymalna ilość uwolnionej rtęci wynosiła ponad 50% dla próbki miału wzbogaconego w temperaturze 400°C, dla próbki miału niewzbogaconego było to niecałe 40% (rys. 1).



Rys. 1. Względna ilość uwolnionej rtęci podczas procesu NOT prowadzonego w atmosferze powietrza dla frakcji 1000–500  $\mu\text{m}$

Fig. 1. The relative amount of mercury released during NOT conducted in an air atmosphere for fraction 1000–500  $\mu\text{m}$

Dla frakcji 2000–1000  $\mu\text{m}$  i atmosfery powietrza (rys. 2) maksymalna ilość uwolnionej rtęci była większa niż dla frakcji 1000–500  $\mu\text{m}$ . Maksymalna ilość uwolnionej rtęci, w temperaturze 400°C, wynosiła ponad 60% (dla frakcji 1000–500  $\mu\text{m}$  było to około 52%). W przypadku każdej z badanych temperatur ilość uwolnionej rtęci dla mialu wzbogaconego o frakcji ziaren 2000–1000  $\mu\text{m}$  była większa niż dla frakcji 1000–500  $\mu\text{m}$ . W przypadku mialu niewzbogaconego ilość uwolnionej rtęci również wzrosła, ale były to niewielkie ilości. Dla temperatur 200 i 250°C ilość rtęci uwolnionej z próbki mialu niewzbogaconego była większa, niż dla próbki mialu wzbogaconego.



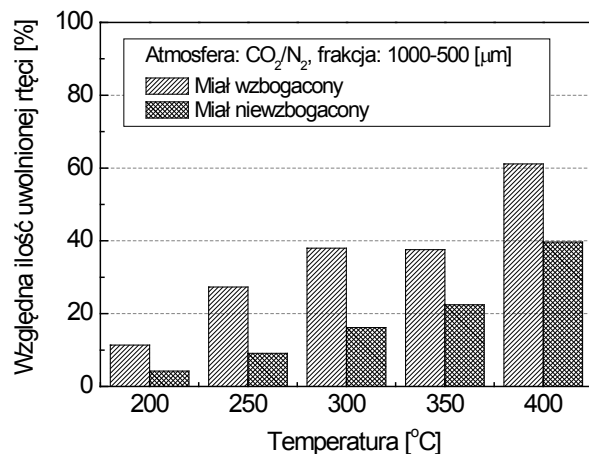
Rys. 2. Względna ilość uwolnionej rtęci podczas procesu NOT prowadzonego w atmosferze powietrza, dla frakcji 2000–1000  $\mu\text{m}$

Fig. 2. The relative amount of mercury released during NOT conducted in an air atmosphere for fraction 2000–1000  $\mu\text{m}$

Próbki mialów o wydzielonej frakcji 1000–500  $\mu\text{m}$  poddano badaniu w atmosferze mającej symulować sztuczne spalin, tj. atmosfery składającej się z 16%  $\text{CO}_2$  i 78%  $\text{N}_2$ . Ilość uwolnionej rtęci w tej atmosferze była większa niż w przypadku powietrza, zarówno dla mialu wzbogaconego, jak i w mniejszym stopniu dla mialu niewzbogaconego. Maksymalna ilość uwolnionej rtęci wynosiła ponad 60% dla temperatury 400°C i próbki mialu wzbogaconego. We wszystkich badanych temperaturach ilość uwolnionej rtęci z próbki mialu wzbogaconego była większa niż w przypadku mialu niewzbogaconego (rys. 3).

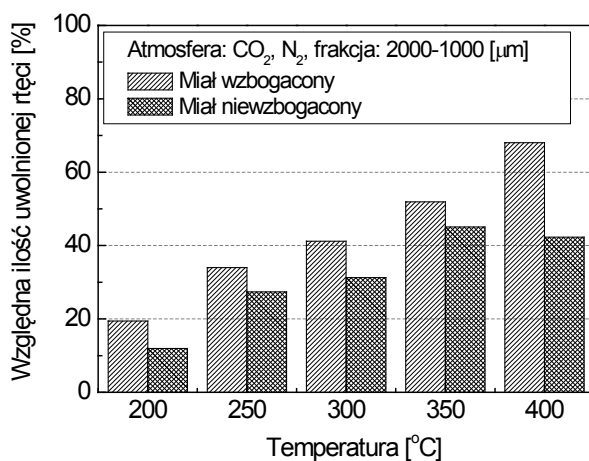
Względną ilość uwolnionej rtęci z próbek mialów badanych w atmosferze  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  dla frakcji 2000–1000  $\mu\text{m}$ , pokazano na rysunku 4. W tej atmosferze i dla tej frakcji osiągnięto największą ilość uwolnionej rtęci, w temperaturze 400°C było to ponad 68%, dla próbki mialu wzbogaconego. Również w niższych temperaturach ilość uwolnionej rtęci, zarówno w przypadku mialu wzbogaconego, jak i niewzbogaconego, była wyższa niż dla pozostałych badanych wariantów. Już w temperaturze 200°C uwolniono z mialu wzbogaconego około 20% rtęci (w atmosferze powietrza około 3%).

Oprócz badań pokazujących ilość uwolnionej rtęci w temperaturach dla poszczególnych atmosfer, zbadano także utratę części lotnych w każdej badanej próbce węgla. Względną ilość uwolnionych części lotnych dla frakcji 1000–500  $\mu\text{m}$ , w atmosferze powietrza zaprezentowano



Rys. 3. Względna ilość uwolnionej rtęci podczas procesu NOT prowadzonego w atmosferze 16% CO<sub>2</sub> i 84% N<sub>2</sub> dla frakcji 1000–500 μm

Fig. 3. The relative amount of mercury released during NOT conducted in an 16% CO<sub>2</sub> and 84% N<sub>2</sub> atmosphere for fraction 1000–500 μm

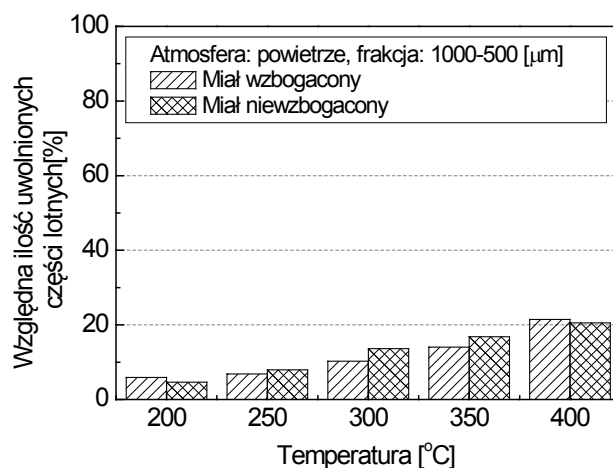


Rys. 4. Względna ilość uwolnionej rtęci podczas procesu NOT prowadzonego w atmosferze 16% CO<sub>2</sub> i 84% N<sub>2</sub> dla frakcji 2000–1000 μm

Fig. 4. The relative amount of mercury released during NOT conducted in an 16% CO<sub>2</sub> and 84% N<sub>2</sub> atmosphere for fraction 2000–1000 μm

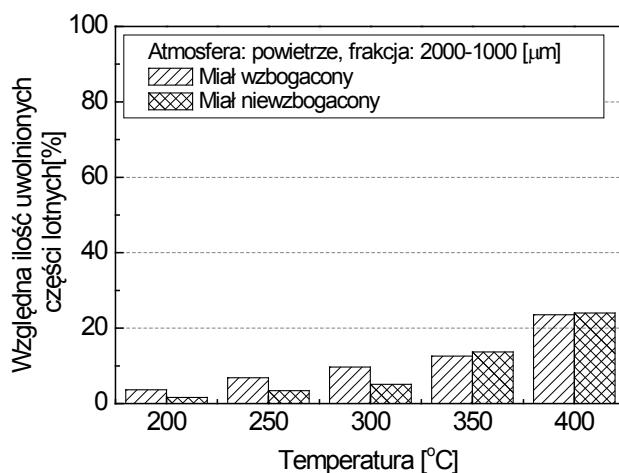
na rysunku 5. Największa względna ilość utraconych części lotnych wystąpiła podczas obróbki termicznej w temperaturze 400°C, było to około 20%, niezależnie od rodzaju badanej próbki miału węglowego. Zmniejszenie zawartości części lotnych dla obu badanych próbek miałów było bardzo podobne we wszystkich badanych temperaturach.

Na rysunku 6. przedstawiono ubytek części lotnych próbek miałów badanych w atmosferze powietrza, dla frakcji 2000–1000 μm. Ilość utraconych części lotnych jest podobna jak w przy-



Rys. 5. Względna ilość uwolnionych części lotnych podczas procesu NOT prowadzonego w atmosferze powietrza dla frakcji 1000–500 μm

Fig. 5. The relative amount of volatile matter released during NOT conducted in an air atmosphere for fraction 1000–500 μm



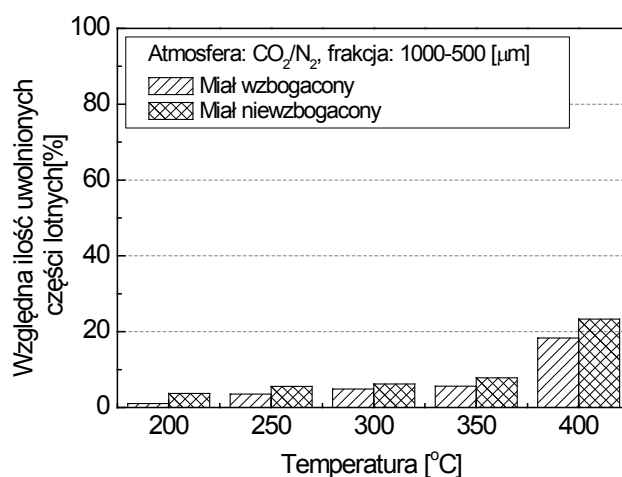
Rys. 6. Względna ilość uwolnionych części lotnych podczas procesu NOT prowadzonego w atmosferze powietrza dla frakcji 2000–1000 μm

Fig. 6. The relative amount of volatile matter released during NOT conducted in an air atmosphere for fraction 2000–1000 μm

padku frakcji 1000–500 μm. Maksymalna ilość utraconych części lotnych jest dla temperatury 400°C i wynosi dla obu próbek około 23%. W przypadku niższych temperatur 200 i 250°C można zaobserwować, że w przypadku próbki miału niewzbogaconego ilość utraconych części lotnych jest podobna do wartości obserwowanych dla frakcji 1000–500 μm, ale już w przypadku miału wzbogaconego strata ta jest wyraźnie mniejsza.



Na rysunku 7. przedstawiono ubytek części lotnych podczas procesu obróbki niskotemperaturowej miałów węglowych, w atmosferze CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, dla frakcji 1000–500 μm. Uzyskane wyniki wskazują, że ilość utraconych części lotnych, w atmosferze CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> uległa zmniejszeniu w porównaniu z badaniami przeprowadzonymi w atmosferze powietrza. Dla temperatury 300°C ilość utraconych części lotnych z miału wzbogaconego, w atmosferze powietrza wynosiła 13,6%, natomiast dla atmosfery CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> wynosiła tylko 5%. Maksymalna ilość utraconych części lotnych, w atmosferze CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, była zbliżona do wyników uzyskanych w atmosferze powietrza i wynosiła około 23%.

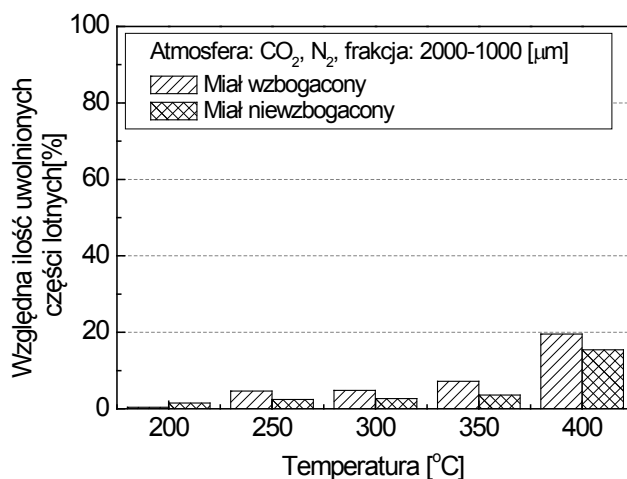


Rys. 7. Względna ilość uwolnionych części lotnych podczas procesu NOT prowadzonego w atmosferze 16% CO<sub>2</sub> i 84% N<sub>2</sub>, dla frakcji 1000–500 μm

Fig. 7. The relative amount of volatile matter released during NOT conducted in an 16% CO<sub>2</sub> and 84% N<sub>2</sub> atmosphere for fraction 1000–500 μm

Na rysunku 8. przedstawiono ilość utraconych części lotnych dla frakcji 2000–1000 μm w atmosferze CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Maksymalna ilość utraconych części lotnych była dla próbki miału niewzbogaconego w temperaturze 400°C i wynosiła około 20%, natomiast dla próbki miału wzbogaconego w tej samej temperaturze wynosiła ona tylko około 15%. Również w przypadku pozostałych temperatur ilość utraconych części lotnych jest mniejsza niż w przypadku frakcji 1000–500 μm i mniejsza niż dla frakcji 2000–1000 μm w atmosferze powietrza.

Gazy wytłewne pochodzące z niskotemperaturowej obróbki termicznej węgla mogą być ponownie wykorzystane. Gazy te zawierają będą pary rtęci, parę wodną, a także utracone części lotne, po ich schłodzeniu możliwe jest wykroplenie zawartej w nich pary wodnej, oraz oczyszczenie z par rtęci na przykład na absorberze. Po oczyszczeniu gazy takie mogą być ponownie zawrócone do komory paleniskowej celem dopalenia części lotnych utraconych w wyniku niskotemperaturowej obróbki termicznej. Taką koncepcję szczegółowo zaprezentowano w pracy (Zarzycki i Wichliński 2014).



Rys. 8. Względna ilość uwolnionych części lotnych podczas procesu NOT prowadzonego w atmosferze 16% CO<sub>2</sub> i 84% N<sub>2</sub>, dla frakcji 2000–1000 μm

Fig. 8. The relative amount of volatile matter released during NOT conducted in an 16% CO<sub>2</sub> and 84% N<sub>2</sub> atmosphere for fraction 2000–1000 μm

## Podsumowanie

Na podstawie przedstawionych wyżej danych można sformułować następujące wnioski:

1. Dla ziaren 1000–500 μm ilość uwolnionej rtęci jest większa w atmosferze CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> aniżeli w atmosferze powietrza. W temperaturze 400°C było to około 61% w atmosferze CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> i około 52% w powietrzu dla próbki miału wzbogaconego dla miału niewzbogaconego około 36% (powietrze) i około 40% (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>).
2. Dla ziaren 2000–1000 μm ilość uwolnionej rtęci jest większa w atmosferze CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> aniżeli w atmosferze powietrza, choć różnica ta jest mniejsza niż w przypadku frakcji 1000–500 μm. W temperaturze 400°C, było to około 68% w atmosferze CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> i około 62% w powietrzu dla próbki miału wzbogaconego i około 42% (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) do około 39% (powietrze) dla miału niewzbogaconego.
3. Dla większości badanych przypadków, w tej samej temperaturze i atmosferze, względna ilość uwolnionej rtęci była większa dla próbki miału wzbogaconego, aniżeli dla miału niewzbogaconego.
4. Względna ilość utraconych części lotnych w wyniku niskotemperaturowej obróbki węgla wynosiła maksymalnie w temperaturze 400°C około 24%, dla próbki miału niewzbogaconego w atmosferze CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> i frakcji 1000–500 μm, dla miału wzbogaconego było to około 23% również w atmosferze CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> i dla frakcji 1000–500 μm.

Artykuł powstał w ramach projektu Programu Badań Stosowanych: Opracowanie bazy danych zawartości rtęci w krajowych węglach, wytycznych technologicznych jej dalszej redukcji wraz ze zdefiniowaniem benchmarków dla krajowych wskaźników emisji rtęci – Baza Hg (PBS2/A2/14/2013).

## Literatura

- BOJAKOWSKA, I. i SOKOŁOWSKA, G. 2001. Rtęć w kopalinach 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.
- CHMIELNIAK, T. 2011. Reduction of mercury emissions to the atmosphere from coal combustion processes using low temperature pyrolysis – a concept of process implementation on a commercial scale. *Rynek Energii* 2 (93), s. 176–181.
- DZIOK i in. 2013 – DZIOK, T., STRUGAŁA, A. i ROZWADOWSKI, A. 2013. Badania zawartości rtęci w węglu – uwagi dotyczące sposobu prezentacji wyników. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 16, z. 3. Wyd. Instytutu GSMiE PAN, Kraków, s. 273–285.
- DZIOK i in. 2014 – DZIOK, T., STRUGAŁA, A., ROZWADOWSKI, A., GÓRECKI, J. i ZIOMBER, S. 2014. Zmiany zawartości rtęci w węglu kamiennym w procesie jego wzbogacania. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 17, z. 4, s. 277–288.
- DZIOK i in. 2014 – DZIOK, T., STRUGAŁA, A., ROZWADOWSKI, A. i OKOŃSKA, A. 2014. Wpływ wybranych parametrów procesu termicznej obróbki węgla kamiennego na skuteczność usuwania rtęci. *Przemysł Chemiczny* 93/12, s. 2034–2037.
- 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
- GUFFEY, F.D. i BLAND, A.E. 2004. Thermal pretreatment of low-ranked coal for control of mercury emissions. *Fuel Processing Technology* 85, s. 521–531.
- Jaki jest..., 2015, Jaki jest aktualny harmonogram budowy elektrowni atomowej w Polsce? [Online] Dostępne w: <http://www.wnp.pl/wiadomosci>, WNP.PL (ICH) [Dostęp: 24.07.2015].
- KALISKI i in. 2014 – KALISKI, M., SIKORA, A.P. i SZURLEJ, A. 2014. Węgiel kamienny w polityce energetycznej Polski. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 17, z. 3, s. 7–18.
- 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, s. 335–349.
- LORENZ, U. i GRUDZIŃSKI, Z. 2008. Mercury emission and its content in hard and brown coal. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 24, z. 3/1, Wydawnictwo Instytutu GSMiE PAN, s. 271–288.
- OKOŃSKA i in. 2012 – OKOŃSKA A., URUSKI Ł., GÓRECKI J. i GOŁAŚ, J. 2012. 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, Wydawnictwo Instytutu GSMiE PAN, s. 603–612.
- Plan rozwoju... 2015, Plan rozwoju w zakresie zaspokojenia obecnego i przyszłego zapotrzebowania na energię elektryczną na lata 2016–2025, Polskie Sieci Elektroenergetyczne, Konstancin-Jeziorna 2015,
- Polska... 2015, Polska zapóźniona pod względem OZE, [Online] Dostępne w: <http://www.wnp.pl/wiadomosci/252066.html>, PAP [Dostęp: 15.06.2015].
- 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.

- WICHLIŃSKI i in. 2011 – WICHLIŃSKI, M., KOBYLECKI, R. i BIS, Z. 2011. Emisja rtęci podczas termicznej obróbki paliw. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 14, z. 2, Wyd. Instytutu GSMiE PAN, Kraków, s. 191–202.
- WICHLIŃSKI i in. 2012 – WICHLIŃSKI, M., KOBYLECKI, R. i BIS, Z. 2012. Przegląd metod ograniczenia emisji rtęci w elektrowniach podczas spalania paliw stałych. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 15, z. 4, Wyd. Instytutu GSMiE PAN, Kraków, s. 151–160.
- WICHLIŃSKI i in. 2014 – WICHLIŃSKI, M., KOBYLECKI, R. i BIS, Z. 2014. The release of mercury from polish coals during thermal treatment of fuels in a fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technology* 119, s. 92–97.
- ZARZYCKI, R. i WICHLIŃSKI, M. 2014. Koncepcja procesu ograniczenia emisji rtęci ze spalania węgla w kotłach fluidalnych. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 17, z. 4, Wyd. Instytutu GSMiE PAN, Kraków, s. 303–315.

Michał WICHLIŃSKI, Rafał KOBYLECKI, Zbigniew BIS

## Low-temperature thermal treatment of enriched and unenriched coals

### Abstract

This paper presents the results of low-temperature thermal treatment of Polish coals. Used in this research was unenriched coal from the Piast mine, and enriched coal also from the Piast mine. The samples were subjected to low-temperature thermal treatment in the fluidized bed column at temperatures from 200 to 400°C. Air and a mixture of 16% carbon dioxide and 80% nitrogen was used as the fluidizing medium. The research was conducted for the separated fractions of coal with a particle size from 1000 to 500  $\mu\text{m}$ , and from 2000 to 1000  $\mu\text{m}$ . In addition to researching mercury content in the coals and the amount of mercury released during low temperature thermal treatment processing, as well as its remains in the carbon-treated, there was also an analysis of the change in volatile matter in the samples before and after thermal treatment. The maximum amount of mercury released was more than 68% (from the fraction 2000 to 1000  $\mu\text{m}$ , the atmosphere of  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ) for a sample of enriched coals, unenriched coals sample at this figure was over 42% (fraction 2000–1000  $\mu\text{m}$ , the atmosphere of  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ). Maximum relative amount of loss of volatile matter was about 24% for both samples, enriched and unenriched coal (fraction 1000–500  $\mu\text{m}$ , atmosphere of  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ).

KEYWORDS: mercury, low-temperature thermal treatment, coals enriched and unenriched