



Łukasz LELEK\*, Magdalena WDOWIN\*\*

### **Środowiskowe aspekty zastosowania modyfikowanego zeolitu typu X z popiołów lotnych do wychwytywania rtęci w perspektywie cyklu życia**

Streszczenie: W pracy przedstawiono analizę korzyści środowiskowych zastosowania zeolitu typu X (Ag-X) otrzymanego z ubocznych produktów spalania (UPS), takich jak popioły lotne, jako sorbent rtęci elementarnej ( $Hg^0$ ). Badany zeolit w celu zwiększenia jego zdolności wiązania rtęci poddany został modyfikacji jonami srebra. Jako materiał porównawczy wykorzystano komercyjnie stosowany w tym celu surowiec tj. węgiel aktywny. W artykule rozważono korzyści środowiskowe wynikające z zastosowania zeolitu Ag-X uwzględniając cykl życia produktu, wydajność sorbentu oraz możliwość jego regeneracji w porównaniu do węgla aktywnego (AC/Br). Z uwagi na laboratoryjną skalę przedstawionych badań przeprowadzono uproszczoną analizę LCA uwzględniającą oszacowane bilanse materiałowe i energetyczne procesów wytwarzania. Porównując proces produkcji materiałów zeolitowych oraz węgla aktywnych w ilości niezbędnej do wychwycenia z gazów odlotowych 375 g Hg analiza LCA wykazała, iż zeolity przyczyniają się do mniejszego potencjalnego wpływu na środowisko. Do wychwycenia tej samej ilości rtęci niezbędne jest 5 razy mniej sorbentu zeolitowego niż węgla aktywnych. Materiały zeolitowe dodatkowo można regenerować co wydłuża ich czas życia.

Słowa kluczowe: popiół lotny, zeolity, rtęć, LCA

### **Environmental aspects in a lifecycle perspective of the modified zeolite type X from fly ash used for mercury capture**

Abstract: The paper presents an analysis of the environmental benefits of the use of zeolite X (Ag-X) obtained from combustion wastes (fly ash) as a sorbent of elementary mercury ( $Hg^0$ ). In order to improve its efficiency with respect to the sorption of mercury, the analyzed zeolite was subjected to silver ion activation. The activated carbons

\* Mgr inż., Pracownia Badań Strategicznych, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków; e-mail: lelek@min-pan.krakow.pl

\*\* Dr hab. inż., prof. IGSMiE PAN, Pracownia Geotechnologii, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków; e-mail: wdowin@min-pan.krakow.pl

were used as a reference material because they are commercially used for mercury sorption. In the paper the environmental benefits of Ag-zeolite X in the life cycle perspective were assessed including the capacity sorbent and the possibility of regeneration compared to the activated carbon (AC/Br). Due to the laboratory scale, simplified LCA were used in the studies, taking the estimated material and energy balances into account. Comparing the production process of zeolite and activated carbon in an amount necessary to capture of 375 g Hg from flue gases, the analysis showed that the zeolites contribute to lower the potential impact on the environment. To capture the same amount of mercury, it is necessary to have five times less of the zeolite sorbent than in the case of activated carbon. Zeolite materials also can be regenerated which extends their life time.

Keywords: fly ash, zeolites, mercury, LCA

## Wprowadzenie

Antropogeniczne źródła emisji rtęci stanowią poważny problem dla środowiska z uwagi na wysoką toksyczność tego pierwiastka. Jednym z głównych źródeł emisji rtęci stanowią zakłady energetyczne, w których produkcja energii bazuje na węglu (Pacyna i in. 2008). Ilość Hg w węglach jest na poziomie śladowym, jednak uwzględniając ilość spalanych paliw na potrzeby energetyczne wielkość emisji rtęci z typowej polskiej elektrowni waha się od 52 do 57 kg Hg/rok (Głodek i Pacyna 2009). Biorąc pod uwagę toksyczność, ilość emisji, a przede wszystkim restrykcje emisyjne narzucone w 2013 r. przez konwencję Minamata, konieczne jest zmniejszenie antropogenicznej emisji tego pierwiastka. Podyktowane jest to nie tylko zobowiązaniami międzynarodowymi, ale również polityką ekologiczną UE zmierzającą do ograniczenia emisyjności zarówno przemysłu, jak i energetyki. Wprowadzona w 2016 r. dyrektywa IED (Dyrektywa 2010) nakłada nowe normy dla emisji SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> oraz pyłów, a w przypadku rtęci (w źródłach opalanych węglem) obowiązek corocznych pomiarów jej całkowitej emisji. Dokument ten łączy w jednym akcie siedem dyrektyw związanych z zagadnieniami środowiskowymi funkcjonowania instalacji przemysłowych (Dyrektywa 96/61/WE; Dyrektywa 2001/80/WE; Dyrektywa 2000/76/WE; Dyrektywa 1999/13/WE; Dyrektywa 78/176/EEC; Dyrektywa 82/883/EEC; Dyrektywa 92/112/EEC), wyznaczając trend europejskiej polityki w zakresie ochrony środowiska. Zmierza on do mocnych restrykcji emisyjnych, w tym głównie dla instalacji węglowych. Jest to szczególnie widoczne w opublikowanym w 2015 r. projekcie dokumentu BREF dla dużych źródeł spalania. W rozdziale „Konkluzje BAT” określono nowe poziomy emisji dla wielu substancji dotychczas nienormowanych. W przypadku rtęci normy dla instalacji spalających węgiel kamienny, określono na następujących poziomach:

- 1–5 µg/Nm<sup>3</sup> dla nowych instalacji o mocy do 300 MWt,
- 1–10 µg/Nm<sup>3</sup> dla istniejących instalacji o mocy 300 MWt,
- 1–2 µg/Nm<sup>3</sup> dla nowych instalacji o mocy do 300 MWt,
- 1–4 µg/Nm<sup>3</sup> dla istniejących instalacji o mocy do 300 MWt (BAT 2013).

W wyniku spalania paliw kopalnych rtęć emitowana jest głównie w postaci gazowej (90–95%) m.in. w formie elementarnej Hg<sup>0</sup>, której ilość w gazach jest największa, ale też występuje jako dwuwartościowe jony Hg<sup>2+</sup> lub cząsteczki stałe jako rtęć zaadsorbowana na emitowanych pyłach (5–0%). Najniebezpieczniejszą i trwałą formą rtęci stanowi jej postać elementarna, co wiąże się z długim czasem pobytu w atmosferze (od sześciu miesięcy do dwóch lat) oraz przenoszeniem jej na setki kilometrów od źródła emisji. Kolejnym problemem jest jej nierozpuszczalność w wodzie, przez co dotychczasowe metody usuwania

Hg<sup>0</sup> ze spalin nie sprawdzają się (Galbreath i Zygarlicke 2000). W związku z tym istnieje potrzeba poszukiwania i opracowywania nowych, wydajnych sorbentów tego pierwiastka (Morency i in. 2002; Wdowin in. 2014; Wdowin 2015).

Prowadzone obecne badania nad metodami usuwania rtęci z gazów wylotowych koncentrują się głównie na opracowywaniu struktur nowych, selektywnych typów sorbentów względem Hg. Dotychczas badano głównie węgle aktywne, zarówno pod kątem zwiększenia ich zdolności adsorpcyjnej poprzez modyfikację ich m.in. jodem, bromem i siarką. Przeprowadzono też badania nad możliwością wychwytywania rtęci na innych materiałach np. popiołach lotnych, metalach (m.in. manganie, miedzi, ołowiu, złocie, srebrze lub ich tlenkach) oraz na materiałach zawierających duże ilości wapnia (wapnienie, dolomity) lub zeolitach (Granite i in. 2000; Lopez-Anton i in. 2002; Wu i in. 2008; Dunham i in. 2003; Presto i in. 2006; Baltrus i in. 2009; Fuente-Cuesta i in. 2012; Wiatros-Motyka i in. 2013; Wdowin i in. 2014; Wdowin 2015).

Obecnie komercyjnie wykorzystywaną w procesach sorpcji rtęci gazowej metodą jest sorpcja na węglach aktywnych. Jednak w przypadku komercyjnie stosowanych w tym celu węgli aktywnych problem stanowi ich wysoki koszt, jak również ich niestabilność struktury (degradacja) w temperaturach gazów wylotowych powyżej 110–120°C. Również materiały te w porównaniu do zeolitów są mało wydajne pod kątem usuwania rtęci w postaci elementarnej.

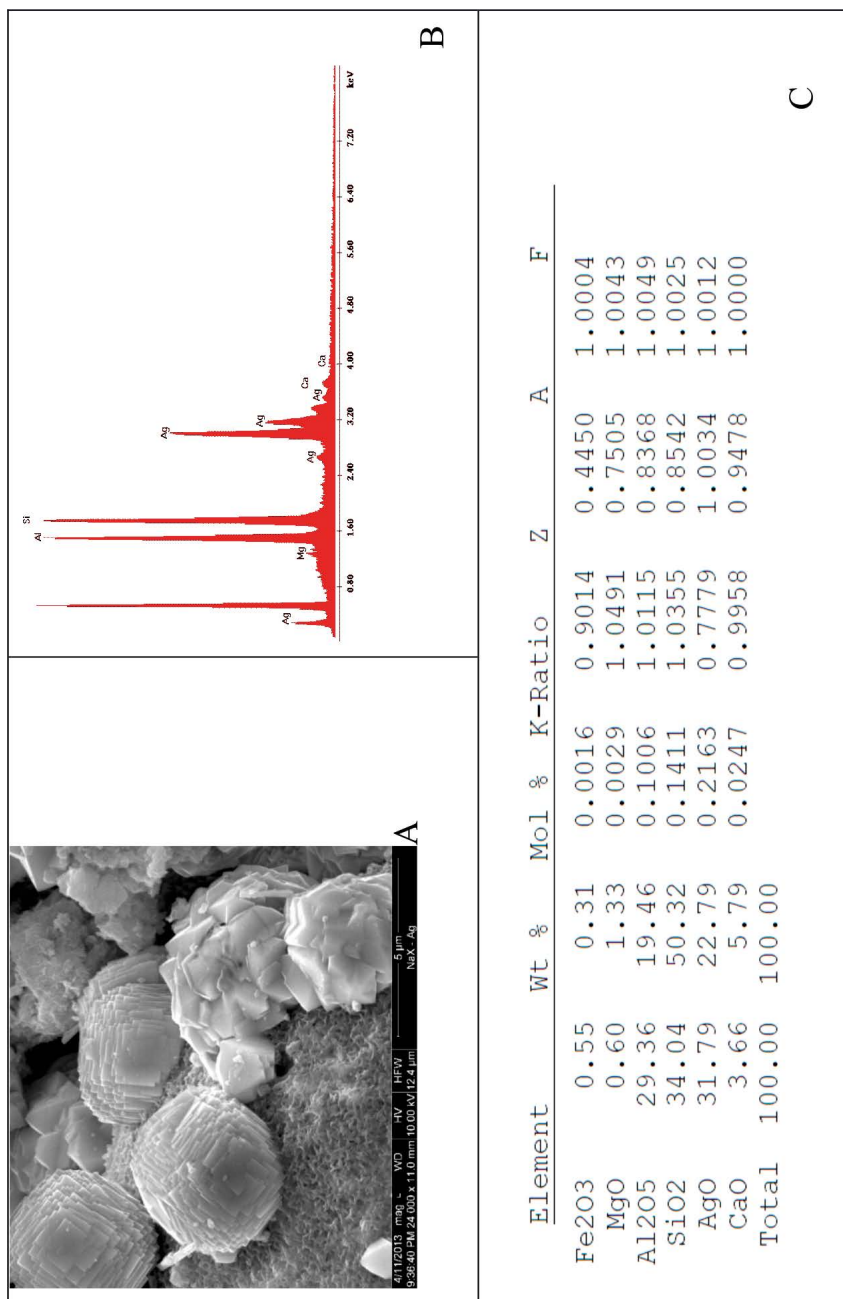
Biorąc pod uwagę ostatnie uregulowania prawne, jak i planowane do wprowadzenia nowe standardy emisyjne dla dużych źródeł spalania badania nad poszukiwaniem nowych, bardziej wydajnych i ekonomicznych sorbentów rtęci są w pełni uzasadnione. Jest to szczególnie istotne dla Polski, gdzie struktura wytwarzania energii bazuje głównie na węglu kamiennym i brunatnym, których spalanie przyczynia się do znaczących emisji rtęci. Źródła te w najbliższych latach stanowią wciąż istotny element systemu wytwarzania energii w Polsce, co wynika z przedstawionego do konsultacji społecznych i resortowych dokumentu *Polityka energetyczna Polski do 2050 r.* (Lelek 2016).

W pracy poruszono tematykę możliwości zastosowania zeolitów jako sorbentów gazowych form rtęci. Badania zaprezentowane przez Wdowin i in. (2014, 2015) wykazały, że zeolity otrzymane z ubocznych produktów spalania (UPS) stanowią mogą obiecujący sorbent do jej wychwytywania. W celu określenia potencjalnych korzyści środowiskowych wynikających z ich zastosowania wykorzystano metodę oceny cyklu życia (LCA – *Life Cycle Assessment*). LCA pozwala uwzględnić w badaniach nie tylko korzyści wynikające z bezpośredniej sorpcji rtęci ale również aspekty pośrednie np. wynikające z faktu wykorzystania do produkcji zeolitów materiałów odpadowych.

W związku z tym, iż dotychczasowe prace prowadzone były w skali laboratoryjnej, w analizie LCA uwzględniono oszacowane bilanse materiałowe i energetyczne. Otrzymane wyniki porównano z komercyjnie stosowanym sorbentem tj. węglem aktywnym, uwzględniając m.in. wydajność sorpcji oraz możliwość ich regeneracji.

## 1. Materiał badawczy

Materiałem badawczym rozważanym jako potencjalny sorbent był zeolit typu X otrzymany z popiołów lotnych (z procesów spalania węgla kamiennego) w warunkach hydro-



Rys. 1. Mikrografia SEM-EDS analizowanego sorbentu zeolitowego Ag-X: A) obraz mikroskopowy SEM, B) widmo analizy EDS, C) udział procentowy poszczególnych pierwiastków otrzymany z analizy SEM-EDS

Fig. 1. SEM-EDS microphotograph of analyzed zeolite sorbent Ag-X: A) SEM image, B) EDS spectrum analysis, C) the percentage of individual elements obtained from the SEM-EDS analysis

termalnych w reakcji popiołu (20 g) z 0,5 dm<sup>3</sup> 3-molowego roztworu NaOH w czasie 24 h i temperaturze 75°C (Franus i in. 2014).

Na podstawie prac przeprowadzonych przez wielu autorów (m.in. Wdowin i in. 2014; Morency i in. 2002) wiadome jest, że zeolity nie są dobrymi sorbentami rtęci w postaci gazowej, dlatego istnieje potrzeba aktywacji tych materiałów.

W artykule do analiz LCA wykorzystano zeolit X modyfikowany srebrem (Ag-X) według zmodyfikowanej metody zaproponowanej przez Steina i in. (1992), który w badaniach przedstawionych przez Wdowin i in. (2014) dał najlepsze rezultaty sorpcji rtęci w postaci elementarnej. Wyniki ten był ponad pięciokrotnie lepszy od badanego w tym celu komercyjnie stosowanego węgla aktywnego modyfikowanego bromem, dodatkowo zeolit ten można regenerować do temperatury około 400°C (Wdowin i in. 2014).

### 1.1. Charakterystyka badanego materiału

Analizowany materiał zeolityowy w swoim składzie mineralnym poza zeolitem o strukturze typu X zawiera również niewielkie ilości mullitu (nieprzereagowanej fazy mineralnej pochodzącej z popiołu lotnego), kwarcu, amorficznego szkliwa glinokrzemianowego i węglanów. Kryształy badanego zeolitu (analiza SEM) przyjmują formy oktaedryczne i izometryczne (rys. 1A). Z analizy SEM-EDS (rys. 1B, C) widoczne jest, że w strukturze zeolitu po modyfikacji srebrem brak jest sodu występującego jako główny kation w zeolicie X przed modyfikacją (Wdowin 2015).

W składzie chemicznym występują następujące pierwiastki w przeliczeniu na udziały tlenkowe (Wdowin 2015): SiO<sub>2</sub> – 22,90%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 14,50%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 13,70%, CaO – 7,89%, MgO – 0,77%, Na<sub>2</sub>O – 0,02%, K<sub>2</sub>O – 0,34%, SO<sub>3</sub> – 0,07%, NiO – 0,06%, CuO – 0,06%, TiO<sub>2</sub> – 2,49%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,18%, MnO – 0,24%, ZnO – 0,09%, SrO – 0,16%, ZrO<sub>2</sub> – 0,02%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,11%, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,01%, Ag<sub>2</sub>O – 36,40%, PbO – 0,03%. Z analizy chemicznych wyraźnie widać znaczącą ilość srebra (36,40%) występująca w zeolicie po modyfikacji.

Na podstawie izoterm sorpcji/desorpcji N<sub>2</sub> stwierdzono, że: powierzchnia właściwa – 203 m<sup>2</sup>/g; średnia średnica porów – 11,50 nm; objętość porów – 0,16 cm<sup>3</sup>/g; udział mikroporów – 34,42%; udział makroporów – 50,00%; udział mezoporów – 15,58%. W przypadku komercyjnego węgla aktywnego (AC/Br) stanowiącego materiał porównawczy parametry te były następujące: powierzchnia właściwa – 1015 m<sup>2</sup>/g; średnia średnica porów – 2,60 nm; objętość porów – 0,45 cm<sup>3</sup>/g; udział mikroporów – 70,40%; udział makroporów – 28,9%; udział mezoporów – 0,6% (Wdowin 2014).

## 2. Metodyka

Do oceny potencjalnych korzyści środowiskowych wynikających z zastosowania zeolitów do wychwytywania lotnych form rtęci zastosowano metodę LCA. Badania prowadzone tą metodą identyfikują i oceniają wejścia oraz wyjścia występujące w granicach systemów wyrobów, które stanowią zbiór procesów jednostkowych zdolnych do spełnienia określonych funkcji (ISO 14040:2009). LCA, w odróżnieniu od innych narzędzi, uwzględnia nie

tylko ilość i jakość wytwarzanych odpadów i emisji (tzw. wyjścia), ale również wpływ na środowisko wykorzystywanych materiałów i energii (tzw. wejścia).

Fazę oceny oddziaływania na środowisko (LCIA – *Life Cycle Impact Assessment*) dokonano metodą IMPATC 2002+. Na jej najbardziej skumulowanym poziomie (*endpoints level*), wielkość oddziaływania na środowisko wyrażona jest wartością ekowskaźnika i mierzona w punktach środowiskowych [Pt]. Wynik skumulowanego ekowskaźnika można również rozłożyć na mniejsze elementy, tzw. kategorie wpływu (czynniki rakotwórcze, czynniki nierakotwórcze, promieniowanie jonizujące, wpływ związków nieorganicznych na układ oddechowy, wpływ zw. organicznych na układ oddechowy, zubożenie warstwy ozonowej, ekotoksyczność, eutrofizacja, zagospodarowanie terenu, zakwaszanie, globalne ocieplenie, eksploatacja surowców mineralnych, energia nieodnawialna). Reprezentują one obszary środowiskowe, na które wpływ mają analizowany produkt, proces czy technologia. Kategorie wpływu można analizować również na bardziej szczegółowych poziomach: normalizowania i charakteryzowania (*midpoints level*). W tym ostatnim przypadku wyniki wskaźników wyrażone będą w ich własnych jednostkach np. kg CO<sub>2</sub>e dla globalnego ocieplenia. Bez względu na poziom analizy zawsze obowiązuje zasada, że im wyższy dodatni wynik wskaźnika Pt, tym silniejsze negatywne oddziaływanie na środowisko (Lelek 2014).

### 3. Wyniki

#### 3.1. Cel, jednostka funkcjonalna, granice systemu

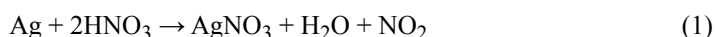
Celem analizy LCA była uproszczona (oparta wyłącznie na danych laboratoryjnych) ocena potencjalnego wpływu na środowisko procesu produkcji materiałów zeolitowych z popiołów lotnych oraz zastosowanie ich do wychwytywania gazowych form rtęci. Ocenie porównawczej poddano również komercyjnie stosowane węgle aktywne.

Przyjętą do oceny produkcji jednostką funkcjonalną był 1 kg zeolitów, a do oceny porównawczej 375 g Hg wychwyconej rtęci (ilość możliwą do zaadsorbowania przez 1 kg badanego sorbentu). Biorąc pod uwagę, iż węgle aktywne na 1 kg masy adsorbują około 73 g Hg do porównania przyjęto 5 kg tego materiału, spełniającego ta sama funkcję. Jednostki te określono na podstawie danych otrzymanych przez Wdowin i in. (2014), którzy analizując złoża zeolitu o masie 0,1 g otrzymali przebicie złoża (5% wt.) Hg po czasie 13017 (tempo przepływu gazu 80 ml/min i stężenie Hg 0,0028 mg).

W ocenie założono, że zeolity w fazie użytkowania mogą być regenerowane trzykrotnie, przy użyciu temperatury około 400°C. W przypadku węgli aktywnych brak jest możliwości ich regeneracji, a po procesie wychwytywania rtęci stanowią one wyłącznie odpad trafiający do zagospodarowania na składowisku odpadów niebezpiecznych. W związku z tym, iż badania opierały się na danych laboratoryjnych infrastruktura i transport zostały wykluczone z analizy.

Dane LCI (*Life Cycle Inventory*) wykorzystane do zbudowania procesu produkcji zeolitów pochodziły z bazy Ecoinvent v.3.1 (<http://www.ecoinvent.org/>), a w przypadku węgli aktywnych wykorzystano dostępne w bazie Agri-footprint (<http://www.agri-footprint.com/>) tablice inwentarzowe. W związku z tym, iż zeolity modyfikowane są azotanem srebra, dla

którego dane LCI nie są dostępne, utworzono uproszczony proces jego produkcji opierający się na stechiometrii reakcji przedstawionej poniżej.



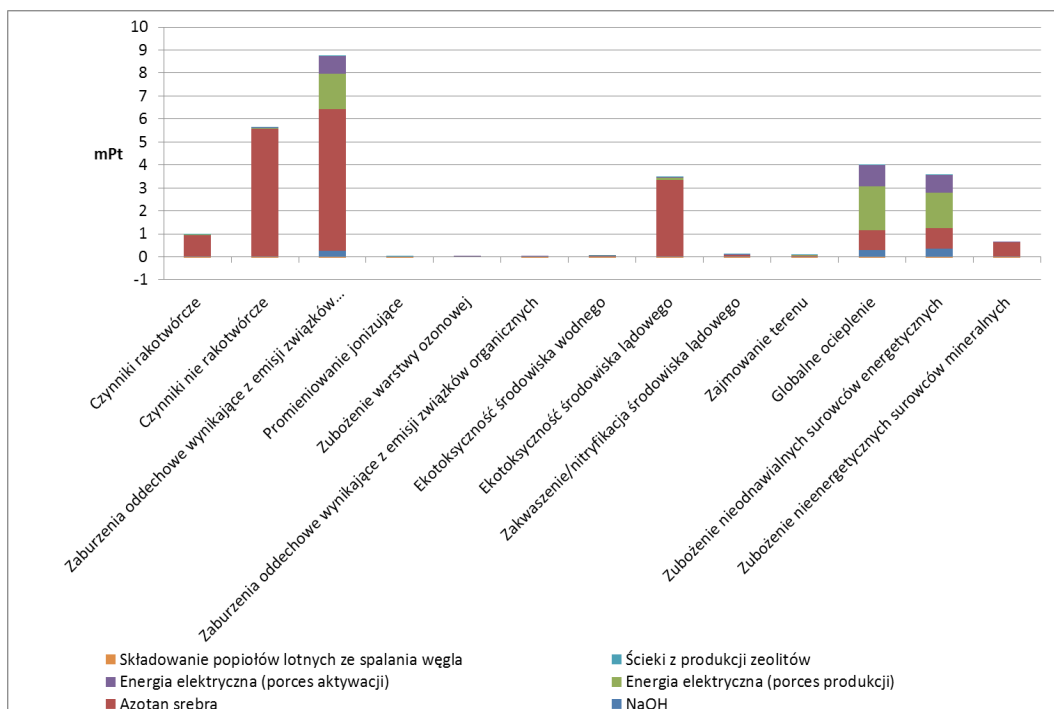
### 3.2. Ocena potencjalnego wpływu na środowisko

W analizie pominięto przedstawianie wyników po etapie charakteryzowania i normalizowania. Przedstawiono je po etapie ważenia w środowiskowych punktach końcowych tj. ekopunktach [Pt]. Informują one o wpływie na środowisko wywieranym średnio przez jednego Europejczyka w okresie jednego roku (1 Pt). Oblicza się je jako iloraz całkowitej emisji w Europie przez liczbę mieszkańców. Wynika to z faktu, iż LCA ocenia potencjalny, a nie rzeczywisty wpływ na środowisko odnosząc najczęściej uzyskane wyniki do średniej europejskiej. Sprowadzenie wyników do jednej wspólnej jednostki Pt pozwala zarówno na ilościowe określenie wpływu na środowisko w cyklu życia poszczególnych produktów, jak i porównanie uzyskanych wyników.

Przy ocenie procesu produkcji sorbentów zeolitowych analiza LCA wykazała, iż wyrób o masie 1 kg przyczynia się do potencjalnego wpływu na środowisko na poziomie 27,2 mPt. Wartość ta uwzględnia zbilansowane korzyści środowiskowe wynikające z wykorzystania popiołów po spalaniu węgla kamiennego, które obliczono na poziomie -0,013 mPt. Korzyść ta wynika z faktu usunięcia ze składowiska 1 kg popiołów lotnych i konsekwencji środowiskowych z tym związanych.

Wyniki potencjalnego oddziaływania na środowisko po etapie ważenia przedstawiono na rysunku 2. Procesem przyczyniającym się do największych szkód środowiskowych jest produkcja azotanu srebra. Powstaje on w reakcji kwasu azotowego z metalicznym srebrem, które w Europie produkują się głównie w procesach rafinacji szlamu anodowego pochodzącego z produkcji miedzi. Proces ten poprzez wysokie emisje dioksyn, arsenu, kadmu i węglowodorów aromatycznych przyczynia się do negatywnego oddziaływania na człowieka odzwierciedlonego w kategorii wpływu *czynniki rakotwórcze i nierakotwórcze*. Ponadto wysokie emisje tlenków siarki (miedź w Europie występuje głównie w złożach siarczkowych) oraz pyłów oddziałują negatywnie na układ oddechowy człowieka (kategoria *zaburzenia oddechowe wynikające z emisji związków nieorganicznych*). Produkcja wykorzystywanego srebra poprzez emisje metali ciężkich wpływa w znaczącym stopniu również na *ekotoksyczność środowiska lądowego*, a wysoka energochłonność procesu na zmiany klimatu (*globalne ocieplenie*) i *zubożenia nieodnawialnych surowców energetycznych*. W związku z tym, iż analiza LCA ocenia pełny cykl życia produktu, wszystkie te oddziaływania przenoszą się na proces produkcji, a przede wszystkim modyfikacji zeolitu.

Oprócz wpływu związanego z wykorzystaniem azotanu srebra, zauważyć można również oddziaływanie wynikające z wykorzystania energii elektrycznej do produkcji i modyfikacji zeolitów. W związku z tym, iż polski system energetyczny bazuje w głównej mierze na węglach kamiennych i brunatnych wpływ ten widoczny jest w kategoriach: *zaburzenia oddechowe wynikające z emisji związków nieorganicznych* (emisje SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, pyłów), *globalne ocieplenie* (emisja CO<sub>2</sub>) oraz *zubożenia nieodnawialnych surowców energetycznych* (zubożenie zasobów węgla energetycznych).



Rys. 2. Wyniki skumulowanego wskaźnika, z podziałem na poszczególne kategorie wpływu, dla produkcji 1 kg zeolitów

Fig. 2. The results of the cumulative indicator, broken down by category of impact for the production of 1 kg of zeolite

Porównując proces produkcji materiałów zeolitowych oraz węgla aktywnych w ilości niezbędnej do wychwycenia 375 g Hg z gazów odlotowych (rys. 3), można zauważyć, iż zeolity przyczyniają się do mniejszego potencjalnego wpływu na środowisko. Wynika to z faktu, że do wychwycenia tej samej ilości rtęci niezbędne jest 5 razy mniej sorbentu niż w przypadku węgla aktywnych. Materiały zeolitowe nadają się ponadto do regeneracji co około trzykrotnie wydłuża ich czas życia.

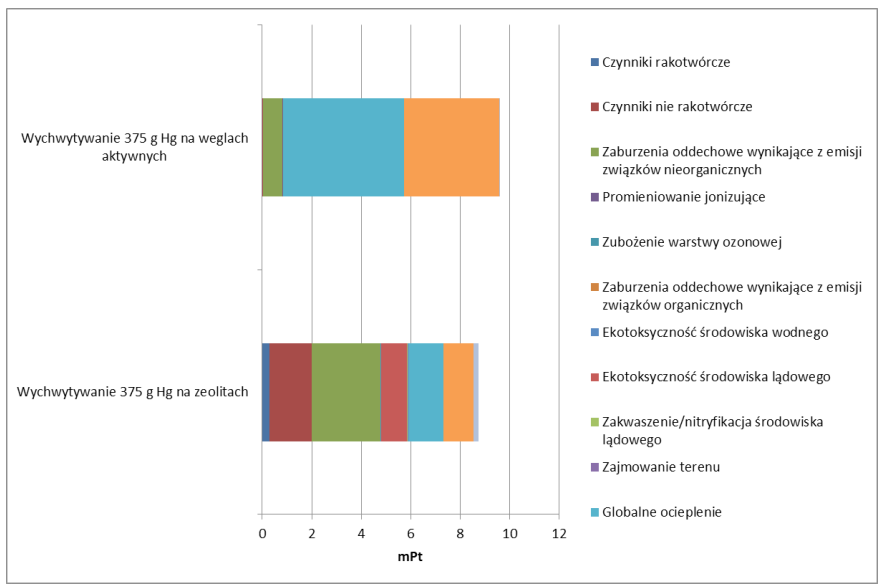
Przy uwzględnieniu korzyści wynikających z usunięcia rtęci ze środowiska, uzyskane kredyty bilansują całkowicie szkody powstające na etapie produkcji obu sorbentów (rys. 4).

## Wnioski

Analiza aspektów środowiskowych sorbentu zeolitowego pozwoliła na przedstawienie następujących wniosków:

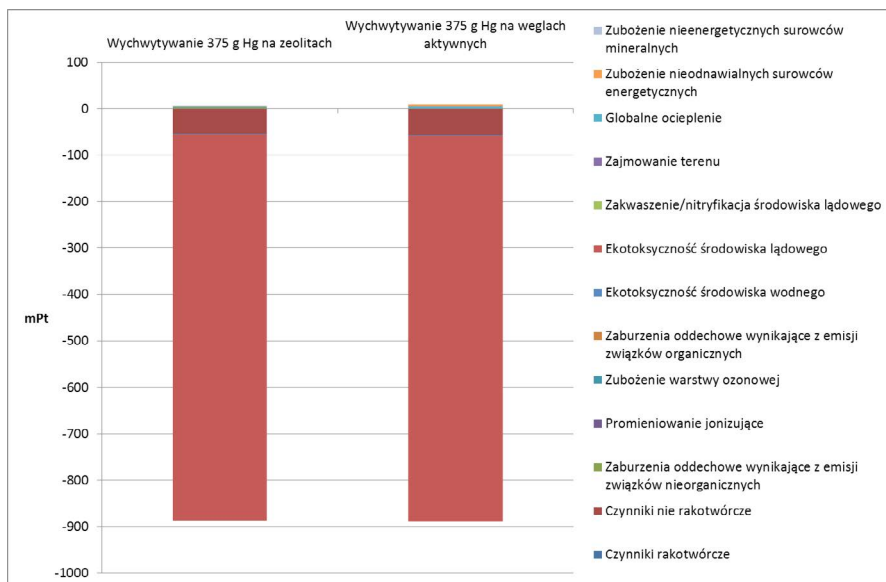
- Produkcja 1 kg zeolitów przyczynia się do potencjalnego oddziaływania na środowisko na poziomie 27,2 mPt. Jednakże ilość rtęci możliwa do usunięcia z wykorzystaniem tej ilości materiału jest znacznie wyższa, w porównaniu z komercyjnie wy-





Rys. 3. Wyniki skumulowanego wskaźnika, z podziałem na poszczególne kategorię wpływu, dla wychwytywania rtęci na różnych sorbentach (bez uwzględnienia korzyści z wychwytywania rtęci)

Fig. 3. The results of the cumulative indicator, broken down by category of impact, to capture mercury on various sorbents (without taking the benefits of the mercury capture into account)



Rys. 4. Wyniki skumulowanego wskaźnika, z podziałem na poszczególne kategorię wpływu, dla wychwytywania rtęci na różnych sorbentach (z uwzględnienia korzyści z wychwytywania rtęci)

Fig. 4. The results of the cumulative indicator, broken down by category of impact, to capture mercury on various sorbents (with taking the benefits of the mercury capture into account)

korzystywanymi węglami aktywnymi. Tak więc w analizie porównawczej adsorpcji rtęci na obu materiałach uzyskano niższy wskaźnik potencjalnego oddziaływania dla analizowanych zeolitów o 0,83 mPt w porównaniu do węgla aktywnych. W analizie nie wzięto pod uwagę, iż węgle aktywne stosowane do wychwytywania rtęci aktywują się związkami bromu. Przy uwzględnieniu tego procesu wskaźniki dla węgla aktywnych najprawdopodobniej byłby wyższe. W związku z tym, iż analiza prowadzona była na danych laboratoryjnych wyniki posiadają wyłącznie charakter poglądowy i nie powinny być stosowane do stwierdzeń porównawczych.

- Główną zaletą zastosowania sorbentu zeolitowego jest wykorzystanie do jego syntezy materiału odpadowego, jakim jest popiół lotny, którego składowanie ciągle stanowi problem.
- Kolejną zaletą jest jego bardzo duża wydajność w porównaniu nawet do komercyjnie stosowanych w tym celu węgla aktywnych (pojemność sorpcyjna względem Hg<sup>0</sup> dla zeolitu ponad pięciokrotnie lepsza niż AC/Br).
- Analizowany zeolit można stosować w temperaturach gazów wylotowych o temperaturach wyższych niż 110°C, co w przypadku węgla aktywnych jest niemożliwe, ponieważ materiały te w tej temperaturze ulegają destrukcji.
- Zeolit po procesie sorpcji można regenerować, co wynika z jego dobrej termostabilności do temperatury około 400°C.

W celu zmniejszenia wpływu środowiskowego wynikającego z zastosowania do aktywacji zeolitu srebra podjęte zostały prace nad wykorzystaniem innych aktywatorów.

Prace finansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu Lider (akronim MERCOFF), nr umowy LIDER/384/L-6/14/NCBR/2015.

## Literatura

- Badyda, K. i Niewiński, G.M. 2015. Wybrane skutki dla Polski wdrożenia dyrektywy IED. *Nierówności Społeczne a Wzrost Gospodarczy* nr 41.
- Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Large Combustion Plants, Joint Research Centre, Draft 1, 2013.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola).
- Galbreath, K.C. i Zygarlicke, Ch.J. 2000. Mercury Transformation in Coal Combustion Flue Gas. *Fuel Process. Technol.* 65–66, 289–310.
- Głodek, A. i Pacyna, J.M. 2009. Mercury emission from coal-fired power plants in Poland. *Atmos. Environ.* 43, s. 5668–5673.
- www.mos.gov.pl
- Lelek i in. 2016 – Lelek, Ł., Kulczycka, J. i Bajdur, W. 2016 (w druku). Ocena efektywności środowiskowej systemów energetycznych w Polsce i UE z wykorzystaniem LCA (oceny cyklu życia), *IV Kongres Zarządzania*, Warszawa.
- Pacyna i in. 2008a – Pacyna, J.M., Sundseth, K., Pacyna, E.G., Munthe, J., Belha, M., Astrom, S., Panasiuk, D. i Głodek, A. 2008a. UNEP Report on A general qualitative assessment of the potential costs and benefits associated with each of the strategic objectives set out in Annex 1 of the report of the first meeting of the Open Ended Working Group, UNEP-CBA Report, Kjellee. [Online] Dostępne w: [http://www.chem.unep.ch/mercury/OEWG2/documents/e52/English/OEWG\\_2\\_5\\_add\\_1.doc](http://www.chem.unep.ch/mercury/OEWG2/documents/e52/English/OEWG_2_5_add_1.doc) [Dostęp: 1.08.2016].
- Morency i in. 2002 – Morency J.R., Panagiotou T., Senior C.L., 2002. Zeolite sorbent that effectively removes mercury from flue gases. *Filtr. Sep.* 39(7), s. 24–26.

- Wdowin i in. 2014 – Wdowin, M., Wiatros-Motyka, M.M., Panek, R., Stevens, L.A., Franus, W. i Snape C.E. 2014. Experimental study of mercury removal from exhaust gases. *Fuel* 128, s. 451–457.
- Wdowin, M. 2015. Zastosowanie zeolitów do separacji CO<sub>2</sub> i Hg z gazów odlotowych w procesach wychwytywania i składowania ditlenku węgla. *Monografie nr 120*, Lublin, s. 199.
- Lelek i in. 2014 – Lelek, Ł., Kulczycka, J. i Lewandowska, A. Środowiskowa ocena prognozowanej struktury wytwarzania energii elektrycznej w Polsce do 2030 r. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 17, z. 3, s. 281–294.
- Wiatros-Motyka i in. 2013 – Wiatros-Motyka, M.M., Sun, C., Stevens, L.A. i Snape, C.E. 2013. High capacity coprecipitated manganese oxides sorbents for oxidative mercury capture. *Fuel* 109, s. 559–562.
- Granite i in. 2000 – Granite, E.J., Pennline, H.W. i Hargis, R.A. 2000. Novel sorbents for mercury removal from flue gas. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, s. 1020–1029.
- Lopez-Anton i in. 2002 – Lopez-Anton, M.A., Tascon, J.M.D. i Martinez-Tarazona, M.R. 2002. Retention of mercury in activated carbons in coal combustion and gasification flue gases. *Fuel Process. Technol.* 77–78, s. 353–358.
- Wu i in. 2008 – Wu, J., Cao, Y., Pan, W., Shen, M. i Ren, J. 2008. Evaluation of mercury sorbents in a lab-scale multiphase flow reactor, a pilot-scale slipstream reactor and full-scale power plant. *Chem. Eng. Sci.* 63, s. 782–790.
- Dunham i in. 2003 – Dunham, G.E., De Wall, R.A. i Senior, C.L. 2003. Fixed-bed studies of the interaction between mercury and coal combustion fly ash. *Fuel Process. Technol.* 82, s. 197–213.
- Presto, A.A. i Granite, E.J. 2006. Survey of catalysts for oxidation of mercury in flue gas. *Environ. Sci. Technol.* 40(18), s. 5601–5609.
- Baltrus i in. 2010 – Baltrus, J., Granite, E., Pennline, H., Stanko, D., Hamilton, H., Rowsell, L., Poulston, S., Smith, A. i Chu, W. 2010. Surface characterization of palladium–alumina sorbents for high-temperature capture of mercury and arsenic from fuel gas. *Fuel* 89(6), s. 1323–1325.
- Fuente-Cuesta i in. 2014 – Fuente-Cuesta, A., Diaz-Somoano, M., Lopez-Anton, M.A., Cieplik, M., Fierro, J.L.G. i Martínez-Tarazona, M.R. 2012. Biomass gasification chars for mercury capture from a simulated flue gas of coal combustion. *J. Environ. Manage.* 98, s. 23–28.
- Wdowin i in. 2015 – Wdowin, M., Macherzyński, M., Panek, R., Górecki, J. i Franus, W. 2015. Investigation of the mercury vapour sorption from exhaust gas by an Ag-X zeolite. *Clay Minerals* 50(1), s. 31–40.
- Franus i in. 2014 – Franus, W., Wdowin, M. i Franus, M. 2014. Synthesis of zeolites for fly ash development. *Environ. Monit. Assess.* 186(9), s. 5721–5729.
- Stein i in. 1992 – Stein, A., Ozin, G.E., Macdonald, P.M., Stucky, G.D. i Jelinek, R. 1992. Class A Sodalites: Silver, Sodium Halosodalites. *J. Am. Chem. Soc.* 114(3), s. 5171–5186.

