

Porównanie wskaźników emisji rtęci i siarki dla surowego i wzbogaconego węgla kamiennego

Comparison of mercury and sulfur emission factors of raw and clean hard coal



Dr inż. Tadeusz Dziok^{*)}



Mgr inż. Marcelina Bury^{*)}



Dr hab. inż. Ireneusz Baic^{*)}
prof. nadzw.

Treść: Obecne regulacje wymagają ciągłej kontroli oraz redukcji emisji pochodzącej z sektora energetycznego. Szczególną uwagę skupia się m.in. na emisji SO₂ i rtęci. Jednym ze sposobów obniżenia ich emisji jest poprawa jakości węgla przed jego spalaniem. W pracy przedstawiono możliwości obniżenia ich zawartości w węglu kamiennym w procesie wzbogacania oraz obniżenia wskaźników emisji. Badaniom zostały poddane próbki węgla surowych (nadawy) i koncentraty z procesu wzbogacania na mokro i suchego odkamieniania. Próbkę pochodziły z siedmiu serii suchego odkamieniania, przy wykorzystaniu separatora powietrzno-wibracyjnego oraz optyczno-rentgenowskiego. Jest to przypadek ilustrujący węgle powszechnie stosowane w sektorze wytwarzania energii. Próbkę z mokrego wzbogacania pobrane zostały w sześciu zakładach przerobczych wzbogacających węgiel koksowy w pełnym zakresie uziarnienia, stosujących wzbogacanie w płuczkach zawieszinowych cieczy ciężkich, w osadzarkach i flotownikach. Przypadek ten ilustruje głębokie wzbogacanie węgla. Koncentraty, w porównaniu do węgla surowych charakteryzowały się bardziej stabilnymi parametrami, w tym zawartością rtęci i siarki. Procesy wzbogacania i odkamieniania pozwoliły na znaczącą redukcję wskaźników emisji SO₂ oraz rtęci. W przypadku elektrowni zastosowanie koncentratów pozwoliłoby na obniżenie wskaźnika emisji rtęci o połowę, do poziomu 0,3-2,4 µg/MJ. Wartość wskaźnika emisji SO₂ również uległa znaczącemu obniżeniu. W porównaniu do elektrowni, otrzymane wartości wskaźnika emisji rtęci dla sektora komunalno-bytowego były dwukrotnie wyższe, a wskaźniki emisji SO₂ nawet dziesięciokrotnie wyższe. Dlatego też szczególnie ważne jest stosowanie przez użytkowników z sektora komunalno-bytowego węgla o możliwie najniższej zawartości siarki i rtęci.

Abstract: Current regulations require continuous control and reduction of emissions from the energy production sector. Particular attention is focused among others on the emissions of SO₂ and mercury. One of the methods to reduce ecotoxic elements emissions is to enhance coal quality before combustion using the cleaning processes. In the paper, the possibilities of reducing the content of sulfur and mercury in hard coal using the cleaning processes as well as reducing emission factors were determined. The samples of raw coals (feed coals) and clean coals derived from the washing and dry deshaling processes were examined. Samples from the dry deshaling process were obtained from the pneumatic vibrating the optical X-ray separators. This case illustrates the coals commonly used in the power production sector. Samples from the washing process were collected at the six coking coal processing plants using the full grain size cleaning. They are equipped with dense media separators, jigs, and flotation machines. This case illustrates the deep cleaning of coals. The clean coals, in comparison to raw coals, were characterized by more stable parameters, including mercury and sulfur content. In the case of power plants, the use of the clean coals would reduce the mercury emission factor by a half (to the level of 0.3-2.4 µg/MJ). The value of the sulfur dioxide emission factor also decreased. The values of mercury emission factors obtained for the households were twice as high and the values of sulfur dioxide emission factors were even ten times higher. This is due to the lack of technical possibilities to reduce their emissions. Therefore, it is extremely important to use coals with the lowest possible content of sulfur and mercury by the households.

Słowa kluczowe:

węgiel kamienny, wzbogacanie, suche odkamienianie, wskaźnik emisji rtęci, wskaźnik emisji siarki

Keywords:

hard coal, coal washing, dry deshaling, mercury emission factor, sulfur emission factor

^{*)} AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Kraków

^{**)} Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Mechanizacji Budownictwa i Górnictwa Skalnego

1. Wprowadzenie

Założenia „Polityki Energetycznej Polski do 2040 roku” wskazują, że zużycie węgla kamiennego w wytwarzaniu energii elektrycznej w Polsce utrzyma się na poziomie 60%, choć będzie ono malało. W prognozie założono zużycie węgla na poziomie 36 mln Mg w 2025 roku, 33 mln Mg w latach 2030–2035 i 30 mln Mg w roku 2040. Malejące zużycie węgla będzie rekompensowane wzrostem zużycia innych nośników energii, m.in. gazu ziemnego. Rozwój energetyki gazowej wraz z rozwojem pozostałych nisko- i zeroemisyjnych źródeł energii ma pozwolić również na zmniejszenie emisyjności sektora energetycznego (Roszkowski i in. 2019, PEP 2040). Na świecie zużycie węgla kamiennego według scenariusza zrównoważonego rozwoju będzie spadać o 4,2% rocznie (World Energy Outlook 2019). Należy jednak zaznaczyć, że zużycie węgla będzie wciąż znaczące, co w dobie coraz bardziej restrykcyjnych norm środowiskowych, będzie wiązało się z podejmowaniem działań mających na celu obniżenie emisji zanieczyszczeń (Krawczyk 2020).

Spalanie węgla kamiennego jest źródłem emisji wielu zanieczyszczeń do środowiska, w tym pierwiastków ekotoksycznych (Makowska i in. 2017). Należy do nich zaliczyć między innymi arsen, chrom, cynk, miedź, nikiel, ołów, siarkę czy rtęć. Spośród nich szczególnie ważna jest rtęć. Jest ona pierwiastkiem transgranicznym i podlega w środowisku obiegowi. Zawarta w powietrzu rtęć, w wyniku procesów mokrej i suchej depozycji, przedostaje się do gleb i wód. Rtęć w środowisku wodnym przekształcana jest przez mikroorganizmy do metylortęci, która jest najbardziej toksyczną postacią tego pierwiastka. Ma ona zdolność bioakumulacji w łańcuchu troficznym, a także może przenikać przez bariery biologiczne, w tym barierę łożyskową i wpływać na nieprawidłowy rozwój płodu. Ponadto metylortęć może mieć negatywny wpływ na układ nerwowy czy rozrodczy (Kot i in. 2016, Langauer-Lewowicka, Pawlas 2017). Należy zaznaczyć, że ze względu na różnorodność i toksyczność form występowania tego pierwiastka w środowisku, bardzo trudne jest określenie jego bezpiecznego stężenia (WHO 2017). Z tego też powodu podejmowane są międzynarodowe działania na rzecz znaczącego obniżenia emisji rtęci. Przykładem takich działań jest wprowadzenie limitów emisyjnych w Unii Europejskiej dla dużych obiektów spalania, które zaczęły obowiązywać w roku 2021 (BAT-LCP 2017). W Polsce procesy spalania paliw odpowiadają za 63% emisji rtęci, w tym sektor wytwarzania energii za 54% (KOBiZE 2019).

Spalanie węgla jest również głównym źródłem emisji dwutlenku siarki. W Polsce energetyczne spalanie paliw odpowiada za 97% krajowej emisji SO_2 (KOBiZE 2019). Znacząca ilość dwutlenku siarki jest uwalniana podczas spalania węgla w gospodarstwach domowych – 29%. Szacuje się, że około 5–8 razy większa jest intensywność emisji SO_2 ze spalania węgla w gospodarstwach domowych, niż w przypadku elektrowni (Zhang i in. 2020). Jest to jedna z przyczyn bardzo dużej szkodliwości niskiej emisji dla zdrowia człowieka i środowiska naturalnego. Dwutlenek siarki jest substancją toksyczną (Jędrak i in. 2017).

Na przełomie ostatnich lat Polska osiągnęła widoczne redukcje emisji zarówno rtęci (EEA 2019), jak i dwutlenku siarki (Uchwała... 2019). Obniżenie emisji SO_2 jest konsekwencją zaostrzenia standardów emisji przepisami decyzji wykonawczej Komisji (UE) 2017/1442 z dnia 31 lipca 2017 r. oraz dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2015/2193 z dnia 25 listopada 2015 r. Zobowiązania Polski w zakresie redukcji emisji dwutlenku siarki do roku referencyjnego 2005 wynieść mają odpowiednio 59% w latach 2020–2029 oraz 70% do roku 2030 (Uchwała... 2019). Z kolei

obniżenie emisji rtęci nie nastąpiło w wyniku wprowadzenia technik dedykowanych do jej usuwania ze spalin, ale należy je utożsamiać z modernizacją w sektorze energetycznym i produkcyjnym. Instalacje do odpylania i odsiarczania spalin w sposób efektywny mogą usuwać z nich także rtęć, choć skuteczność ta jest zróżnicowana (Wichliński i in. 2014). Ograniczenie emisji rtęci korzystnie wpłynęło na obniżenie jej zawartości w powietrzu (Borodeńko, Prokopowicz 2007).

Jednym ze sposobów obniżenia emisji pierwiastków ekotoksycznych jest ich częściowe usunięcie z węgla przed jego spalaniem (metody precombustion). Należy do nich zaliczyć procesy wzbogacania (Dziok i in. 2019a; Makowska i in. 2014). Efekt obniżenia wynika zarówno z obniżenia zawartości danego pierwiastka w węglu, jak również ze wzrostu jego kaloryczności (Dziok, Strugała 2017). Należy jednak zaznaczyć, że ze względu na różne formy występowania pierwiastków ekotoksycznych w węglu, ich zawartość może być wyższa w koncentracie niż w węglu surowym. W przypadku rtęci i siarki może to być tłumaczone zarówno ich występowaniem w substancji organicznej węgla (Chou 2012; Zhang i in. 2019), lub też występowaniem przerostów pirytów na substancji organicznej (Dziok i in. 2019b).

Celem pracy było przedstawienie możliwości obniżenia zawartości rtęci i siarki w węglu kamiennym w procesach wzbogacania i określenie możliwości ograniczenia emisji tych pierwiastków do atmosfery. Porównano zawartość rtęci i siarki w nadawach i koncentratkach z procesów suchego odkamieniania (przypadek ilustrujący węgle powszechnie stosowane w sektorze wytwarzania energii) i wzbogacania na mokro (przypadek ilustrujący głębokie wzbogacanie). W ostatnim etapie wyznaczono wskaźniki emisji rtęci i siarki dla tych paliw.

1. Metodyka

2.1. Materiał badawczy

Badaniu poddano próbki węgla surowych (nadawy do procesu wzbogacania) i koncentraty z procesu wzbogacania na mokro i suchego odkamieniania. Próbki pochodziły z siedmiu serii suchego odkamieniania węgla kamiennego przy wykorzystaniu separatora powietrzno-wibracyjnego FGX (6 przypadków) oraz optyczno-rentgenowskiego OSX-CXR firmy Comex (1 przypadek). Próbki z mokrego wzbogacania pobrane zostały w sześciu zakładach przerobczych wzbogacających węgiel koksowy w pełnym zakresie uziarnienia, stosujących wzbogacanie w płuczkach zawieszinowych cieczy ciężkich (4 przypadki), w osadzarkach (6 przypadków) i flotownikach (6 przypadków).

Próbki nadaw i koncentratów suszono w temperaturze pokojowej, do uzyskania stanu powietrzno-suchego. Następnie przy wykorzystaniu młynka walcowo-pierścieniowego przygotowano próbki analityczne o uziarnieniu poniżej 0,2 mm. Analizę techniczną badanych próbek wykonano przy wykorzystaniu analizatora TGA Thermostep firmy Eltra (zawartość wilgoci i popiołu), a kaloryczność oznaczono przy wykorzystaniu kalorymetru IKA C 6000 firmy Eltra. Do oznaczenia zawartości rtęci wykorzystano analizator DMA-80 firmy Milestone, a do oznaczenia zawartości siarki wykorzystano analizator CHS-580 firmy Eltra. Podstawową charakterystykę badanych próbek przedstawiono w tabeli 1.

2.2. Wyznaczenie wskaźników emisji

Na podstawie uzyskanych wyników badań określono zawartości rtęci i siarki w węglu odniesionej do jego wartości

Tabela 1. Charakterystyka badanych próbek
Table 1. Characteristics of samples analyzed

Urządzenie	Rodzaj węgla	W_t^r [%]	A^r [%]	Q_i^r [MJ/kg]	S_t^d [%]	H^d [$\mu\text{g}/\text{kg}$]
separator powietrzno-wibracyjny	surowy	3,0-15,5	7,1-62,6	6,6-23,0	0,41-1,55	65-146
	koncentrat	5,2-15,9	5,1-32,3	18,3-29,1	0,70-1,26	41-174
separator optyczno-rentgenowski	surowy	13,9	20,5	18,4	1,11	86
	koncentrat	14,3	17,7	19,3	1,14	81
płuczka zawieszinowa	surowy	1,0-1,9	47,8-64,0	9,4-17,0	0,14-0,53	56-112
	koncentrat	2,7-3,2	3,7-7,4	31,0-32,9	0,35-0,51	38-48
osadzarka	surowy	1,9-8,5	26,6-42,9	15,5-22,6	0,29-0,62	42-145
	koncentrat	2,1-7,9	3,7-7,4	28,4-31,7	0,35-0,93	31-114
flotownik	surowy	24,4-26,9	15,1-36,0	18,1-28,1	0,35-0,81	42-177
	koncentrat	9,6-17,9	5,2-9,7	25,6-29,3	0,40-0,74	40-187

opałowej, obliczone zgodnie z równaniem (1).

$$X_{cal} = \frac{X^r}{Q_i^r} \quad (1)$$

gdzie,

X_{cal} – zawartość siarki [g/MJ] i rtęci [$\mu\text{g}/\text{MJ}$] odniesionej do wartości opałowej.

X^r – zawartość siarki [g/kg], bądź rtęci w węglu [$\mu\text{g}/\text{kg}$] w stanie roboczym,

Q_i^r – wartość opałowa węgla w stanie roboczym [MJ/kg]

Następnie, zgodnie z równaniami (2) i (3) obliczono wskaźniki emisji. Zestawienie średnich wskaźników przechodzenia rtęci i siarki z węgla kamiennego do spalin emitowanych do powietrza w elektrowniach i sektorze komunalno-bytowym przedstawiono w tabeli 2.

$$EF_{Hg} = Hg_{cal} \cdot \frac{RF_{Hg}}{100} \quad (2)$$

gdzie,

EF_{Hg} – wskaźnik emisji rtęci do powietrza [$\mu\text{g}/\text{MJ}$]

RF_{Hg} – wskaźnik przechodzenia rtęci z węgla do spalin emitowanych do powietrza [%]

$$EF_{SO_2} = S_{cal} \cdot 2 \cdot \frac{RF_{SO_2}}{100} \quad (3)$$

gdzie,

EF_{SO_2} – wskaźnik emisji SO_2 do powietrza [g/MJ]

2 – stosunek mas molowych SO_2 do S [-]

RF_{SO_2} – wskaźnik przechodzenia siarki z węgla do SO_2 w spalinach emitowanych do powietrza [%]

Tabela 2. Średnie wskaźniki przechodzenia rtęci i siarki z węgla kamiennego do spalin emitowanych do powietrza (Burmistrz i in. 2016; Dziok i in. 2019c; Hławiczak i in. 2003; Krawczyk 2013; Michalak 2014; Stala-Szlugaj 2011; Wichliński i in. 2019; Wierzińska 2013)

Table 2. Average ratios of mercury and sulfur transfer from hard coal to flue gases emitted into the air (Burmistrz i in. 2016; Dziok i in. 2019c; Hławiczak i in. 2003; Krawczyk 2013; Michalak 2014; Stala-Szlugaj 2011; Wichliński i in. 2019; Wierzińska 2013)

Wyszczególnienie	RF_{Hg} [%]	RF_{SO_2} [%]
Elektrownie	27	10
Sektor komunalno-bytowy	52	80

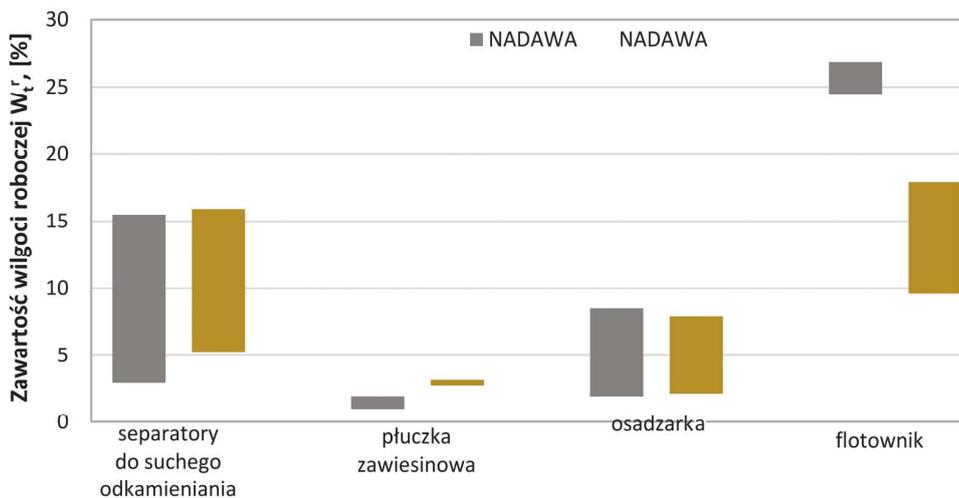
3. Wyniki

3.1. Porównanie węgla surowych i koncentratów dla różnych urządzeń do wzbogacania

Zawartość wilgoci całkowitej w koncentratyach prezentowała się na zbliżonym poziomie do nadawy (rys. 1). Wyjątek stanowiły próbki węgla z flotownika, gdzie koncentrat odznaczał się niższą zawartością wilgoci, co wynikało ze stosowania urządzeń do jego odwadniania.

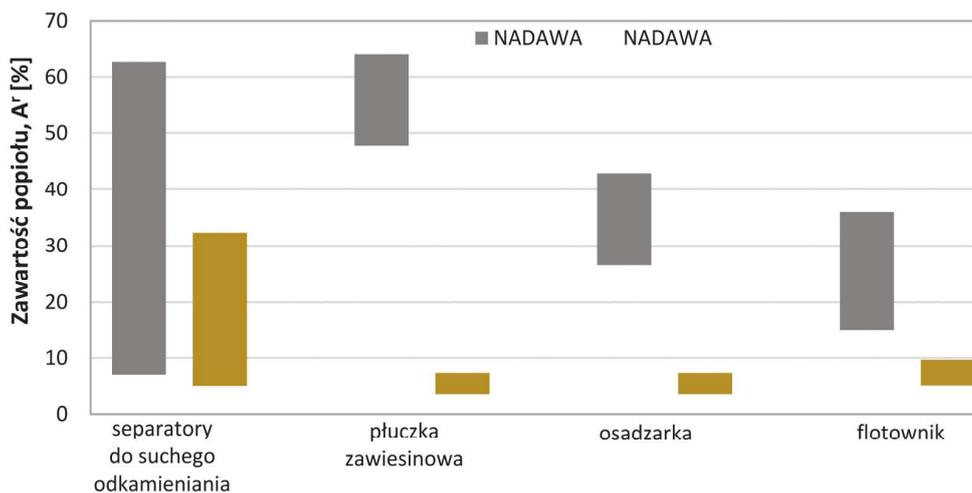
Zauważalna jest również różnica w zawartości popiołu pomiędzy nadawą a koncentratem. Jest ona szczególnie widoczna dla urządzeń do wzbogacania węgla na mokro, gdzie uzyskiwany koncentrat charakteryzował się stabilnie niską zawartością popiołu (od 3,7 do 9,7%). Wyniki te korespondują z danymi literaturowymi (Blaschke 2009). Zawartość popiołu w koncentratyach z procesu suchego odkamieniania (od 5,1 do 32,3%) również była zbliżona do uzyskanych w innych pracach (Baic i in. 2015a, 2015b; Mijał 2019; Gawenda i in. 2014). Należy jednak zauważyć, że dla trzech koncentratów uzyskano zawartość popiołu poniżej 8%, co sprawia, że otrzymany produkt pod tym względem jest zbliżony do koncentratów otrzymanych z procesu wzbogacania na mokro. Tak więc w pewnych przypadkach urządzenia do suchej separacji mogą być wykorzystane do głębokiego wzbogacania nadawy węgla kamiennego.

Otrzymane w procesach wzbogacania na mokro i suchego odkamieniania koncentraty odznaczały się wyższą kalorycznością niż nadawy dla każdego analizowanego urządzenia – rys. 3. Najwyższymi kalorycznościami odznaczały się koncentraty otrzymane z urządzeń (płuczka zawieszinowa i osadzarka) do wzbogacania na mokro (od 25,6 do 32,9 MJ/kg). Natomiast koncentraty z separatorów do suchego odkamieniania (18,3 do 29,1 MJ/kg) odznaczały się zbliżoną wartością opałową do koncentratów otrzymanych z procesu flotacji. W praktyce łatwo zbywalnymi produktami są węgle o wartości opałowej powyżej 20 MJ/kg (Baic i in. 2015a). Cztery spośród siedmiu analizowanych koncentratów z procesu suchego odkamieniania zdecydowanie spełniały ten warunek, a dwa miały wartość zbliżoną (19,2 i 19,3 MJ/kg). W ich przypadku odpowiednie przygotowanie nadawy i ustawienie parametrów procesowych separatorów (Baic i in. 2015b) mogłoby przyczynić się do spełnienia wymogów jakościowych. Jeden koncentrat odznaczał się jednak wyraźnie niższą wartością opałową, na poziomie 18,3 MJ/kg. W tym przypadku, w celu spełnienia założonych parametrów jakościowych, koniecznym jest poddanie otrzymanego



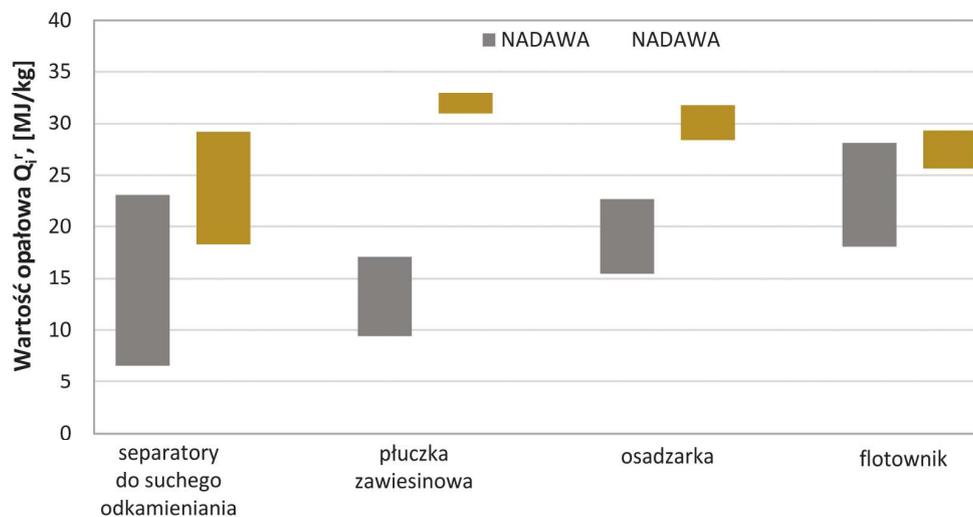
Rys. 1. Zakres zawartości wilgoci roboczej w analizowanych nadawach i koncentraty z procesów suchego odkamieniania i wzbogacania na mokro węgla kamiennego

Fig. 1. Range of total moisture content in the analyzed samples of the feed and clean coals derived from the dry deshaling and washing processes



Rys. 2. Zakres zawartości popiołu w analizowanych nadawach i koncentraty z procesów suchego odkamieniania i wzbogacania na mokro węgla kamiennego (stan roboczy)

Fig. 2. Range of ash content in the analyzed samples of the feed and clean coals derived from the dry deshaling and washing processes



Rys. 3. Zakres wartości opalowej w analizowanych nadawach i koncentraty z procesów suchego odkamieniania i wzbogacania na mokro węgla kamiennego (stan roboczy)

Fig. 3. Range of lower heating values in the analyzed samples of the feed and clean coals derived from the dry deshaling and washing processes

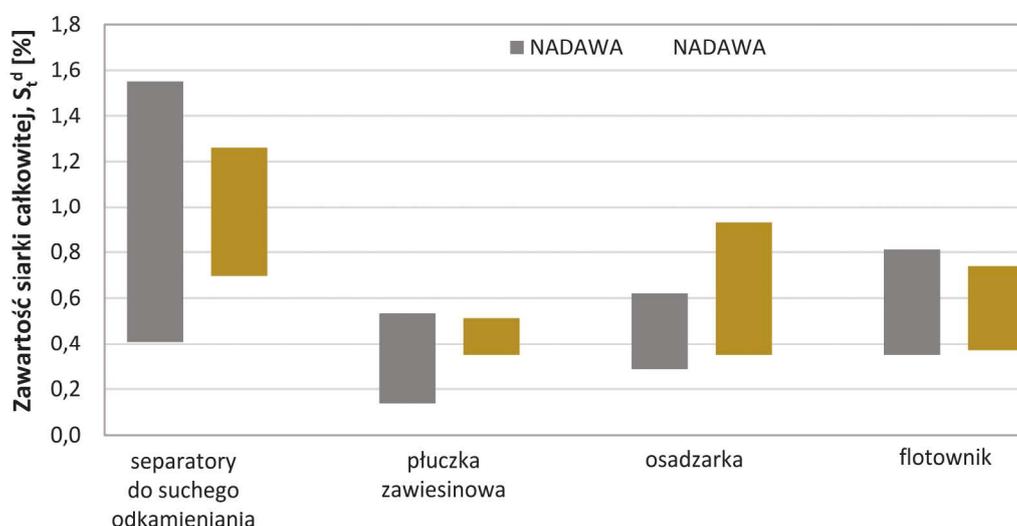
koncentratu powtórnie procesowi suchego odkamieniania lub skierowanie go do urządzeń wzbogacających na mokro.

Zawartość siarki (rys. 4) prezentowała się na zbliżonym poziomie zarówno w nadawach, jak i koncentratach, przy czym dla tych drugich była na bardziej stabilnym poziomie i miała nieco niższe wartości. Wyjątek stanowił przypadek osadzarek, dla których koncentraty charakteryzowały się większym rozrzutem i wyższymi zawartościami siarki niż nadawa. Zachowanie się siarki w procesie wzbogacania należy tłumaczyć różnymi formami jej występowania, tj. powiązaniu z substancją organiczną lub mineralną (Blaschke 2009; Chou 2012). W polskich węglach kamiennych zawartość siarki organicznej wynosi od 0,2 do 0,6% (Blaschke 2009), co oznacza, że uzyskana zawartość siarki całkowitej w koncentracie nie może być niższa. Dodatkowo, efektywność usuwania siarki z węgla zależy od stosunku zawartości siarki organicznej do siarki pirytowej (Blaschke i in. 2016).

W przypadku zawartości rtęci (rys. 5) uzyskane wyniki są niejednoznaczne. Największy spadek zawartości rtęci i jej

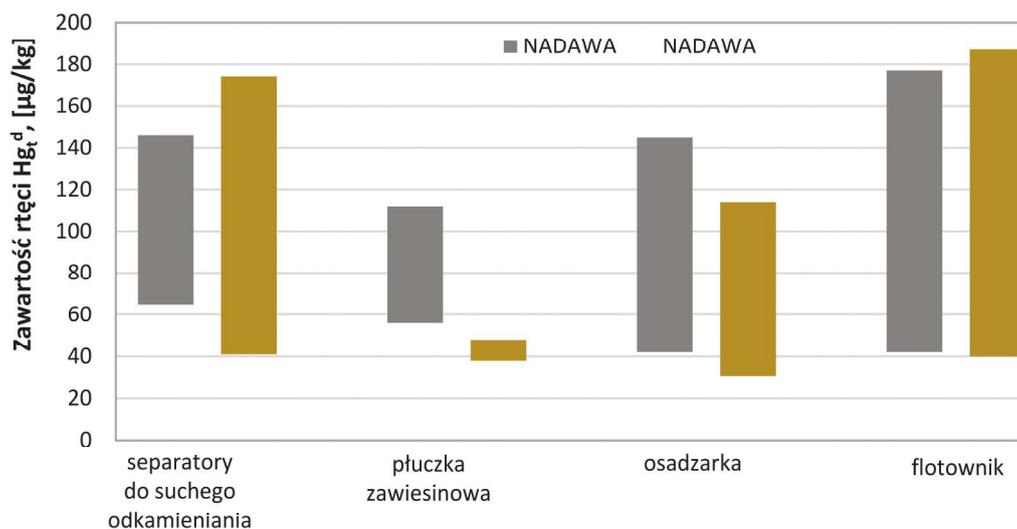
najniższe wartości odnotowano dla koncentratów z płuczki zawieszinowej. Niższe zawartości rtęci uzyskano także dla koncentratów osadzarek. W przypadku flotacji zmiana w zawartości rtęci dla otrzymywanych koncentratów dla większości przypadków była nieznaczna, choć dla jednego przypadku względny spadek wyniósł nawet 60%. Dla separatorów do wzbogacania na sucho, zawartość rtęci charakteryzowała się największym rozrzutem, choć dla większości przypadków zawartość rtęci w otrzymywanych koncentratach uległa obniżeniu (sześć z siedmiu przypadków).

Różnice w zachowaniu się rtęci w procesie wzbogacania wiążą się nieodłącznie z formami jej występowania w węglu kamiennym, tzn. powiązaniu z substancją mineralną lub organiczną (Burmistrz i in. 2017, Michalska, Białecka 2012). Istotny z punktu widzenia redukcji zawartości rtęci jest również sposób występowania pirytu w węglu. Może on występować jako oddzielne ziarna, które są łatwo usuwalne, przyczyniając się do redukcji zawartości rtęci we wzbogacanym węglu, albo jako przerosty na substancji organicznej,



Rys. 4. Zakres zawartości siarki całkowitej w analizowanych nadawach i koncentratach z procesów suchego odkamieniania i wzbogacania na mokro węgla kamiennego (stan suchy)

Fig. 4. Range of total sulfur content in the analyzed samples of the feed and clean coals derived from the dry deshaling and washing processes



Rys. 5. Zakres zawartości rtęci w analizowanych nadawach i koncentratach z procesach suchego odkamieniania i wzbogacania na mokro węgla kamiennego (stan suchy)

Fig. 5. Range of mercury content in the analyzed samples of the feed and clean coals derived from the dry deshaling and washing processes

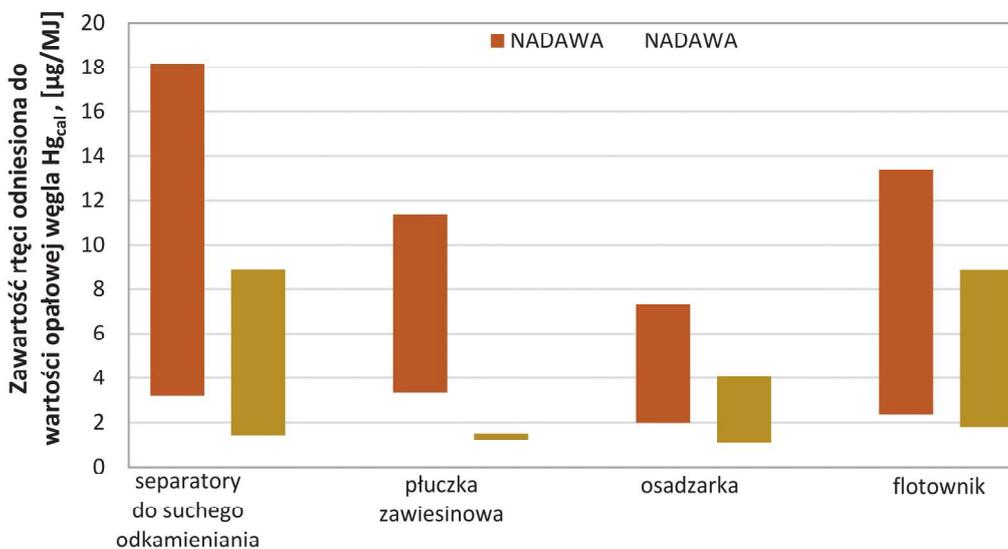
których usuwanie jest bardzo trudne przy wykorzystaniu wymienionych powyżej urządzeń do wzbogacania (Dziok i in. 2019b).

3.2. Porównanie zawartości rtęci i siarki w węglu odniesionych do jego wartości opałowej

Istnieje wyraźna różnica pomiędzy zawartością rtęci odniesioną do wartości opałowej węgla (rys.6) dla nadawy i koncentratu. W przypadku każdego analizowanego urządzenia, tak wyrażona zawartość rtęci była zdecydowanie wyższa dla nadawy niż dla koncentratu, a ponadto nadawy charakteryzowały się większym jej rozrzutem. Podobne zależności zauważono w pracy (Pyka, Wierchowski 2010), gdzie autorzy stwierdzili, że pomimo pozornego zwiększenia zawartości rtęci w koncentracie, stosunek jej zawartości odniesionej do wartości opałowej węgla powinien być mniejszy

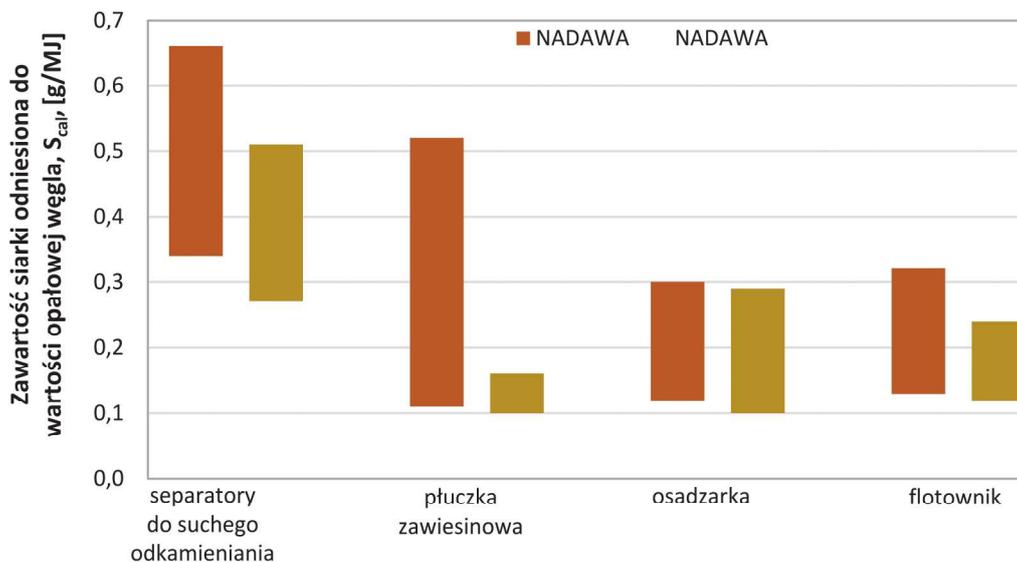
dla koncentratu niż dla nadawy. Najniższą zawartością rtęci odznaczały się koncentraty z płuczki zawieszinowej (od 1,2 do 1,5 $\mu\text{g}/\text{MJ}$), natomiast koncentraty z procesu suchego odkamieniania i procesu flotacji charakteryzowały się największą zawartością rtęci.

Zawartość siarki (rys.7), podobnie jak w przypadku rtęci, była wyższa dla nadaw we wszystkich analizowanych technologiach wzbogacania węgla kamiennego. Zdecydowanie największą różnicą pomiędzy nadawą a koncentratem odznaczała się płuczka zawieszinowa, dla której koncentraty charakteryzowały się najniższą, tak wyrażoną zawartością siarki, spośród pozostałych (od 0,10 do 0,16 g/MJ). Wiąże się to ze znaczącym wzrostem wartości opałowej (rys. 3). Zarówno nadawy, jak i koncentraty z procesu suchego odkamieniania odznaczały się wyższymi zawartościami siarki, w porównaniu do procesu wzbogacania na mokro.



Rys. 6. Zakres zawartości rtęci odniesiona do wartości opałowej węgla w nadawach i koncentrach uzyskanych w procesach suchego odkamieniania i wzbogacania na mokro węgla kamiennego

Fig. 6. Range of mercury content related to the coal calorific value of the analyzed samples of the feed and clean coals derived from the dry deshaling and washing processes



Rys. 7. Zakres zawartości siarki odniesiona do wartości opałowej węgla dla nadaw i koncentratów uzyskanych w procesach suchego odkamieniania i wzbogacania na mokro węgla kamiennego

Fig. 7. Range of total sulfur content related to the coal calorific value of the analyzed samples of the feed and clean coals derived from the dry deshaling and washing processes

3.3. Porównanie wskaźników emisji rtęci i siarki

Wskaźniki emisji rtęci dla elektrowni i sektora komunalno-bytowego, obliczone przy pomocy równania (2), przedstawiono na rys. 8. Dla węgla surowego uzyskano wyższe wartości oraz szerszy zakres wskaźników, w porównaniu z koncentratami. Oznacza to, że stosowanie węgla wzbogaconych pozwala uzyskać emisję rtęci na bardziej stabilnym poziomie, co z pewnością ułatwi kontrolowanie jej emisji przez elektrownie. Jest to bezpośrednio związane z właściwościami wytworzonego produktu (koncentratu), który charakteryzuje się bardziej stabilnymi parametrami i korzystnie niższą zawartością rtęci (rys. 6). Wskaźniki emisji rtęci dla koncentratów z suchego odkamieniania oraz ze wzbogacania na mokro charakteryzowały się podobnymi wartościami oraz zbliżonym rozrzutem.

Uzyskane wartości wskaźnika emisji rtęci dla elektrowni korespondują z danymi dla polskich obiektów, które kształtują się na poziomie od 0,7 do 5,4 $\mu\text{g}/\text{MJ}$ (Burmistrz i in 2015;

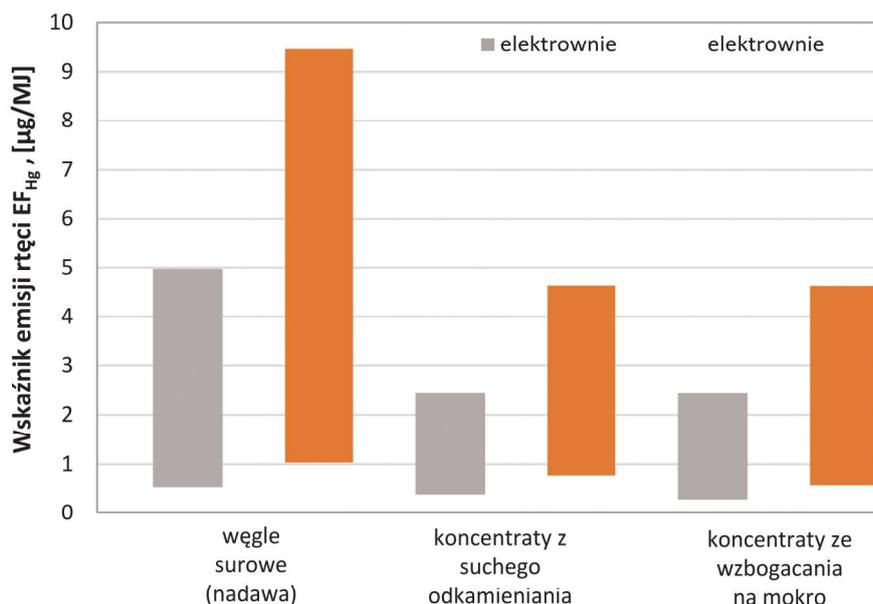
Wichliński i in. 2019). Należy jednak zaznaczyć, że stosowanie węgla wzbogaconych pozwoliło uzyskać o połowę niższy wskaźnik emisji od 0,3 do 2,4 $\mu\text{g}/\text{MJ}$.

Ze względu na relatywnie wysoki wskaźnik uwalniania rtęci z paliwa do spalin (tabela 2), w każdej z trzech analizowanych grup węgla, wartości wskaźników emisji rtęci były zdecydowanie wyższe w przypadku sektora komunalno-bytowego, w porównaniu z elektrowniami. Dlatego też szczególnie ważne jest stosowanie przez użytkowników domowych węgla o możliwie najniższej zawartości rtęci.

Analogicznie jak w przypadku rtęci, wartości wskaźnika emisji dwutlenku siarki (rys. 9) dla węgla surowych były widocznie wyższe niż dla koncentratów. Znacznie wyższe wartości wskaźników oraz dużo szerszy ich zakres uzyskano dla sektora komunalno-bytowego, co należy tłumaczyć brakiem możliwości odsiarczania spalin przez użytkowników domowych. Uzyskane wyniki korespondują z danymi literaturowymi, w świetle których jednostkowa emisja SO_2 ze spalania węgla kamiennego w gospodarstwach domowych jest

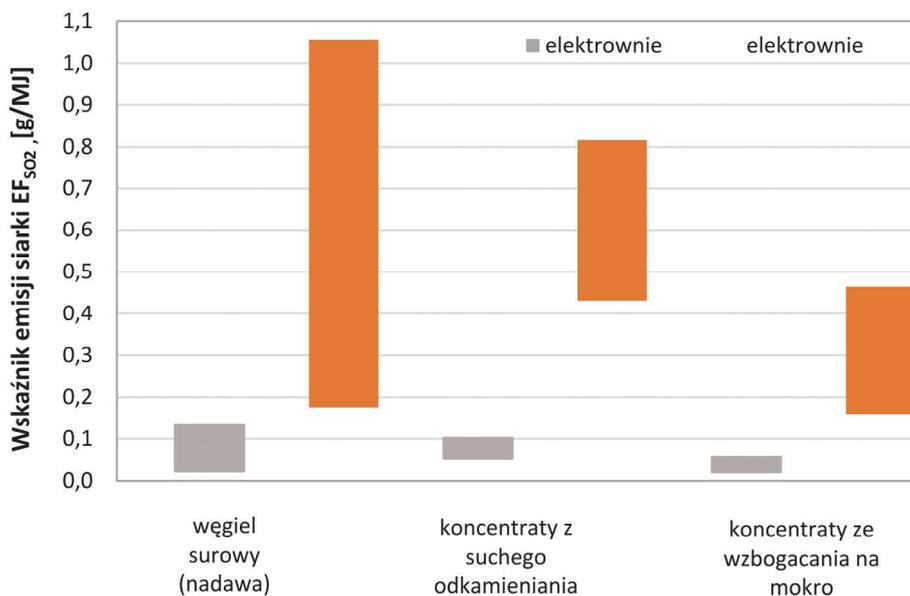
Rys. 8. Zakres wskaźników emisji rtęci przy wykorzystaniu nadaw i koncentratów uzyskanych w procesach suchego odkamieniania i wzbogacania na mokro węgla kamiennego

Fig. 8. Range of mercury emission factors of the analyzed samples of using the feed and clean coals derived from the dry deshaling and washing processes



Rys. 9. Zakres wskaźników emisji siarki przy wykorzystaniu nadaw i koncentratów uzyskanych w procesach suchego odkamieniania i wzbogacania na mokro węgla kamiennego

Fig. 9. Range of sulfur dioxide emission factors of the analyzed samples of using the feed and clean coals derived from the dry deshaling and washing processes



około 5-8 razy większa niż w przypadku elektrowni (Zhang i in. 2020). Wartość wskaźnika emisji dwutlenku siarki dla elektrowni, bez względu na stosowany węgiel, kształtowała się na relatywnie niskim poziomie. Należy to tłumaczyć wysoką wydajnością instalacji odsiarczania, przyjętą do obliczeń, dzięki której relatywny stopień uwalniania siarki z węgla do spalin emitowanych do powietrza był relatywnie niski (10%). Najniższe wskaźniki emisji uzyskano dla koncentratów ze wzbogacania na mokro, głównie ze względu na znacznie wyższą kaloryczność. Jednakże w przypadku instalacji nieposiadających instalacji odsiarczania, lub charakteryzujących się gorszą ich sprawnością, wielkość emisji będzie wyższa.

4. Podsumowanie

Istnieje konieczność podejmowania działań mających na celu ograniczenie emisji pierwiastków ekotoksycznych do atmosfery z procesów spalania węgla kamiennego. Jednym ze sposobów jest podanie węgla procesom wzbogacania i odkamieniania. Koncentraty z tych procesów charakteryzowały się bardziej stabilnymi parametrami oraz korzystnie niższymi wskaźnikami emisji rtęci i dwutlenku siarki.

W przypadku elektrowni węglowych, proces wzbogacania może pozwolić na obniżenie wskaźnika emisji rtęci o połowę w stosunku do węgla surowego, tzn. do poziomu 0,3-2,4 µg/MJ. Obniżeniu ulega również wskaźnik emisji dwutlenku siarki, a największe obniżenie obserwowane jest dla koncentratów ze wzbogacania na mokro, głównie ze względu na znacznie wyższą kaloryczność.

Szczególny przypadek stanowią odbiorcy z sektora komunalno-bytowego. Użytkownicy domowi nie posiadają technicznych możliwości do obniżenia emisji rtęci i dwutlenku siarki, a jest ona tym wyższa, im wyższa jest ich zawartość w spalonym węglu. W porównaniu do elektrowni, uzyskane wskaźniki emisji rtęci z sektora komunalno-bytowego są dwukrotnie wyższe, a wskaźniki emisji dwutlenku siarki nawet dziesięciokrotnie wyższe. Z tego też powodu do sektora komunalno-bytowego powinny być kierowane węgle poddane procesowi wzbogacania o możliwie najniższej zawartości rtęci i siarki.

Praca została sfinansowana z Subwencji Badawczej AGH nr 16.16.210.476

Literatura

- BAIC I., BLASCHKE W., SOBKO W. 2015a - Badania nad odkamienianiem energetycznego węgla kamiennego na powietrznych stołach koncentracyjnych. *Rocznik Ochrona Środowiska* t.17, s. 958-972.
- BAIC I., BLASCHKE W., GÓRALCZYK S., SZAFIARCZYK J., BUCHALIK G., 2015b - Nowa ekologiczna metoda usuwania zanieczyszczeń skałą płonną z urobku węgla kamiennego. *Rocznik Ochrona Środowiska* t.17, s.1274-1285.
- BAT-LCP 2017 - Decyzja Wykonawcza Komisji (UE) 2017/1442 z dnia 31 lipca 2017 r. ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) w odniesieniu do dużych obiektów energetycznego spalania zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE.
- BLASCHKE W. 2009 - Przeróbka węgla kamiennego – wzbogacania grawitacyjne. Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków.
- BLASCHKE W. 2011 - Problem głębokości wzbogacania węgla kamiennego energetycznego przed jego użytkowaniem w energetyce. XXV Konferencja Zagadnienia surowców energetycznych i energii w gospodarce krajowej, Zakopane, 9-12.10.2011 r.
- BLASCHKE W., BAIC I., SOBKO W., BIEL K. 2016 - Usuwanie siarki z węgla kamiennego z wykorzystaniem stołu koncentracyjnego FGX. *Zeszyty naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN* t. 95, s. 137-144.
- BORODENKO A., PROKOPOWICZ A. 2007 - Stężenia par rtęci w powietrzu w Katowicach. *Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochrona Pracy w Katowicach* 1(3), s. 23-30.
- BURMISTRZ P., KOGUT K., MARCZAK M., ZWOŹDZIAK J. 2016 - Lignites and subbituminous coals combustion in Polish power plants as a source of anthropogenic mercury emission. *Fuel Processing Technology* t. 152, s. 250–258.
- BURMISTRZ P., DZIOK T., BYTNAR K. 2017 - Zawartość rtęci w odpadach z procesu wzbogacania węgla kamiennych oraz ubocznych produktach spalania węgla w aspekcie ich utylizacji. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN* t. 98, s. 115-124.
- CHOU C.-L. 2012 - Sulfur in coals: A review of geochemistry and origins. *International Journal of Coal Geology* t. 100, s. 1–13.
- DZIOK T., STRUGAŁA A. 2017 - Preliminary assessment of the possibility of mercury removal from hard coal with the use of air concentrating tables. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 33(4), s. 125–142.
- DZIOK T., BAIC I., STRUGAŁA A., BLASCHKE W. 2019a - Ekologiczne i ekonomiczne aspekty procesu suchego odkamieniania węgla kamiennych. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN* t. 108, s. 99-110.
- DZIOK T., STRUGAŁA A., WŁODEK A., 2019b - Studies on mercury occurrence in inorganic constituents of Polish coking coals. *Environmental Science and Pollution Research* t. 26, s. 8371–8382.
- DZIOK T., GRZYWACZ P., BOCHENEK P., 2019c - Assessment of mercury emissions into the atmosphere from the combustion of hard coal in a home heating boiler. *Environmental Science and Pollution Research* t. 26, s. 22254–22263.
- EEA 2019 - National emissions reported to the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP Convention). European Environment. <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/national-emissions-reported-to-the-convention-on-long-range-transboundary-air-pollution-lrtap-convention-13#tab-european-data> accessed (Dostęp 16.03.2020).
- GAWENDA T., KRAWCZYKOWSKI D., MARCINIAK-KOWALSKA J. 2014 - Rozdrabnianie, klasyfikacja granulometryczna i wzbogacanie węgla do zgazowania naziemnego w generatorze fluidalnym. Wydawnictwo Grafpol, Wrocław.
- HŁAWICZKA S., KUBICA K., ZIELONKA U. 2003 - Partitioning factor of mercury during coal combustion in low capacity domestic heating units. *The Science of the Total Environment*, t. 312, s. 261–265.
- JĘDRAK J., KONDURACKA E., BADYDA A.J., DĄBROWIECKI P. 2017 - Wpływ zanieczyszczeń powietrza na zdrowie, *Krakowski Alarm Smogowy*, Kraków.
- KOT K., KOSIK-BOGACKA D., ŁANOCHA-ARENARCZYK N. 2016 - Wpływ związków rtęci na organizm człowieka. *Farmacja współczesna* t. 9, s. 210-216.
- KOBIZE 2019 - Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2015 - 2017 w układzie klasyfikacji SNAP. Raport syntetyczny, 2019, Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBIZE), Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa.
- KRAWCZYK P. 2020 - Ocena stanu górnictwa węgla kamiennego w Polsce w latach 2016-2018 przy wykorzystaniu metody bilansu dochodów publicznych. „Przeгляд Górnicy”, t.76(4), s. 44-54.
- KRAWCZYK E., ZAJEMSKA M., WYLECIAŁ T. 2013 - Mechanizm chemiczny powstawania i usuwania SO_x w procesie spalania węgla. *Chemik* t. 67(10), s. 856-862.
- LANGAUER-LEWOWICKA H., PAWLAS K. 2017 - Środowiskowe narażenie na metylortęć - jako czynnik ryzyka zaburzeń neurorozwojowych, *Medycyna Środowiskowa - Environmental Medicine* t. 20(4), s. 45-50.
- MAKOWSKA D., BYTNAR K., DZIOK T., ROZWADOWSKA T. 2014 - Wpływ procesu wzbogacania na zawartość niektórych metali ciężkich

- w polskich węglach kamiennych. *Przemysł Chemiczny* t. 93(12), s. 2048–2053.
- MAKOWSKA D., WIEROŃSKA F., DZIOK T., STRUGAŁA A. 2017 - Emisja pierwiastków ekotoksycznych z procesów spalania paliw stałych w świetle regulacji prawnych. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 20(4), s. 89–102.
- MICHALAK J. 2014 - Wybrane aspekty oddziaływania elektrowni na środowisko. „Przeгляд Elektrotechniczny”, t. 90(10), s. 152-156.
- MICHALSKAA., BIAŁECKA B. 2012 - Zawartość rtęci w węglu i odpadach górniczych. *Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko, Główny Instytut Górnictwa*, nr 3, s. 75-87.
- MIJAŁ W. 2019 - Współczesne grawitacyjne suche metody wzbogacania ziaren drobnych. „Przeгляд Górnicy”, t. 75(6), s. 36-40.
- Uchwała** ... 2019 – Uchwała Nr 34 Rady Ministrów z dnia 29 kwietnia 2019 r. w sprawie przyjęcia Krajowego programu ograniczania zanieczyszczenia powietrza.
- PEP 2040** - Polityka energetyczna Polski do 2040 r. – strategia rozwoju sektora paliwowo-energetycznego, Ministerstwo Energii, Warszawa 2019.
- PYKA I., WIERZCHOWSKI K. 2010 - Problemy z rtęcią zawartą w węglu kamiennym. „Górnictwo i Geoinżynieria”, t. 34, z. 4/1, s. 241-249.
- ROSZKOWSKI M., KOWALEWSKI K., MOSKWIK K., KRUPA K. 2019 - PEP 2040- komentarz Dlaczego warto liczyć pieniądze w energetyce, Instytut Jagielloński.
- STALA- SZLUGAJ K. 2011 - Spalanie węgla kamiennego w sektorze komunalno-bytowym – wpływ na wielkość „niskiej emisji”. *Rocznik Ochrona Środowiska*, t. 13, s. 1877-1889.
- WHO** 2017 - World Health Organization: *Mercury and health*. marzec 2017. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health> [Dostęp 29.05.2020]
- WICHLIŃSKI M., KOBYLECKI R., BIS Z. 2014 - Możliwości usuwania rtęci ze spalin w urządzeniach do oczyszczania gazów. „Polityka Energetyczna” – *Energy Policy Journal* t. 17(4), s. 317-328.
- WICHLIŃSKI M., WIELGOSZ G., KOBYLECKI R. 2019 - The effect of circulating fluidized bed boiler load on the emission of mercury. *Journal of the Energy Institute* t. 92, s. 1800-1806.
- WIERZBIŃSKA M., SZCZOTKA A. 2013 - Emisja zanieczyszczeń do atmosfery a nowoczesne technologie, na przykładzie elektrowni Jaworzno III w Jaworznie. „Inżynieria Ekologiczna” t. 33, s. 175-182.
- World Energy Outlook** 2019 - <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019> (Dostęp 16.05.2020).
- ZHANG H., ZHAO S., NIU Q., CHEN S., MENG X., ZHANG D, LI M., LIANG P. 2019 - Mercury distribution in Guizhou bituminous coal and its releasing behavior during mild pyrolysis process. *Fuel Processing Technology* t. 185, s. 38–45.
- ZHANG K., YANG S., LIU S., SHANGGUAN J., DU W., WANG Z., CHANG Z. 2020 - New strategy toward household coal combustion by remarkably reducing SO₂ emission. *American Chemical Society Omega* t. 5(6), s. 3047-3054.

Artykuł wpłynął do redakcji – marzec 2021
Artykuł akceptowano do druku – 15.05.2021