



Badania paliw stałych pod kątem ograniczania emisji rtęci z bloków węglowych

Maciej Cholewiński^{a*}

REKOMENDOWANE PRZEZ: *prof. dr hab. inż. Wiesław Rybak, prof. zw. PWr*

^a *Katedra Technologii Energetycznych, Turbin i Modelowania Procesów Ciepłno-Przepływowych*

* *maciej.cholewinski@pwr.edu.pl, tel. 71 320 42 68*

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono zagadnienie antropogenicznej emisji rtęci w skali Polski i świata. Wskazano na dominującą rolę w opisywanym zjawisku działalności sektora energetycznego, wciąż wyraźnie bazującego na technologiach spalania paliw stałych (głównie węgla energetycznych). Uznano za istotny, w przypadku emisji analizowanego metalu ciężkiego, wpływ poszczególnych parametrów użytkowych - zarówno paliw, jak i samego procesu spalania - na kształtowanie specjacji rtęci w spalinach kotłowych oraz wskazano te, których oznaczenia mogą prowadzić do doboru surowców o korzystnym wpływie (technicznym, ekonomicznym, środowiskowym) na techniki ograniczania emisji rtęci. W publikacji zaprezentowano prowadzone prace laboratoryjne umożliwiające selekcję różnych nośników energii pod kątem prowadzenia metod tzw. pierwotnych (przedprocesowych) i wtórnych (powstałych już po uwolnieniu zanieczyszczenia). Porównano ponadto wyniki otrzymane dla różnych paliw (węgli kamiennych i brunatnych, biomas stałych, paliw alternatywnych). Przytoczono prowadzone obecnie w naszym kraju projekty badawcze, zmierzające do opracowania skutecznych technik ochrony środowiska przed ładunkami rtęci wprowadzanymi wraz ze spalinami kotłowymi.

SŁOWA KLUCZOWE: *emisja rtęci, badania paliw stałych, ograniczanie emisji*

1. WPROWADZENIE

Jakość powietrza atmosferycznego oraz związane z nią transport zanieczyszczeń między sąsiadującymi ekosystemami (atmosferą, hydrosferą oraz pedosferą) coraz częściej rozpatrywane są w kontekście występowania, w sposób niekontrolowany, w środowisku naturalnym metali ciężkich. Szczególną uwagę przywiązuje się do rtęci, przez wiele lat znajdującej się w powszechnym zastosowaniu m.in. dzięki świetlówkom, elektronice użytkowej, technice dentystycznej czy też aparaturze pomiarowej. Stanowi jeden z pierwiastków tworzących skorupę ziemską, przez co towarzyszy procesom

przerobu surowców kopalnych i minerałów. Jednoznaczne określenie jej negatywnego wpływu na organizmy żywe (m.in. indycent w japońskiej prefekturze Kumamoto - opisany w dalszej części wprowadzenia) oraz poznanie mechanizmów migracji skutkują stopniowym odchodzeniem od wykorzystujących ją technologii. Zjawisko to normowane jest przez rozpoczęte pod koniec XX wieku prace legislacyjne nad zaganieniami ograniczania antropogenicznej emisji związków rtęci do środowiska naturalnego.

Analizowany pierwiastek w najbliższym czasie bezpośrednio wpływał będzie również na kształt sektora produkcji energii elektrycznej i ciepła. Rtęć stanowi naturalny składnik paliw kopalnych, występujący w nich zarówno pod postacią organiczną, jak i nieorganiczną (m.in. związany z pirytem FeS_2) [4]. Stosunkowo niska temperatura wrzenia związków metalu ciężkiego sprawia, iż podczas spalania zawierających je nośników energii przechodzi ona do fazy gazowej (w temperaturze procesu w postaci nieutlenionej Hg^0). Występujące następnie w ciągu spalinowym procesy ochładzania spalin oraz kontakt z pozostałymi składnikami gazów odlotowych prowadzą do jej częściowego utlenienia do formy gazowej Hg^{2+} oraz zjawisk adsorpcji na powierzchni popiołów (przyczyniających się do powstania formy Hg_p). Po opuszczeniu emitora, w zależności od ostatecznej postaci (specjacji w spalinach), w jakiej jest uwalniana do otoczenia wraz ze spalinami, jakości powietrza oraz warunków metrologicznych, może przemieszczać się jako zanieczyszczenie o zasięgu globalnym. Rtęć jako komponent środowiska nie ulega biodegradacji, stąd też raz uwolniona swobodnie migruje między kolejnymi komponentami środowiska, oddziałując na egzystujące w nich organizmy żywe.

Migracja rtęci jest szczególnie niebezpieczna w przypadku wystąpienia zjawiska jej akumulacji w hydrosferze. Po dostaniu się do środowisk wodnych jej związki mogą podlegać przemianom biochemicznym z udziałem bakterii (tzw. metylacji) [5]. Powstające w ten sposób organiczne związki rtęci, stanowiące pochodne metylortęci, cechują się dobrą rozpuszczalnością w tłuszczach, przez co charakteryzuje je wyraźna podatność na gromadzenie się w organizmach żywych – począwszy od gatunków najniższego rzędu. Na drodze zjawiska biomagnifikacji, pomimo nawet pozornie niskiego stężenia rtęci w otaczającym środowisku wodnym, dochodzi do akumulacji zanieczyszczenia u przedstawicieli kolejnych poziomów łańcuchów troficznych.

Znajomość wodnych łańcuchów pokarmowych sprawia, iż rtęć gromadzona w strukturze planktonu bezpośrednio zagraża także człowiekowi, posiadającemu w swojej diecie owoce morza oraz ryby. Skutki wejścia analizowanego metalu ciężkiego w obszar diety człowieka ujawniły się m.in. w 1956 roku w japońskiej zatoce Minamata (w obrębie wspomnianej prefektury Kumamoto). Okoliczni mieszkańcy, spożywając florę morską narażoną na pochłanianie dawek rtęci wprowadzanych wraz ze ściekami z okolicznej fabryki (spełniających ówczesne normy środowiskowe), zostali zatruci związkami rtęci - spośród odnotowanych do 2002 roku blisko 2500 zachorowań około 1700 zakończyło się śmiercią. Drugi udokumentowany przypadek rtęcy w Japonii zanotowano w 1965 r. w prefekturze Niigata. Rtęć nagromadzona w organizmie niszczy ośrodkowy układ nerwowy oraz uszkadza rozwijający się płód ludzki. Prowadzi do nieodwracalnych chorób psychicznych, neurodegeneracyjnych (m.in. choroby Alzheimera), autyzmu. Przyczynia się także do zaburzeń zmysłów, uszkadza wątrobę oraz układ immunologiczny [8]. Co istotne, poza pokarmem do organizmu ludzkiego rtęć może także trafiać przez kontakt ze skórą lub przez układ oddechowy.

Obserwacje skutków obcowania człowieka ze związkami rtęci oraz znajomość me-

chanizmów powstawania zanieczyszczeń tego typu potwierdzają słuszność prowadzenia prac nad ograniczaniem zjawiska wprowadzania rtęci do środowiska. Jedyne jednak zintegrowane, kompleksowe podejście do zagadnienia, obejmujące swoim działaniem instalacje przemysłowe, handel oraz stosowane technologie ochrony środowiska, pozwoli na skuteczną ochronę środowiska oraz zdrowia i życia organizmów żywych w nim egzystujących.

Głównym zorganizowanym źródłem emisji rtęci do środowiska są procesy spalania paliw, głównie węgla, w energetyce [6][7]. Czynnione obecnie prace nad ograniczeniem ilości mas pierwiastka wprowadzanych do otoczenia z tego sektora, poza aspektem czysto środowiskowym, uwzględniać muszą także prognozy społeczne oraz techniczne. Systematyczny wzrost liczby ludności świata (do 2030 roku liczba ludności ma zwiększyć się o ok. 1,4 mld w stosunku do 7 mld w 2008 [9]) oraz towarzyszący mu wzrost popytu na energię elektryczną (nawet pomimo czynionych prac nad zwiększeniem efektywności produkcji, przesyłu i dystrybucji) przyczynią się do globalnego zwiększenia generacji różnych form użytecznych energii z jednostek węglowych (o 67% do 2035 r. z poziomu bazowego 7700 EWh w 2008 r. [10]) – nawet pomimo rozwoju odnawialnych źródeł energii, energetyki jądrowej oraz bloków opalanych gazem. W Polsce, stanowiącej wyraźną monokulturę węglową (w 2012 r. ok. 83% energii – 134,6 TWh – znajdującej się w obrocie w KSE pochodziło ze spalania węgla energetycznych [11]), w 2030 r. paliwa tego typu powinny pokrywać około 57% produkcji energii elektryczną netto (węgiel kamienny 71,2 TWh, węgiel brunatny 42,3 TWh) – w przytoczonych danych uwzględniono powstanie do tego czasu elektrowni jądrowej o rocznej produkcji 31,6 TWh energii elektrycznej oraz udział OZE w strukturze KSE na poziomie blisko 19% [16]. Węgiel nadal pozostawał więc będzie głównym nośnikiem energii w kraju, stając w opozycji do wyraźnych nacisków Unii Europejskiej oraz światowych organizacji proekologicznych na ograniczenie wykorzystania tego rodzaju paliwa w energetyce. Realizowana przez wspomniane wspólnoty polityka klimatyczna zwraca w tym przypadku uwagę głównie na towarzyszącą pracy jednostek węglowych wzmoczoną emisję do atmosfery różnych zanieczyszczeń przemysłowych, także rtęci.

Rtęć, do tej pory zanieczyszczenie nienormowane w polskiej energetyce zawodowej (poza spalarniami odpadów), już od 2016 roku (na mocy Dyrektywy IED) zostanie włączona do grona związków podlegających rejestrowalnej emisji do środowiska. Jej pomiary oraz narzucane standardy dotyczyć będą także mniejszych obiektów energetycznych (m.in. lokalnych ciepłowni i elektrociepłowni), do tej pory nieobjętych obowiązującymi ustawami (dyrektywa LCP - moce cieplne na źródło powyżej 50 MW_t). Na świecie obowiązują już lokalne standardy emisyjne dotyczące emisji rtęci (USA – dyrektywa MATS, Holandia, Niemcy). Zakładają one m.in. skuteczność wychwytu rtęci w bloku energetycznym na poziomie co najmniej 90% pierwiastka wprowadzanego do spalania wraz z węglem oraz stężenia zanieczyszczeń na poziomie 2,5–5 μg/m³_{st} [22]. Fakt ten przyczyni się do wzrostu kosztów produkcji energii w instalacjach wyposażonych w kotły węglowe. Pomimo ustalonych okresów przejściowych oraz warunkowych zwolnień jednostek z wymogu spełniania nowych standardów emisyjnych, zasadne jest więc opracowywanie tanich, skutecznych technik ograniczania emisji rtęci w kontekście siłowni ciepłych opalanych paliwami stałymi. Wzrost zainteresowania zagadnieniami proekologicznymi skutkuje systematycznym postępowaniem (technicznym i ekonomicznym), obejmującym przede wszystkim stosowane technologie energetyczne, w ramach tzw. zintegrowanej ochrony środowiska naturalnego – zarówno w aspekcie sposobu produk-

cji (tzw. metody pierwotne), jak i wychwyty powstających zanieczyszczeń (metody wtórne).

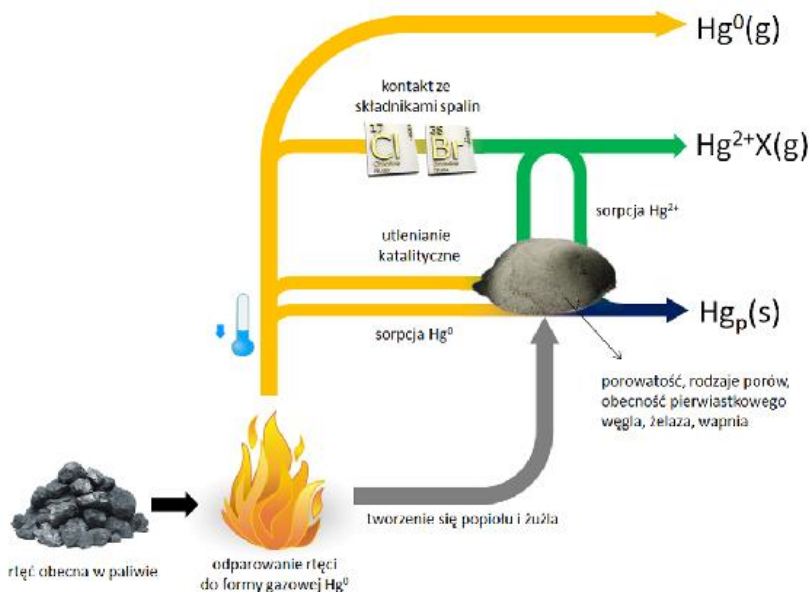
W przypadku rtęci, ograniczanie emisji której prowadzić można m.in. przez dobór paliwa bądź wykorzystanie istniejących układów ochrony atmosfery, zasadne staje się optymalizowanie każdego procesu produkcyjnego bazującego na procesie spalania paliw kopalnych poprzez kontrolowane kształtowanie specjacji pierwiastka w gazach odlotowych bądź też ograniczanie jego zawartości w spalonym paliwie. Zjawiska sprzyjające ograniczaniu emisji rtęci do środowiska, mające miejsce w popularnych obecnie technologiach odazotowania (SCR, SNCR), odpylania (odpylacze elektrostatyczne, tkaninowe) oraz odsiarczania (metodami tzw. mokrymi, półsuchymi) gazów odlotowych, wymagają występowania metalu ciężkiego w spalinach w odpowiedniej postaci, najczęściej Hg^0 lub Hg^{2+} [17]. Usuwanie rtęci z paliwa jeszcze przed procesem spalania będzie z kolei tym skuteczniejsze, im precyzyjniej uda się zidentyfikować grupy związków, w których występuje (substancja mineralna, piryty, związki organiczne, części lotne).

Osiągnięcie spodziewanych standardów emisyjnych rtęci wymagać będzie najprawdopodobniej implementacji kilku metod redukcji równocześnie. Odpowiedni dobór paliwa oraz wiedza na temat wpływu różnych parametrów procesowych na formy występowania rtęci w spalinach mogą zmniejszyć wymagania środowiskowe (związane z wprowadzaniem metali ciężkich) narzucane na przytoczone powyżej instalacje „współtowarzyszące” oraz komercyjne techniki wychwyty rtęci, opierające się w znacznej mierze na iniekcji węgla aktywnego bądź też dodatkowych utleniaczy do spalin [20].

2. ZACHOWANIE SIĘ RTĘCI PODCZAS SPALANIA

Rtęć jest naturalnym składnikiem skorupy ziemskiej, z racji czego powszechnie występuje w kopalinach stanowiących surowce energetyczne. Pojawia się w nich zarówno w postaci związków organicznych, jak i nieorganicznych. Jak już zaznaczono, w spalinach kotłowych może występować w trzech zasadniczych formach: gazowej nieutlenionej (Hg^0 , nierozpuszczalnej w wodzie), gazowej utlenionej (rozpuszczalnej w wodzie, Hg^{2+}) oraz związanej z popiołem (Hg_p , będącej wynikiem zjawisk sorpcji obu form gazowych na powierzchni stałych odpadów paleniskowych). Podczas spalania, w temperaturze ponad $750\text{ }^\circ\text{C}$, w spalinach występuje praktycznie tylko postać Hg^0 . Pojawianie się pozostałych dwóch form to efekt ochładzania spalin, w trakcie którego, w kontakcie z gazowymi (chlor, brom) i stałymi składnikami spalin, instensyfikacji ulegają zjawiska utleniania oraz sorpcji par rtęci (rys. 2.). Mnogość zachodzących reakcji oraz znaczna liczba czynników pośrednio (np. obecność tlenków siarki inhibitujących oddziałujących na procesy utleniania rtęci za pośrednictwem chloru i bromu) i bezpośrednio wpływających na finalną specjację pierwiastka sprawiają, iż tworzone modele analityczne i związane z nimi obliczenia obciążone mogą być dużym błędem. Zjawiskiem podlegającym wzmożonym analizom jest m.in. zagadnienie adsorpcji par rtęci na powierzchni generowanych popiołów lotnych, często poprzedzone utlenianiem heterogenicznym. Wskazuje się w tym miejscu na wiele parametrów jakościowych popiołów (porowatość, powierzchnia właściwa, skład tlenkowy, wielkość ziaren, zawartość pierwiastka węgla), mających znaczący wpływ na intensywność zjawisk, a tym samym na specjację pierwiastka w spalinach [21].

Można przyjąć, iż współczesne techniki wychwyty rtęci winny być skierowane w pierwszej kolejności na intensyfikację zjawiska utleniania rtęci w gazach odlotowych wraz z sorpcją jej par na powierzchni wychwytywanych materiałów stałych bądź też



Rys. 1: Przemiany rtęci w czasie spalania węgla

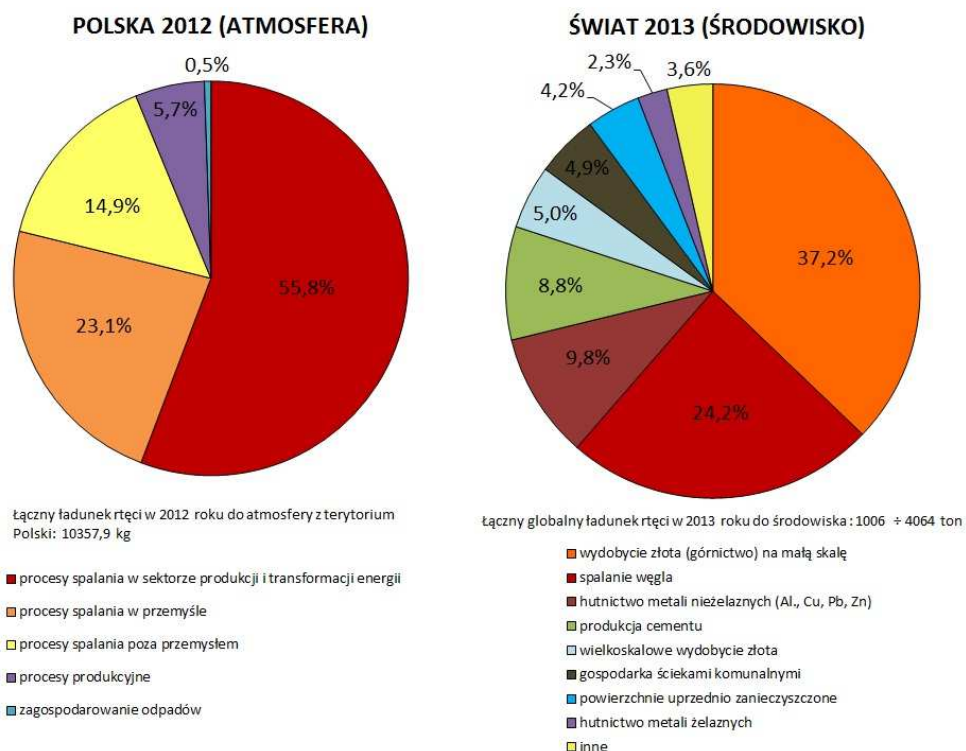
ograniczanie występowanie pierwiastka w stosowanym paliwie (na drodze selekcji nośników energii bądź procesów ich przerobu). W tym celu niezbędna jest weryfikacja wszystkich parametrów, których odpowiedni poziom w trakcie procesu pozwoli na dotrzymanie przytoczonej tezy. Uznaje się, iż ważniejszymi parametrami wpływającymi na przemiany rtęci i stopień jej utlenienia w spalinach są: zawartość rtęci, chloru, bromu i siarki w paliwie, jakość generowanych popiołów lotnych (porowatość, występowanie związków o charakterze katalitycznym), parametry spalania paliwa (profil temperatury, czas przebywania), interakcja z urządzeniami oczyszczania spalin, typ kotła, warunki przepływowe (czas kontaktu spalin) [17][20][21].

Znajomość procesów kształtowania specjacji oraz ich umiejętna implementacja w instalacjach przemysłowych znajdują zastosowanie również w przypadku metod tzw. wtórnych (po uwolnieniu zanieczyszczenia z paliwa w trakcie procesu). W przypadku mokrych instalacji odsiarczania spalin, wysokiej skuteczności wychwytu rtęci spodziewać się można jedynie w przypadku formy gazowej Hg^{2+} oraz Hg_p . Rtęć metaliczna - lotna, trudno rozpuszczalna w wodzie, nie jest zatrzymywana w adsorberach stosowanych w przypadku tego typu technologiach. Całkowita skuteczność wychwytu rtęci w tym przypadku szacowana jest na około 55% pierwiastka obecnego w spalanych paliwie (z czego rtęci utlenionej – 75–99%) [17]. W przypadku instalacji odpylających, efekt środowiskowy w postaci redukcji emisji rtęci będzie tym wyższy, im więcej pierwiastka uda się zgromadzić w obrębie wychwytywanych popiołów.

Identyfikacja takich parametrów użytkowych paliwa jak zawartość rtęci, chloru, bromu, siarki, kaloryczność winna stanowić podstawowy etap selekcji paliw pod kątem ograniczania emisji rtęci. Intensyfikacji podlegać powinny także prace nad ustaleniem przedprocesowych metod usuwania pierwiastka z paliwa (podczas procesów wzbogacania i uszlachetniania bądź obróbki termicznej).

3. KONWENCJA RTĘCIOWA

Konwencja rtęciowa stanowić będzie pierwszy ogóln światowy akt prawny traktujący o zintegrowanej ochronie środowiska naturalnego przed skutkami obecności rtęci. Rozmowy rozpoczęte przez Program Środowiskowy ONZ (UNEP) w I połowie XIX wieku prowadzone były podczas licznych paneli dyskusyjnych (Sztokholm, Chiba, Nairobi, Puenta del Este, Genewa). Koniec wstępnych prac nad dokumentem miał miejsce w trakcie konferencji w Kumamoto w październiku 2013 roku, kiedy zaproponowano pierwsze narzędzia i obszary działalności konwencji. Przewiduje się jej wejście w życie w latach 2017-2019 (po stworzeniu ostatecznej jej wersji i ratyfikacji przez minimum 150 krajów) [22]. Unia Europejska uznawana jest za zwolennika proponowanej w Konwencji polityki środowiskowej, z racji czego perspektywa wejścia w życie wiążących narzędzi proekologicznych dotyczyć będzie wszystkich jej krajów członkowskich, w tym również Polski. Obejmować one będą, poza standardami emisyjnymi narzucającymi na jednostki przemysłowe oraz dokumentami BAT i BEP, także krajowe limity wprowadzanych mas rtęci. Państwa, które przekroczą próg emisji pierwiastka do atmosfery równy 10 ton w skali roku (tzw. „duży emitent”), podlegać będą wzmożonej kontroli.



Rys. 2: Struktura emisji rtęci do atmosfery w Polsce (2012) oraz do środowiska na świecie (2013)

Analizując największe źródła emisji rtęci do atmosfery, zwrócono uwagę na dominujący wpływ działalności kotłów energetycznych – zawodowych i przemysłowych - opalanych węglem. Wyposażone w nie elektrownie, elektrociepłownie oraz ciepłownie

staną przed wyzwaniem bilansowania emisji rtęci z terenu zakładu. Wstępne dokumenty Konwencji wskazują także na emisję towarzyszącą pracy sektora metali nieżelaznych, spalarni odpadów oraz przemysłu cementowego. Założenia te są zgodne ze współczesnymi działaniami dotyczącymi inwentaryzacji emisji pierwiastka. Strukturę emisji rtęci w skali świata (2013 r., emisja do środowiska, szacunki UNEP) oraz Polski (2012 r., emisja do atmosfery, wg KOBiZE) przedstawiono na rys. 2.

W skali świata spalanie węgla stanowi o blisko 24% rocznego ładunku rtęci wprowadzanego do otoczenia, stanowiąc największe źródło emisji zorganizowanej. W przypadku Polski, prace ośrodków bilansujących wskazują na roczne ładunki rtęci wprowadzane do atmosfery na poziomie 10,0-14,5 ton, z czego blisko 95% w 2013 roku stanowiły procesy spalania (56% – w energetyce zawodowej, 23% – w przemyśle, 15% – poza przemysłem) [6][7]. Odnosząc powyższe wartości do wszystkich ekosystemów przyjąć można, iż atmosfera przyjmuje 64% łącznego ładunku krajowego w skali roku [12].

Przewiduje się, iż w momencie wejścia w życie postanowień Konwencji rtęciowej polska gospodarka powinna zostać zreorganizowana pod kątem wprowadzenia nowych wymagań środowiskowych. Kolejne wymagania narzuci także Dyrektywa 2010/75/UE (IED) – m.in. wymóg prowadzenia okresowych pomiarów całkowitej emisji rtęci z instalacji. Do tej pory w przypadku energetyki węglowej rtęć stanowiła związek nienormowany (wyjątkiem były spalarnie odpadów, gdzie graniczna wartość emisji zamykała się na poziomie $50 \mu\text{g}/\text{m}^3_{st}$).

Należy pamiętać, iż Konwencja rtęciowa dotyczy zintegrowanego podejścia do ochrony środowiska naturalnego przed niezorganizowaną obecnością analizowanego pierwiastka. Poza minimalizacją jego emisji do atmosfery, związanej z działalnością przemysłu oraz sektora komunalno-bytowego, ma ona na celu wymuszenie obniżenia podaży rtęci na rynkach światowych, redukcję jej wykorzystania w technologiach przemysłowych, sektorze produkcji oraz usługach czy też wycofywanie z handlu międzynarodowego produktów zawierających metal ciężki (światłówki, amalgamat dentystyczny, manometry różnicowe, termometry cieczowe, elektronika – m.in. monitory LCD).

4. PROPONOWANE DOKUMENTY BAT W RAMACH KONWENCJI RTĘCIOWEJ

W przypadku emisji rtęci, zespół ekspertów z ramienia UNEP zaproponował zbiór dokumentów BAT dedykowanych instalacjom spalającym węgiel [14]. Zawiera on takie technologie jak:

- obróbka wstępna węgla – flotacja (usunięcie popiołu), odsiarczanie (usunięcie pirytu),
- komponowanie mieszanin węgla w oparciu o odpowiednie parametry użytkowe (zawartość halogenków, siarki),
- współspalanie węgla z biomasą (w sposób naturalny zawierającej zwiększoną zawartość chloru),
- dodatki związków chloru i bromu (do paliwa lub spalin),
- wysokosprawne instalacje odpylania (elektrofiltry, filtry tkaninowe), odazotowania (SCR – dobór katalizatorów) oraz odsiarczania (metody mokre i półsuche – dodatki utleniaczy lub sorbentów do mieszaniny reakcyjnej),
- iniekcja sorbentów (węgle aktywne, związki organiczne) do spalin lub stosowanie stałych złóż adsorpcyjnych.

Część z powyższych procesów, pomimo efektu środowiskowego w postaci finalnej redukcji emisji rtęci, mogą niekorzystnie wpływać na pracę bloku węglowego. Do zidentyfikowanych problemów podczas ich stosowania zalicza się takie zjawiska jak:

- zużłowanie i popielenie (związane z dodatkiem biomasy i zmianą parametrów popiołów, m.in. temperatury mięknięcia),
- korozja chlorkowa (zwiększona obecność chloru przyczynia się do zjawisk niszczenia parowników i innych powierzchni wymiany ciepła),
- zmiana parametrów eksploatacyjnych instalacji ochrony atmosfery (nowe wymagania związane z wychwytem rtęci mogą stać w opozycji do ograniczania emisji innych zanieczyszczeń),
- spadek jakości popiołów lotnych, generowanie odpadów stałych zawierających rtęć (problem utylizacji żużli i popiołów, spadek ich wartości handlowej),
- spadek dyspozycyjności i sprawności instalacji (przyczyniający się do wzrostu emisji na jednostkę produkowanej energii),
- problemy eksploatacyjne - składowanie związków chemicznych (amoniak, ozon), nowe instalacje magazynowania i mielenia paliwa dodatkowego (biomasy).

Skutkuje to także wzrostem kosztów produkcji energii elektrycznej z racji potrzeby zakupu dodatkowych instalacji i materiałów eksploatacyjnych (sorbenty, utleniacze), a tym samym spadkiem konkurencyjności gospodarki opartej na węglu (w związku z wydatkami na redukcję emisji rtęci z bloków siłowni ciepłych).

Jak wskazano w poprzednich rozdziałach, pewnym potencjałem technicznym i środowiskowym cechują się tzw. metody pierwotne, zapobiegające uwalnianiu się zanieczyszczeń do gazów odlotowych w czasie realizowanego procesu technologicznego. W przypadku rtęci zaliczyć do nich można komponowanie mieszanek paliwowych, techniki usuwania metalu ciężkiego z paliwa oraz organizację procesu spalania pod kątem kontrolowanego kształtowania specjacji pierwiastka w spalinach. Powyższe zagadnienia wymagają jednak prac laboratoryjnych zasadniczo ukierunkowanych na:

- określenie typologii i właściwości użytkowych (analiza techniczna i pierwiastkowa) spalanych paliw stałych,
- selekcję surowców o niskiej zawartości rtęci bądź takich, w których związki rtęci mogą być łatwo usuwalne z paliwa za pomocą tanich metod przemysłowych,
- identyfikację technik i urządzeń do energetycznego spalania paliwa oraz ich optymalizację pod kątem mających miejsce w ich obrębie przemian rtęci,
- poznanie specyfiki przemian rtęci w spalinach (specjacji) w zadanych warunkach spalania, m.in. poprzez określenie mechanizmu katalitycznego utleniania homoi heterogenicznego, zjawisk chlorowania, sorpcji i utleniania różnych związków metalu ciężkiego na popiele lotnym.

Celem opisywanych działań jest selekcja paliw lub ich przetwarzanie – mające na celu usuwanie rtęci z surowego paliwa – oraz intensyfikacja występowania w spalinach kotłowych form: Hg^{2+} oraz Hg_p . Zabiegi te mają za zadanie zwiększyć rozpuszczalność w wodzie metalu ciężkiego oraz zmniejszyć złożoność procesów jego wychwytu [3].

5. METODY BADAWCZE

W badaniach prowadzonych na potrzeby określenia potencjału paliw w przypadku stosowania metod pierwotnych wykorzystuje się m.in. analizy fizyczne oraz pierwiast-

kowe. W ich ramach oznaczeniom podlegają takie wielkości jak zawartość rtęci, chloru, bromu, siarki w paliwie, kaloryczność, udział wilgoci i popiołu. Analizom poddaje się także formy występowania metalu ciężkiego, poszukując tych, których wysoka usuwalność jest możliwa do osiągnięcia m.in. podczas procesu termolizy czy też flotacji węgla. Ze względu na złożony charakter procesu spalania oraz potrzebę dotrzymania warunków technicznych i eksploatacyjnych instalacji niezbędne staje się jednocześnie określenie pozostałych parametrów użytkowych paliw (m.in. zawartości części lotnych, tlenu, wodoru). W badaniach, poza węglami energetycznymi, przeanalizowano także próbki biomasy i paliw alternatywnych, mogących stanowić jeden z komponentów mieszanek paliwowych o korzystnym wpływie – środowiskowym i ekonomicznym – na realizowane procesy wychwytu rtęci. Opisywane metody wykonano w Laboratorium Oznaczeń Emisji Rtęci przy Katedrze Technologii Energetycznych, Turbin i Modelowania Procesów Ciepłno-Przepływowych, funkcjonującej na Wydziale Mechaniczno-Energetycznym Politechniki Wrocławskiej.

Do badań wyselekcjonowano nośniki energii: węgle kamienne i brunatne, biomasę stałą oraz tzw. paliwa alternatywne. Na potrzeby przeprowadzonych badań wykorzystano procedury zawarte w normach:

- PN-G-04502:2014-11 *Węgiel kamienny i brunatny – Pobieranie i przygotowanie próbek do badań laboratoryjnych - Metody podstawowe,*
- PN-EN 15443:2011 *Stale paliwa wtórne – Metody przygotowywania próbki laboratoryjnej,*
- PN-EN 15002:2006 *Charakteryzowanie odpadów – Przygotowanie porcji do badań z próbki laboratoryjnej.*

Analizom podlegały reprezentatywne próbki paliw, uprzednio wysuszone oraz rozdrobnione do wielkości ziarna poniżej 200 μm (rys. 3.). Wszystkie analizowane próby znajdowały się w stanie analitycznym (powietrzno-suchym).



Rys. 3: Przygotowane do badań próbki paliwowe, od lewej: węgiel brunatny, węgiel kamienny oraz osad ściekowy

5.1. Analiza fizyczna

W ramach analizy fizycznej oznaczono zawartość wilgoci, popiołu oraz części lotnych zgodnie z zaleceniami zawartymi w normach:

- PN-G-04511:1980 *Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości wilgoci,*
- PN-EN 15414:2011 *Stale paliwa wtórne – Oznaczanie zawartości wilgoci metodą suszarkową,*
- PN-EN 14774-3:2010 *Biopaliwa stałe – Oznaczanie zawartości wilgoci - Metoda suszarkowa,*

- PN-G-04516:1998 *Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości części lotnych metodą wagową,*
- PN-EN 15402:2011 *Stale paliwa wtórne – Oznaczanie zawartości części lotnych,*
- PN-EN 15148:2010 *Biopaliwa stałe – Oznaczanie zawartości części lotnych,*
- PN-G-04512:1980 *Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości popiołu metodą wagową,*
- PN-EN 15403:2011 *Stale paliwa wtórne – Oznaczanie zawartości popiołu,*
- PN-EN 14775:2010 *Biopaliwa stałe – Oznaczanie zawartości popiołu.*



Rys. 4: Programowalny piec mufłowy CARBOLITE CWF1200



Rys. 5: Kalorymetr automatyczny IKA C2000 basic

W badaniach wykorzystano programowalny piec mufłowy CARBOLITE CWF 1200 (rys. 4.). Czas trwania procesu termicznej obróbki, szybkość nagrzewania oraz temperatury robocze dobierano zgodnie z normami podanymi powyżej.

5.2. Oznaczenie kaloryczności

Ciepło spalania analizowanych próbek zostało oznaczone za pomocą kalorymetru IKA C2000 basic (rys. 5.) zgodnie z normami:

- PN-ISO 1928:2002 *Paliwa stałe – Oznaczanie ciepła spalania metodą spalania w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej,*
- PN-G-04513:1981 *Paliwa stałe – Oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej,*
- PN-C-04375-3:2013-07 *Badanie paliw stałych i ciekłych – Oznaczanie ciepła spalania w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej,*
- PN-Z-15008-04:1993 *Odpady komunalne stałe – Badania właściwości paliwowych – Oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej.*

Wartość opałowa paliw została z kolei wyznaczona na podstawie zależności (zgodnie z normą PN-G-04510:1991):

$$Q_i = Q - 24,42 \cdot (W_t + 8,94H) \quad (1)$$

gdzie: Q_i – wartość opałowa w kJ/kg, Q – ciepło spalania w kJ/kg, W_t , H – zawartość wilgoci całkowitej oraz wodoru w %

5.3. Analiza pierwiastkowa

W ramach analizy pierwiastkowej oznaczono zawartości w analizowanych próbkach, takich pierwiastków jak węgiel, wodór, azot, siarka oraz rtęć. W tym celu wykorzystano automatyczne analizatory firmy LECO: TruSpec CHNS (rys. 7.) oraz AMA 254 (rys. 6.). Dla wybranych paliw wykonano oznaczenia zawartości chloru polegające na analizie obecności chlorków w wodnym roztworze (zaabsorbowanych na drodze kontaktu spalin z wodą zdemineralizowaną w bombie kalorymetrycznej) za pomocą metodą Mohra [1]. Zawartość pierwiastkowego tlenu została wyznaczona na podstawie formuły:

$$O = 100 - C - H - N - S - A - W_t \quad (2)$$

gdzie C, H, N, S, O, A, W_t – zawartość w paliwach, kolejno, węgla, wodoru, azotu, siarki, tlenu, popiołu oraz wilgoci całkowitej (w %).

Na potrzeby powyższych oznaczeń posłużono się standardowymi procedurami oraz aparaturą laboratoryjną. W pracach badawczych wykorzystano następujące normy:

- PN-G-04571:1998 *Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości węgla, wodoru i azotu automatycznymi analizatorami - Metoda makro*,
- PN-ISO 351:1999 *Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości siarki całkowitej - Metoda spalania w wysokiej temperaturze*,
- PN-ISO 15237:2007 *Paliwa stałe – Oznaczanie rtęci całkowitej w węglu*,
- PN-G-04562:1994 *Węgiel kamienny i brunatny – Oznaczanie zawartości rtęci*,
- PN-ISO 9297:1994 *Jakość wody – Oznaczanie chlorków - Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra)*,
- PN-ISO 9297:1994 *Stale paliwa wtórne – Metody oznaczania zawartości siarki (S), chloru (Cl), fluoru (F) i bromu (Br)*.

W przypadku analizatora rtęci AMA254, producent wskazuje ponadto na zgodność pracy urządzenia ze standardami ASTM D6722 oraz EPA Method 7473.



Rys. 6: Analizator AMA 254 do oznaczania rtęci całkowitej w paliwach stałych



Rys. 7: Zestaw TruSpec CHNS do analiz pierwiastkowych paliw stałych

W badaniach nad zawartością chloru posłużono się znormalizowaną metodą Mohra.

Polega ona na miareczkowaniu wodnego roztworu zawierającego chlorki za pomocą azotanu srebra. Zaabsorbowane jony oznaczane w czasie badań przechodzą do rozpuszczalnika podczas termicznej dekompozycji paliwa w bombie kalorymetrycznej, na dnie której znajduje się woda zdemineralizowana [1]. Zawartość chloru w analizowanych paliwach była oznaczana przez autora pracy [13].

6. WYNIKI BADAŃ

W tabeli 1 podano wyniki analizy elementarnej dla wybranych paliw w stanie analitycznym. Z kolei w tabeli 2 zamieszczono otrzymane wartości pochodzące z analizy fizycznej paliw oraz oznaczeń kaloryczności.

Tab. 1: Wyniki analizy pierwiastkowej wybranych paliw stałych

Nazwa próbki	Hg	Cl	C	H	N	S	O
-	ppm	%	%	%	%	%	%
Węgiel brunatny	0,5453	0,07	55,19	4,49	0,65	1,76	17,38
Węgiel kamienny A	0,1781	0,09	62,52	3,98	1,14	0,91	5,27
Węgiel kamienny B	0,0471	0,16	74,84	4,34	1,31	0,48	4,80
Węgiel kamienny C	0,0760	0,13	60,05	4,07	1,36	0,46	7,94
Biomasa stała A	0,0490	0,01	44,79	5,52	2,14	0,63	27,53
Biomasa stała B	0,0379	0,30	50,32	5,64	1,52	0,08	32,25
Biomasa stała C	0,0499	0,08	47,58	5,59	1,54	0,11	37,77
Makulatura	0,1370	0,05	42,65	5,46	0,24	0,13	33,65
RDF	0,6080	0,56	57,55	8,45	0,42	0,43	20,14
Osad ściekowy	0,8063	0,08	33,86	4,72	5,33	1,24	17,08

Zawartość rtęci w rozpatrywanych paliwach wahała się w zakresie 0,04–0,8 ppm w stanie analitycznym. Najniższe ilości metalu ciężkiego (poniżej 0,1 ppm) odnotowano w przypadku biomas oraz niskozasiarczonego węgla kamiennych. Do 0,2 ppm Hg zawierał bardziej zasiarczony węgiel kamienny oraz makulatura, stanowiąca jeden ze składników morfologicznych odpadów komunalnych. Powyżej 0,5 ppm rtęci na jednostkę masy wykazano w próbkach: węgla brunatnego (ponad 3x więcej aniżeli w węglach kamiennych), wysokokalorycznej frakcji odpadów (RDF) oraz osadu ściekowego. Odnosząc powyższy parametr do wartości opałowej, najwięcej rtęci na jednostkę energii chemicznej zakumulowanej w masie zawierać będą trzy ostatnie przytoczone paliwa. Z kolei biomasa stała oraz niskozasiarczone węgle kamienne charakteryzować się będą podobnymi wartościami tego wskaźnika użytkowego.

Relatywnie wysokie zawartości chloru (>0,1%) odnotowano w przypadku węgla kamiennych B i C (prawdopodobnie z racji obecności w obrębie substancji mineralnej NaCl lub KCl), biomas stałej „B” oraz próbki RDF (paliwa wytwarzane z frakcji takich jak gumy, tworzywa sztuczne, odpady biodegradowalne - składników zawierających znaczne zawartości chloru w swojej strukturze). Oznaczany w badaniach halogenek w przypadku węgla energetycznych zawierał się w przedziale 0,09–0,16 % masy - zakres ten potwierdzają dane przedstawione w literaturze [18]. Są to wartości dość korzystne w przypadku węgla energetycznych oraz intensywności zachodzących w spalinach procesów utleniania Hg^0 za pośrednictwem HCl [17]. Zawartość chloru w węglu brunatnym nie osiągnęła poziomu węgla kamiennych. Można więc stwierdzić, iż w przypadku mniej uwęglonych stałych paliw kopalnych spodziewać należy się ewen-

tualnych trudności w przypadku optymalizacji procesów spalania pod kątem samoistnego utleniania rtęci gazowej. Dla węgla kamiennych dostateczny efekt środowiskowy uzyskać można poprzez działania w obrębie komory spalania, węgle brunatne wymagają przede wszystkim przedsięwzięć zmierzających do redukcji mas rtęci w surowym paliwie.

Tab. 2: Wyniki analizy technicznej oraz badań kaloryczności wybranych paliw stałych

Nazwa próbki	Q	Q_i	A	V	W_t
-	kJ/kg	kJ/kg	%	%	%
Węgiel brunatny	19987	18900	16,13	44,44	4,39
Węgiel kamienny A	25210	24322	25,40	25,69	3,98
Węgiel kamienny B	29939	28976	13,60	26,64	0,63
Węgiel kamienny C	23432	22517	25,05	28,41	1,05
Biomasa stała A	17226	15951	16,81	68,44	2,85
Biomasa stała B	18855	17587	8,69	68,88	1,50
Biomasa stała C	18239	16985	6,02	73,74	1,39
Makulatura	16323	15049	14,49	68,92	5,46
RDF	28426	26560	12,13	78,59	0,88
Osad ściekowy	13769	12669	34,94	51,38	4,72

Skład pierwiastkowy poszczególnych grup paliw (węgle, biomasy, paliwa z odpadów) oraz ich parametry techniczne są zbliżone do wyników badań wykonanych przez autora pracy [2]. Wskazują one na wyraźne zróżnicowanie między poszczególnymi grupami paliw, szczególnie w przypadku zawartości części lotnych, tlenu, pierwiastkowego węgla, popiołu oraz kaloryczności. Fakt ten przyczynia się do niekorzystnych zjawisk skutkujących problemami eksploatacyjnymi w przypadku realizacji współspalania różnych paliw w obrębie bloku węglowego. Przykładowo, znaczne ilości części lotnych generują długi płomień wymagający dodatkowych ilości powietrza. W przypadku współspalania biomasy z węglem, celem zapewnienia stabilności płomienia pyłowego, należy kojarzyć paliwa o możliwie zbliżonej zawartości części lotnych bądź też ograniczać ilość dodawanego składnika. Im większe zróżnicowanie z kolei zawartości tlenu w strukturze paliwa, tym większych modyfikacji należy spodziewać się w przypadku układu doprowadzającego utleniacz w obręb spalanego paliwa. Te i inne zagadnienia sprawiają, iż dobór paliwa pod kątem ograniczania emisji rtęci musi uwzględniać także szereg innych wielkości charakterystycznych dla stosowanych nośników energii oraz samego procesu technologicznego. Jedynie takie podejście zagwarantuje wysoką dyspozycyjność instalacji oraz niską emisję zanieczyszczeń przypadającą na jednostkę wytwarzanej w bloku energii elektrycznej lub cieplnej.

Należy zaznaczyć, iż każdy proces doboru paliwa winien uwzględniać równoczesne występowanie w spalinach siarki i chloru – ze względu na zjawisko korozji chlorkowej oraz obecność wolnych cząsteczek halogenka (przyczyniających się do utleniania rtęci gazowej do postaci Hg^{2+}). W przypadku korozji chlorkowej wskazuje się, iż zjawisko to może przestać być groźne przy stosunku molowym S/Cl powyżej 2,2 [19]. Ewentualny dobór paliwa ze względu na zawartość chloru powinien więc uwzględniać fakt obecności siarki w układzie reakcyjnym, jakim są spaliny generowane przy danym współczynniku λ . Drugim obostrzeniem stanie się inhibicyjny charakter siarki w procesie przetwarzania HCl do Cl_2 , a więc związku o charakterze utleniającym w przypadku

rtęci metalicznej.

Analiza rozpatrywanych próbek biomasy uwidoczniła, poza przypadkiem próbki „A”, stosunkowo niską zawartość w tej grupie paliw siarki i popiołu. W przypadku dwóch próbek biomasy odnotowano zawartość chloru nie większą aniżeli w rozpatrywanych węglach kamiennych. Stosunkowo wysoka zawartość siarki w biomasowej próbce „A” oraz chloru w „B” sugerują, iż paliwa te mogą stanowić paliwa produkowane ze słomy [18]. Jak widać, rząd mniejszych zawartości rtęci aniżeli w węglu spodziewać się można w przypadku biomasy stałej (poniżej 0,05 ppm), w obrębie której spotkać można paliwa o zróżnicowanej zawartości chloru.

Kaloryczność (znacznie niższa w stanie roboczym ze względu na znaczną wilgotność tego rodzaju paliwa), niska zawartość chloru oraz wysoka rtęci i siarki wypadają niekorzystnie w przypadku węgla brunatnych i ewentualnych procesów redukcji emisji rtęci z opalanych tego typu paliwami bloków. W spalinach generowanych podczas ich spalania rtęć występować będzie głównie pod postacią Hg^0 , przez co praktycznie niezbędne staje się przedprocesowe usuwanie metalu ciężkiego z surowego węgla brunatnego. Potencjał techniczny i środowiskowy wykazuje w tym przypadku m.in. rozwiązanie pirolizy niskotemperaturowej [15].

7. PODSUMOWANIE

Prezentowane prace laboroatryjne pozwoliły na orientacyjne określenie potencjału środowiskowego każdej z grup paliw oraz identyfikację ewentualnych sposobów realizacji zagadnienia redukcji emisji rtęci w obrębie różnych nośników energii.

Na podstawie wykonanych badań stwierdzić można, iż w przypadku biomas stałych oraz węgla kamiennych mówić można o stosunkowo korzystnym składzie pierwiastkowym pod kątem stosowania w ich obrębie metod pierwotnych ograniczania emisji rtęci. W przypadku węgla brunatnych, bogatych w związki rtęci i jednocześnie ubogich w chlor, niezbędne staje się przede wszystkim przedprocesowe usuwanie metalu ciężkiego oraz intensyfikowanie procesów jego utleniania w ciągu spalinowym (np. przez wprowadzanie zewnętrznych utleniaczy bądź sorbentów). Paliwa alternatywne (RDF, zmieszane paliwa komunalne) będą korzystne jedynie w przypadku selekcji odpowiednich frakcji oraz wykorzystywaniu do produkcji grup morfologicznych o stosunkowo niskiej zawartości rtęci i siarki (np. makulatury).

Niezależnie od zawartości pozostałych pierwiastków w paliwie, każdy zabieg zmierzający do usunięcia rtęci ze spalanego paliwa skutkował będzie korzystnym zjawiskiem zmniejszenia unosu towarzyszącego pracy instalacji energetycznej. Poznanie grup związków rtęci w obrębie paliwa umożliwi dobór parametrów procesów flotacji czy też pirolizy niskotemperaturowej pod kątem usuwalności metalu ciężkiego. Zagadnienia selekcji paliw powinno nabrać znaczenia już po wejściu w życie spodziewanych standardów środowiskowych obejmujących rtęć. Przydatność każdego z nośników musi jednak uwzględniać każdorazowo zagadnienia dotrzymania wysokiej dyspozycyjności instalacji spalania oraz korzystnej ekonomii procesu wytwórczego. Wykorzystanie ich na skalę przemysłową winno obejmować selekcję stosowanych paliw oraz optymalizację, o ile nie wpłynie ona znacząco na zachodzące w obrębie komory procesy korozji oraz zużłowania i popielenia, warunków spalania. Dodatkowy efekt środowiskowy w postaci wychwytu metalu ciężkiego będzie efektem zwiększenia liczby wysoko sprawnych instalacji odpylania, odsiarczania i odazotowania spalin.

W przypadku metod pierwotnych ograniczania emisji rtęci z bloku węglowego zasadny staje się wybór paliwa o możliwie najmniejszej zawartości rtęci oraz siarki na jed-

nostkę masy, dużej kaloryczności, znacznej zawartości chloru i bromu oraz parametrach fizycznych (zawartość części lotnych, jakość popiołów) gwarantujących stabilną pracę jednostki [1]. W przeszłości, po wejściu w życie oczekiwanych standardów emisyjnych traktujących o rtęci, spodziewać się można zwiększenia presji na określenie przydatności potencjalnych złóż węgla pod kątem usuwalności rtęci. Ważne, aby ewentualne analizy nie obejmowały jedynie zawartości rtęci w jednostce masy, lecz odnosiły się również do wspomnianych wielkości. Procesy przerobu węgla takie jak wzbogacanie, uszlachetnianie czy też wstępna obróbka termiczna, pozwalają na usuwanie z paliwa rtęci związanej z pirytem, popiołem oraz tej, która tworzy związki o stosunkowo niskiej temperaturze wrzenia.

Ewentualne procesy utleniająco-absorpcyjne, oferowane w ramach metod wtórnych dedykowanych m.in. blokom węglowym, wymagają stosowania odpowiednich utleniaczy i stworzenia optymalnych warunków złożonego, wieloparametrowego procesu oczyszczania spalin przy wykorzystaniu zjawisk utleniania i absorpcji. Związkami docelowymi w tym przypadku mogą być chloryn sodu, podchloryn sodu czy też nadmanganian potasu, a samo przedsięwzięcie może być prowadzone przy jednoczesnym usuwaniu ze spalin tlenków siarki i azotu [3]. Pomimo pewnego potencjału technicznego jest to technologia w fazie badawczej, stąd też jej stosowalność już po wejściu w życie spodziewanych norm środowiskowych skierowanych na rtęć może okazać się trudna do implementacji na dużym obiekcie energetycznym. Stosowanie zewnętrznych utleniaczy takich jak chlor, brom, chloryn sodu, podchloryn sodu, chloran sodu, nadtlenek wodoru, podchloryn wapnia, nadmanganian potasu wymaga stosowania związków potencjalnie niebezpiecznych, których wykorzystanie w skali przemysłowej może być niemożliwe ze względów ekonomicznych, technicznych oraz eksploatacyjnych.

Presja wywierana na bloki węglowe ze strony Konwencji rtęciowej oraz Dyrektywy IED skutkuje podejmowaniem licznych prac laboratoryjnych nad rozwiązaniem problemu emisji rtęci z tego typu jednostek. Trwające obecnie prace w krajowych ośrodkach skupiają się m.in. na procesie pirolizy niskotemperaturowej węgla (Instytut Chemii i Przetwórstwa Węgla), technologii iniekcji sorbentów (organicznych, mineralnych) do spalin (Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie), autotermicznej termolizie niskotemperaturowej (Politechnika Częstochowska), adsorpcji rtęci ze spalin za pomocą kompozytów wielowarstwowych (Politechnika Łódzka, Polska Grupa Energetyczna) oraz tworzeniu bazy węgla krajowych pod kątem opracowania wytycznych dla metod redukcji emisji rtęci (IChPW, AGH, Główny Instytut Górnictwa, PCz) [15][22][23][24].

PODZIĘKOWANIA

Zadanie współfinansowane ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, Projekt systemowy „GRANT PLUS” (Program Operacyjny Kapitał Ludzki, Priorytet VIII Regionalne Kadry Gospodarki, Działanie 8.2 Transfer Wiedzy, Poddziałania 8.2.2 Regionalne Strategie Innowacji)



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



DOLNY
ŚLĄSK

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



LITERATURA

- [1] Cholewiński M., Szydełko A., *Techniki pomiaru zawartości rtęci, chloru i siarki w paliwach stałych*, Zeszyty Energetyczne. T. 1, Problemy współczesnej energetyki, 175–188, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2014.
- [2] Ferens W., *Kaloryczność paliw stałych*, Zeszyty Energetyczne. T. 1, Problemy współczesnej energetyki, 149–158, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2014.
- [3] Krzyżańska R., *Zintegrowane oczyszczanie spalin z SO₂, NO_x i Hg w układach mokrego odsiarczania spalin*, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, 93, seria Monografie, 58, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2014.
- [4] Yudovich Ya.E., Ketris M.P., *Mercury in coal: a review. Part 1. Geochemistry*, International Journal of Coal Geology, 62, 107–134, 2005.
- [5] Liu G., Cai Y., O'Driscoll N. *Environmental chemistry and toxicology of mercury*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2012.
- [6] Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami *Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2011-2012 w układzie klasyfikacji SNAP*, wersja v2, 2014.
- [7] United Nations Environment Programme *Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport*, UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, 2013.
- [8] Minamata Disease Archives, National Institute for Minamata Disease (www.nimd.go.jp), Ministry of the Environment, Japan (pobrano ze strony dnia 2.02.2015).
- [9] United Nations Population Division *World Population Prospects: The 2008 Revision*, New York, 2009.
- [10] International Energy Agency *World Energy Outlook 2010*, Paris, 2010.
- [11] Departament Energetyki przy Ministerstwie Gospodarki RP, Agencja Rynku Energii *Statystyka elektroenergetyki polskiej 2013*, ARE S.A., 2014.
- [12] Panasiuk D., Głodek A., Pacyna J.M., *Scenariusze emisji rtęci do powietrza, wód i gleby w Polsce do roku 2020*, Proceedings of ECOpole, 6 (2), 2012.
- [13] Szydełko A., *Określenie zawartości chloru metodą miareczkową dla wybranych biopaliw*, Raporty Inst. Tech. Ciepl. PWr., Seria SPR, nr 57, 2012.
- [14] Chmielnar A., *Propozycje BAT/BEP w dokumentach roboczych grupy eksperckiej konwencji Minamata w sprawie rtęci*, Seminarium „Rtęć w przemyśle”, Warszawa, 26 listopada 2014.
- [15] Chmielnar T. i in., *Technologia usuwania rtęci z węgla przed procesem gazowania/spalania jako efektywny sposób obniżenia emisji rtęci do atmosfery*, Seminarium „Rtęć w przemyśle”, Warszawa, 26 listopada 2014.
- [16] Energetyka Ciepła i Zawodowa 12/2009, 1/2010.
- [17] Hławiczka S., *Rtęć w środowisku atmosferycznym*, Prace i Studia nr 73, IPIŚ PAN, Zabrze, 2008.
- [18] Kordylewski W. (pod red.) *Spalanie i paliwa*, wydanie V poprawione i uzupełnione, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2008.
- [19] Bryers R. W., *Factors critically affecting fireside deposits in steam generators*, Impact of mineral Impurities in Solid Fuel Combustion, Kluwer Academic/Plenum Publishers, Nowy Jork, 1999.
- [20] Gibb W., Qucik W., Salisbury M., *Technology Status Review - Monitoring and Control of Trace Elements*, Raport No. COAL R249 DTI/Pub URN 03/1582, Nottingham, 2003.
- [21] Spörl R. i in., *Mercury Emissions and Removal by Ash in Coal-Fired Oxy-fuel Combustion*, Energy Fuels, 28, 123–135, 2014.
- [22] Burmistrz P., Kogut K., *Usuwanie rtęci z gazów spalinowych z procesów spalania węgla*, Seminarium „Rtęć w przemyśle”, Warszawa, 26 listopada 2014.

- [23] Kobyłecki R., Wichliński M., Bis Z., *Niskotemperaturowa termoliza sposobem na ograniczanie zawartości rtęci w substancjach stałych*, Seminarium „Rtęć w przemyśle”, Warszawa, 26 listopada 2014.
- [24] Białecka B., Pyka I., Wierzchowski K., *Rtęć w węglu kamiennym - wstępne wyniki projektu „Baza Hg”*, Seminarium „Rtęć w przemyśle”, Warszawa, 26 listopada 2014.

W pracy wykorzystano Polską Normę (za zgodą PKN).