

Marek BUJNY*, Piotr BURMISTRZ**, Stanisław GRUSZKA*, Wacław JANICKI****,
Krzysztof KOGUT**, Andrzej STRUGAŁA***

Instalacja demonstracyjna do monitorowania i redukcji emisji rtęci ze spalania węgla kamiennego w kotłach pyłowych

STRESZCZENIE. Polska jest „krajem – krajem – dużym emitorem rtęci” o rocznej wielkości emisji rtęci do atmosfery powyżej 10 Mg. Blisko 60% udział w tej emisji ma spalanie węgla w elektrowniach i elektrociepłowniach. W publikacji przedstawiona została koncepcja instalacji demonstracyjnej do monitorowania i redukcji emisji rtęci ze spalania węgla kamiennego w kotłach pyłowych. Instalacja ta będzie zlokalizowana przy kotle pyłowym o mocy 225 MW i wyposażonym w układ do katalitycznej selektywnej redukcji tlenków azotu. Instalacja demonstracyjna, zasilana surowymi gazami spalinowymi w ilości do 20 tys. m³/godzinę, będzie się składać z następujących węzłów: elektrofiltra, płuczki do mokrego odsiarczania spalin, układu dozowania sorbentów pylistych, filtra workowego oraz aparatury kontrolno-pomiarowej do monitorowania m.in. zawartości rtęci i jej specjacji w gazach spalinowych. Badania, które zostaną przeprowadzone na instalacji demonstracyjnej obejmą m.in.: określenie dystrybucji rtęci pomiędzy poszczególne produkty procesu spalania węgla i oczyszczania gazów spalinowych, tj. żużel, popioły lotne wydzielane w elektrofiltrze, gips powstający w instalacji odsiarczania spalin oraz gazy spalinowe emitowane do atmosfery. Zostanie określona skuteczność redukcji emisji rtęci w metodach pasywnych, tj. SCR, ESP, WFGD. Zasadniczą część badań obejmować będzie usuwanie rtęci w wyniku iniekcji pylistych sorbentów do gazów spalinowych. Przedmiotem badań będą różne sorbenty: pyliste węgle aktywne oraz ich tanie substytuty oraz sorbenty mineralne, jak również miejsce dozowania sorbentów. Harmonogram przewiduje

* Tauron Wytwarzanie S.A. Oddział Elektrownia Łaziska w Łaziskach Górnych

** Dr inż., *** Dr hab. inż. – AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Kraków;
e-mail: strugala@agh.edu.pl

**** Promont Sp. z o.o., Zabrze

również badania nad utylizacją zużytych sorbentów. Istotnym elementem instalacji demonstracyjnej będzie możliwość pomiaru *on line* specjacji rtęci w gazach spalinowych, która jest jednym z najistotniejszych czynników decydujących o skuteczności redukcji emisji rtęci do atmosfery. Wyniki badań przeprowadzonych na tej instalacji pozwolą na opracowanie optymalnego układu usuwania rtęci z gazów spalinowych w aspekcie spełnienia wymagań tzw. Konwencji Rzęciowej.

SŁOWA KLUCZOWE: węgiel kamienny, rtęć, redukcja emisji, instalacja demonstracyjna

Wprowadzenie

Do szczególnie niebezpiecznych zanieczyszczeń dla środowiska (HAPs – *Hazardous Air Pollutants*), według US EPA (*US Environmental Protection Agency*), zaliczane są pary rtęci oraz jej połączenia chemiczne (US EPA 1997; US EPA 1998). W środowisku naturalnym rtęć występuje w ilościach śladowych, ale z uwagi na jej toksyczność oraz zdolność włączania się w cykle obiegu przyrodniczego, stanowi zagrożenie dla zdrowia i życia człowieka (Assessment... 2004; Lippmann 2009).

Według danych szacunkowych (Pacyna i in. 2009), w roku 2005 na świecie wyemitowano około 1930 Mg rtęci.

Polska jest krajem o jednej z największych w Europie emisji rtęci do atmosfery, której wielkość jest szacowana w granicach od 15,9 do blisko 20 Mg w ciągu roku (Inwentaryzacja... 2009; Pacyna i in. 2009; Wojnar, Wisz 2006), co stawia nasz kraj wśród tzw. „dużych emitatorów”, emitujących rocznie ponad 10 Mg rtęci. Negocjowana „Konwencja Rzęciowa” przewiduje wprowadzenie pewnych zobowiązań względem tych krajów (United... 2012).

Głównym źródłem emisji rtęci w Polsce jest energetyczne spalanie paliw, przede wszystkim węgla w energetyce zawodowej. Według danych Krajowego Ośrodka Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBiZE), w 2009 roku 14 549,3 kg, w tym z procesów spalania w sektorze produkcji i transformacji energii 8 565,2 kg, co stanowi blisko 60% (Krajowa... 2011).

W wielu krajach zostają wprowadzone wymagania dotyczące dopuszczalnych emisji rtęci do atmosfery. W lutym 2011 roku w USA wszedł w życie standard emisji rtęci dla elektrowni węglowych: na poziomie $3 \mu\text{g Hg}/\text{m}^3_{\text{n}}$ dla nowobudowanych instalacji i $5 \mu\text{g Hg}/\text{m}^3_{\text{n}}$ dla już pracujących elektrowni. W Holandii dopuszczalna emisja rtęci wynosi $2,4 \mu\text{g Hg}/\text{m}^3_{\text{n}}$ dla nowych elektrowni i $2,8 \mu\text{g Hg}/\text{m}^3_{\text{n}}$ dla elektrowni pracujących, natomiast Niemcy zapowiedziały wprowadzenie standardu emisji rtęci przez energetykę węglową na poziomie $3 \mu\text{g Hg}/\text{m}^3_{\text{n}}$.

W polskich węglach kamiennych średnia zawartość rtęci waha się od 50 do 150 ppb, a w węglach brunatnych od 120 do 370 ppb (Wojnar, Wisz 2006). W procesie spalania węgla następuje szereg przemian chemicznych, prowadzących do rozkładu związków zawierających rtęć. W wyniku tych procesów w temperaturze powyżej 927°C w spalinach znajduje się tylko rtęć metaliczna Hg^0 w postaci pary (Gale i in. 2008; Gostomczyk i in. 2010).

Ochłodzenie spalin poniżej 540°C umożliwia utlenienie rtęci przez składniki zawarte w gazach spalinowych, m.in. przez NO₂, HCl, SO₂ oraz popioły lotne (Nguyen, Pessione 2008; Wichliński i in. 2011). Udziały rtęci Hg⁰ i rtęci utlenionej w całkowitej zawartości tego pierwiastka w gazach spalinowych, czyli tzw. specjacja rtęci, ma decydujące znaczenie dla obniżenia emisji rtęci do atmosfery. Utleniona forma rtęci wykazuje znaczną podatność do adsorbowania się np. na powierzchni popiołów lotnych, które są usuwane w elektrofiltrach i filtrach tkaninowych. Dzięki dobrej rozpuszczalności w roztworach wodnych, utleniona forma rtęci jest również usuwana w instalacjach mokrego odsiarczania spalin. Natomiast pary rtęci metalicznej Hg⁰ praktycznie w całości emitowane są wraz z gazami spalinowymi do atmosfery (Chmielniak i in. 2010; Wang i in. 2010).

Wyniki prowadzonych badań w instalacjach przemysłowych (Chmielniak i in. 2010; Nguyen, Pessione 2008; Wang i in. 2010) potwierdzają, że wielkość emisji rtęci do atmosfery zależy od: zawartości tego pierwiastka w spalonym węglu, składu chemicznego spalanego węgla (zawartość siarki, chloru, bromu, wapnia, żelaza), rodzaju kotła (dla kotłów pyłowych wielkość emisji Hg jest wyraźnie większa niż dla kotłów fluidalnych), specjacji rtęci w spalinach, sprawności systemów odpylania (elektrofiltry, filtry tkaninowe), stosowania instalacji do odsiarczania spalin, stosowania katalitycznej redukcji tlenków azotu (*Selective Catalytic Reduction*), zawartości części palnych w popiołach lotnych oraz zawartości składników utleniających w gazach spalinowych.

Zastosowanie tradycyjnych technik oczyszczania gazów spalinowych umożliwia usunięcie w granicach 40–60% rtęci dla kotłów pyłowych i nawet do 85% w przypadku kotłów fluidalnych (Chmielniak i in. 2010; Clack 2012). Pomimo dużej sprawności usuwania rtęci, w przypadku polskich węgla kamiennych i brunatnych o wysokiej zawartości rtęci i niekorzystnym składzie chemicznym, w gazach spalinowych wypuszczanych do atmosfery są przekraczane standardy emisyjne proponowane przez US EPA, obowiązujące w niektórych krajach Unii Europejskiej i przyszłe przewidywane uregulowania wynikające z Konwencji Rzęciowej.

W publikacji tej opisana została projektowa instalacja demonstracyjna do monitorowania i redukcji emisji rtęci do atmosfery ze spalania węgla w kotle pyłowym, która ma być jednym z produktów projektu *CoalGas* „Monitoring and Reduction of Mercury Emission in Gasification and Combustion Processes”, finansowanego przez *European Institute of Technology* za pośrednictwem Węzła Wiedzy KIC (*Knowledge and Innovation Community*) w ramach działalności KIC InnoEnergy oraz kolokacji CC Poland Plus. Partnerem przemysłowym w ramach wspomnianego projektu jest TAURON Wytwarzanie S.A., który w ramach wkładu własnego współfinansuje projektowanie i budowę wspomnianej instalacji.

1. Metody obniżania emisji rtęci z procesów spalania węgla

W gazach spalinowych opuszczających kocioł, stosunek zawartości rtęci metalicznej do jej formy utlenionej Hg⁰/Hg²⁺ może wynosić od 90:10 do 20:80 (Brown i in. 1999; Meij

1994; Prestbo, Bloom 1995). Utleniona forma rtęci usuwana jest w procesach stosowanych do eliminowania z gazów spalinowych: tlenków azotu, tlenków siarki oraz zanieczyszczeń pyłowych. Wielkość redukcji rtęci w tych pasywnych metodach zależy od specjacji rtęci, składu i temperatury spalin oraz skuteczności pracy węzłów odpylania (elektrofiltr, filtr tkaninowy).

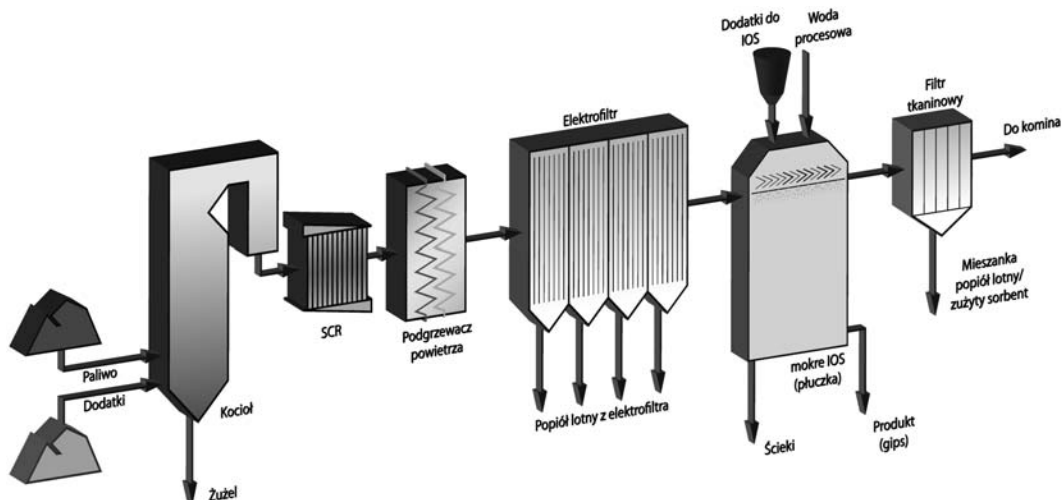
W przypadku znacznej zawartości rtęci w spalanych węglach, przy niekorzystnym jego składzie pierwiastkowym (niska zawartość chloru, bromu, żelaza oraz wysoka zawartość wapnia) oraz niewystarczającej skuteczności usuwania rtęci z wykorzystaniem metod pasywnych, konieczne jest zastosowanie dodatkowych technologii ograniczających emisję rtęci do atmosfery (tzw. metod aktywnych) (Clack 2012; Srogi 2007; Pavlish i in. 2010).

1.1. Metody pasywne

Na rysunku 1 przedstawiony został przykładowy układ linii technologicznej oczyszczania gazów spalinowych w elektrowniach zawodowych spalających węgiel.

1.1.1. Katalityczna selektywna redukcja tlenków azotu (SCR)

Metoda katalitycznej selektywnej redukcji tlenków azotu NO_x (SCR – *Selective Catalytic Reduction*) jest procesem efektywnie usuwającym z gazów spalinowych tlenki azotu, jak również skutecznym sposobem utleniania Hg^0 do Hg^{2+} (Clack 2012; Lee i in. 2008). Według doniesień literaturowych (Huggins i in. 2003), zastosowanie SCR zmniejszyło udział rtęci Hg^0 z 40–60% do 2–12%, w wyniku jej utleniania do Hg^{2+} . Zwiększenie udziału utlenionej



Rys. 1. Schemat linii technologicznej oczyszczania gazów spalinowych w energetyce zawodowej
Źródło: Mak i in. 2008

Fig. 1. Scheme illustrating technological line for flue gas purification in power plant

formy rtęci w spalinach powoduje, że jest ona efektywniej usuwana z gazów spalinowych w procesach wydzielania pyłów w elektrofiltrze lub filtrze workowym oraz w roztworze pochłaniającym proces odsiarczania spalin. SCR należy traktować jako skuteczny proces zwiększenia udziału rtęci utlenionej Hg^{2+} w gazach spalinowych, która to forma jest efektywniej usuwana w innych operacjach oczyszczania spalin.

1.1.2. Wydzielanie pyłu w elektrofiltrze

W elektrofiltrze przebiegają bardzo ważne procesy sprzyjające usuwaniu rtęci z gazów spalinowych. Z jednej strony następuje wydzielanie się z gazów spalinowych pyłów (popiołów lotnych). Na powierzchni pyłów adsorbują się znaczne ilości rtęci, głównie formy utlenionej Hg^{2+} , przechodząc w formę $Hg_{(p)}$. Efektywności tego procesu sprzyjają: większy udział formy Hg^{2+} , niższa temperatura spalin, większa ilość części palnych w popiołach lotnych, mniejsze rozmiary ziaren pyłu, małe stężenie SO_3 w gazach spalinowych (Gale i in. 2008; Hower i in. 2010; Kobyłecki i in. 2009; Senior 2005; Wu i in. 2000). Zmiana warunków może również powodować desorpcję rtęci z cząsteczek pyłu $Hg_{(p)}$ do fazy gazowej (Lee i in. 2008).

Z drugiej strony, wzdłuż elektrofiltra obserwuje się zwiększenie udziału rtęci Hg^{2+} (Pavlish i in. 2003; Sarofim i in. 1998), co tłumaczy się silną jonizacją środowiska w elektrofiltrze i pojawianiem się w gazach spalinowych utleniaczy np. ozonu. Wyniki badań przemysłowych potwierdzają, że w elektrofiltrach możliwe jest usunięcie nawet do 83% rtęci z gazów spalinowych w przypadku kotłów fluidalnych, przy średniej wartości 36% obejmujących zarówno kotły fluidalne jak i pyłowe (Chmielniak 2010; Control... 2002; Lee i in. 2006).

1.1.3. Wydzielanie pyłu w filtrach tkaninowych

Filtry tkaninowe, podobnie jak elektrofiltry, mają za zadanie usunięcie z gazów spalinowych cząstek pyłu. Wraz z cząstkami pyłu, ze strumienia spalin usuwana jest również zaadsorbowana na ich powierzchni rtęć $Hg_{(p)}$. W porównaniu z elektrofiltrami, filtry workowe – jako elementy pasywnego usuwania rtęci – posiadają dwie ważne zalety: dłuższy czas kontaktu cząstek pyłu z gazami spalinowymi oraz niższą temperaturę spalin.

1.1.4. Usuwanie rtęci w procesie odsiarczania spalin

W procesie mokrego odsiarczania spalin, utleniona forma rtęci Hg^{2+} o dobrej rozpuszczalności w wodzie, zostaje zatrzymana w roztworze absorpcyjnym w postaci HgS (Głodek, Pacyna 2007). Wysoką skuteczność usunięcia rtęci w tym procesie można uzyskać przy dużym udziale utlenionej formy rtęci Hg^{2+} w gazach spalinowych. Dlatego ważne jest monitorowanie i kontrola stężenia siarczynów w roztworze absorpcyjnym. Zostało bowiem potwierdzone eksperymentalnie, że wysokie stężenie $S(IV)$ (aq) w roztworze pochłaniającym, może promować warunki redukcyjne konwertujące rtęć z Hg^{2+} do Hg^0 i jej przejście do spalin opuszczających instalację WFGD (Chang, Ghorishi 2003).

Doświadczenia przemysłowe wykazują, że pasywne usuwanie rtęci w ESP i WFGD pozwoli na redukcję jej emisji do atmosfery o 0–40% dla węgla brunatnych, 15–35% dla węgla sub-bitumicznych i 60–80% dla węgla bitumicznych (Pavlish i in. 2010).

1.2. Metody aktywne

Metody aktywne usuwania rtęci stanowią grupę metod i procesów, których głównym celem jest obniżenie emisji rtęci do atmosfery.

1.2.1. Komponowanie mieszanek węglowych

Poprzez dobór węgla o niskiej zawartości rtęci, uzyskuje się mniejsze stężenie metalu w gazach spalinowych i potencjalnie mniejszą jego emisję do atmosfery. Rtęć zawarta w węglach niskosiarkowych i w konsekwencji zawierających mało halogenków (chlor, brom), podczas spalania w większym stopniu przechodzi w rtęć gazową Hg^0 , a w znacznie mniejszym, łatwiejszą do usunięcia rtęć $Hg_{(p)}$, czy też utlenioną Hg^{2+} (Clack 2012; Pavlish i in. 2003). Wyniki badań w instalacjach pilotowych i przemysłowych wskazują, że pozytywnie na redukcję emisji rtęci, poprzez jej utlenianie do Hg^{2+} przez formę pośrednią $Hg_{(p)}$, wpływają: zawartość w popiołach lotnych niespalonego pierwiastka węgla i wapnia, duża zawartość siarki i halogenków w spalanych węglach (Berry i in. 2006; Gale i in. 2008). Skomponowanie mieszanki węglowej promującej utlenienie Hg^0 do Hg^{2+} umożliwia jej usunięcie jedną z metod pasywnych (Berry i in. 2006; Gale i in. 2008).

1.2.2. Wzbogacanie węgla

W węglach brunatnych i kamiennych fizyczne formy występowania rtęci oraz jej zawartość charakteryzują się dużą zmiennością (Hower i in. 2010). Rtęć w przypadku jednych węgla jest związana głównie z substancją organiczną, w innych zaś w dominującej części z substancją mineralną (Mak i in. 2008). W tym drugim przypadku możliwe jest usunięcie rtęci z węgla w procesach jego przeróbki mechanicznej m.in. wzbogacania w cieczach ciężkich, wzbogacaniu flotacyjnym (Mak i in. 2008; Tao i in. 2011).

1.2.3. Dodatek halogenków

Wyniki prac (Józewicz 2007; Rini, Vosteen 2008) potwierdzają zależność stopnia utlenienia rtęci w spalinach od ilości i rodzaju dodawanej do spalania węgla soli, głównie chlorków i bromków. Obiecujące, choć niejednoznaczne wyniki w zakresie redukcji emisji rtęci, uzyskano dodając do spalania węgla biomasy o dużej zawartości chloru (Cao i in. 2008).

Doniesienia literaturowe (Fujiwara i in. 2002; Niksa, Fujiwara 2005; Olson i in. 2000; Olson i in. 2009) koncentrują się przede wszystkim na dodatku chloru jako czynnika promującego utlenianie rtęci Hg^0 do formy Hg^{2+} . W porównaniu z chlorem, badania nad utlenianiem rtęci związkami bromu (Liu i in. 2007; Wilcox, Okano 2011) wskazują na

większy potencjał utleniający bromu w stosunku do reakcji $\text{Hg}^0, \text{Hg}^{2+}$, a badania w skali przemysłowej potwierdzają dużą łatwość dozowania bromu do gazów spalinowych i uzyskanie efektu utleniania rtęci.

1.2.4. Iniekcja sorbentów pylistych do gazów spalinowych

Technologia iniekcji sorbentów do gazów spalinowych przed urządzeniem odpylającym jest stosowana powszechnie w elektrowniach amerykańskich. Jako sorbenty są stosowane pyliste węgle aktywne (PACs = *Powdered Active Carbons*) lub bromowane węgle aktywne (Clack 2012; Gostomczyk i in. 2010; Toxecon). Skuteczność usuwania rtęci tą metodą zależy od: specjacji rtęci w spalinach (Hg^{2+} bardzo dobrze adsorbuje się na powierzchni sorbentów, natomiast Hg^0 praktycznie nie ulega adsorpcji), temperatury spalin (im wyższa temperatura tym efekt sorpcji jest mniejszy), składu spalin, wielkości dawki sorbentu mierzonej stosunkiem atomowym C:Hg, stopnia wymieszania sorbentu w spalinach, czasu kontaktu sorbentu ze spalinami oraz skuteczności urządzeń odpylających, w których jest wydzielany sorbent (Bustard i in. 2004; Olson i in. 2000).

Możliwe są dwa zasadnicze miejsca iniekcji sorbentu do spalin: przed elektrofiltrem (jednym z wariantów może być dozowanie sorbentu np. przed ostatnią strefą elektrofiltru) i po elektrofiltrze. W tym drugim przypadku instaluje się układ dozowania sorbentu oraz zabudowuje filtr workowy do odpylania spalin z cząstek sorbentu.

Średnia skuteczność redukcji rtęci przy iniekcji pylistych węgli aktywnych do spalin przed elektrofiltrem wynosi około 60%, natomiast średnia skuteczność usuwania rtęci przy iniekcji PAC do spalin po elektrofiltrze sięga prawie 90%.

Obiecującą technologią jest również CFBA (*Circulating Fluidized Bed Adsorber*), która umożliwi wydłużenie czasu sorpcji, mniejsze zużycie sorbentu, lepszą sorpcję rtęci na sorbencie i cząstkach popiołu lotnego w wyniku schłodzenia gazów spalinowych (Yudovich, Ketris 2005).

2. Koncepcja usuwania rtęci z gazów spalinowych

Koncepcja usuwania rtęci z gazów spalinowych wynika z dwóch podstawowych przesłanek: wymagań formalno-prawnych odnośnie maksymalnej zawartości rtęci w gazach spalinowych wypuszczanych do atmosfery oraz możliwości uzyskania tego poziomu z wykorzystaniem metod pasywnych usuwania rtęci. Jeżeli uzyskanie wymaganej redukcji rtęci metodami pasywnymi jest niemożliwe, należy zastosować najefektywniejszą ekonomicznie i technicznie metodę aktywnej redukcji emisji rtęci.

W świetle aktualnych, a szczególnie przyszłych wymagań formalno-prawnych, Polska energetyka węglowa musi być przygotowana w perspektywie kilku lat na konieczność obniżenia emisji Hg do atmosfery do poziomu kilku $\mu\text{g Hg}/\text{m}^3$, co jest praktycznie niemożliwe do uzyskania bez zastosowania aktywnych metod usuwania rtęci.

Należy również mieć na uwadze fakt, że przedmiotem ograniczeń będą również produkty uboczne i odpadowe z elektrowni zawodowych, m.in. żużel, popioły lotne, ścieki, a przede wszystkim inne produkty odpadowe z instalacji odsiarczania spalin, głównie gips.

2.1. Schematy technologiczne

W przypadku węgla o dużej zawartości rtęci i niskiej zawartości siarki, chloru i bromu, metody pasywne nie zawsze są w stanie usunąć rtęć z gazów spalinowych do odpowiednio niskiego poziomu. Dlatego konieczne jest zastosowanie jednej z metod aktywnych. Metodami rokującymi największe nadzieje i funkcjonującymi na skalę przemysłową w USA są metody adsorpcyjne, polegające na iniekcji pylistego węgla aktywnego do gazów spalinowych.

Stosowane są układy technologiczne, w których sorbent jest dozowany bezpośrednio przed elektrofiltrem. Możliwe jest zastosowanie zarówno sorbentów mineralnych (np. popiołów lotnych), jak również sorbentów organicznych (pylistych węgla aktywnych lub tanich ich substytutów). Wprowadzone sorbenty, kontaktując się z rtęcią, będą adsorbowały na swojej powierzchni formę utlenioną rtęci i wyłapywane będą w elektrofiltrze. Skuteczność usuwania rtęci będzie zależeć przede wszystkim od jej specjacji w spalinach. Zastosowanie sorbentów mineralnych, pomimo ich mniejszej skuteczności sorpcyjnej do rtęci, jest korzystne z punktu widzenia odbioru popiołów lotnych w elektrofiltrze, które nie będą zanieczyszczone związkami organicznymi. Sorbenty organiczne są lepszymi sorbentami, jednak wydzielone w elektrofiltrze wraz z popiołami lotnymi skomplikują możliwość utylizacji mieszaniny mineralno-organicznej.

Jeżeli sorbent organiczny będzie dozowany bezpośrednio po elektrofiltrze, to konieczna będzie zabudowa filtra tkaninowego do usunięcia pylistego sorbentu z zaadsorbowaną rtęcią. Takie usytuowanie iniekcji sorbentu ma szereg zalet w porównaniu z wariantem poprzednim:

- a) niższa temperatura gazów spalinowych, co powoduje że sorpcja jest skuteczniejsza,
- b) większy udział rtęci utlenionej Hg^{2+} w spalinach, będący wynikiem jej utlenienia w elektrofiltrze,
- c) dłuższy czas kontaktu sorbentu z gazami spalinowymi, gdyż gazy spalinowe będą przepływały przez filtr tkaninowy, na którym będzie się znajdował wydzielony sorbent,
- d) łatwiejsza utylizacja sorbentu organicznego wydzielonego w filtrze workowym,
- e) sorbent organiczny nie będzie zanieczyszczał popiołów lotnych wydzielanych w elektrofiltrze.

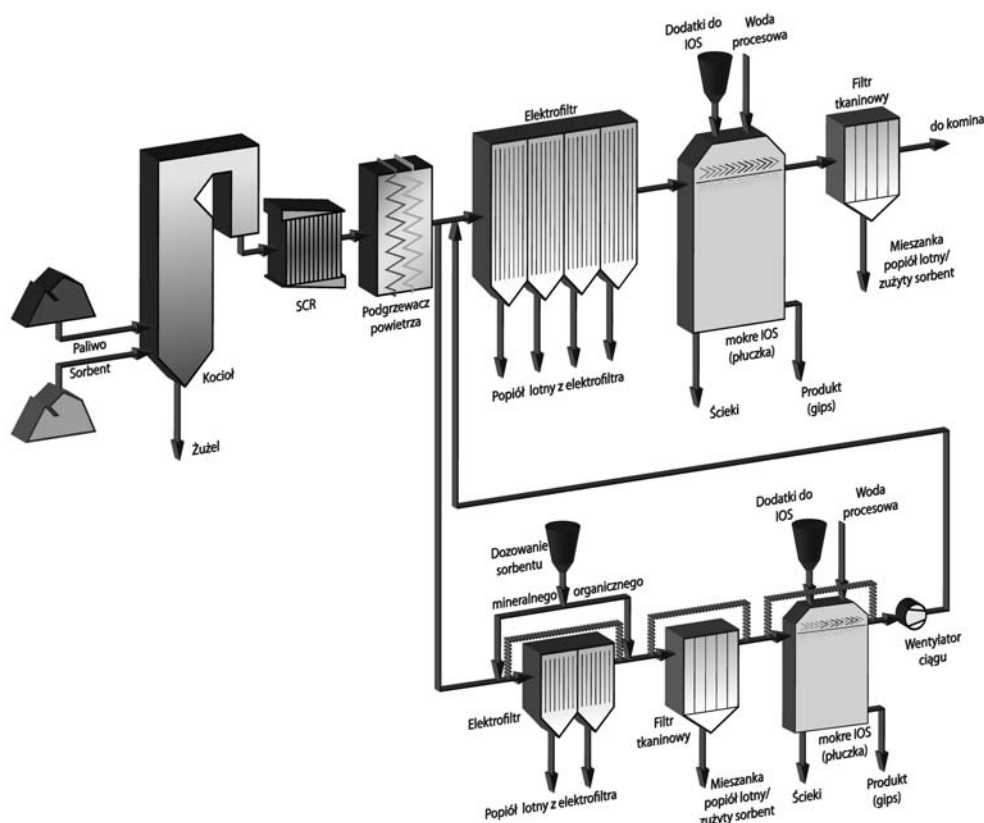
Ciekawym rozwiązaniem wydaje się połączenie iniekcji sorbentu nieorganicznego przed elektrofiltrem i sorbentu organicznego po elektrofiltrze. Łączy on zalety obydwu rozwiązań, natomiast minusem jest większa ilość operacji jednostkowych i węzłów technologicznych.

2.2. Proponowany schemat technologiczny instalacji demonstracyjnej

Jednym z celów projektu – pakiet nr 4 „Monitoring and reduction of mercury emission in gasification and combustion processes” – jest wybudowanie instalacji demonstracyjnej do monitorowania i redukcji emisji rtęci ze spalania energetycznego węgla kamiennego w kotłach pyłowych oraz przeprowadzenie badań na tej instalacji.

Schemat proponowanej instalacji demonstracyjnej do monitorowania i redukcji emisji rtęci ze spalania węgla w kotłach pyłowych przedstawiony został na rysunku 2. Instalacja ta, według założeń autorów, winna składać się z następujących węzłów:

- elektrofiltr, który będzie zasilany gazami spalinowymi opuszczającymi kocioł z paleniskiem pyłowym,
- zbiornika (silosu) z pylistym sorbentem, w którym będzie gromadzony sorbent (sorbent mineralny, pylisty węgiel aktywny, tani substytut pylistego węgla aktywnego),



Rys. 2. Schemat proponowanej instalacji demonstracyjnej do monitorowania i redukcji emisji rtęci
Źródło: opracowanie własne

Fig. 2. Scheme illustrating proposed demo installation for monitoring and reduction of mercury emission

- c) układu dozującego sorbent, w dwóch wariantach: przed elektrofiltrem lub po elektrofiltrze (rozważany jest również wariant z dozowaniem sorbentu przed ostatnią sekcją elektrofiltru),
- d) filtra tkaninowego, w którym będzie wydzielany sorbent w przypadku jego dozowania do gazów spalinowych po elektrofiltrze,
- e) płuczki, w której będzie realizowany proces mokrego odsiarczania spalin.

Podsumowanie

Spalanie węgla w energetyce powoduje emisję wielu zanieczyszczeń, w tym rtęci. W świetle zaostrzających się wymagań odnośnie emisji rtęci do poszczególnych elementów środowiska, konieczne jest przystosowania energetyki zawodowej do ich spełnienia.

Spalając w kotłach fluidalnych węgle o niskiej zawartości rtęci, przy równoczesnej wysokiej zawartości siarki, możliwe jest uzyskanie wymaganej redukcji emisji rtęci z wykorzystaniem metod pasywnych. Rtęć jest utleniana w instalacji selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu i w elektrofiltrze. Utleniona forma rtęci Hg^{2+} jest usuwana poprzez adsorpcję na cząstkach popiołów lotnych wydzielanych w elektrofiltrze oraz absorbowana w roztworach płuczających instalacji odsiarczania spalin.

Natomiast podczas spalania w kotłach pyłowych węgla o większej zawartości rtęci, metody pasywne zazwyczaj nie są wystarczające do zadowalającego jej usunięcia. W tych przypadkach konieczne będzie zastosowanie metod aktywnych usuwania rtęci z gazów spalinowych. Spośród tych metod, najskuteczniejszymi są bez wątpienia metody iniekcji pylistych węgla aktywnych do gazów spalinowych. Metody te powszechnie stosowane w USA charakteryzują się wysoką skutecznością przy raportowanych kosztach usunięcia 1 kg rtęci na poziomie 60–80 tysięcy dolarów.

Wybudowanie instalacji demonstracyjnej do monitoringu i redukcji emisji rtęci, która zostanie zlokalizowana w Elektrowni Łaziska przy 200 MW bloku wyposażonym w instalację katalitycznej selektywnej redukcji tlenków azotu, pozwoli na przeprowadzenie kompleksowych badań obejmujących m.in.:

- a) określenie dystrybucji rtęci pomiędzy strumieniem produktów instalacji oczyszczania gazów spalinowych (popioły lotne, gips i ścieki z instalacji odsiarczania spalin, oczyszczone gazy spalinowe),
- b) określenie skuteczności pasywnych metod usuwania rtęci (SCR, elektrofiltr, instalacja odsiarczania spalin),
- c) określenie wpływu warunków surowcowych i technologicznych na specjacje rtęci w gazach spalinowych i skuteczność jej usuwania metodami pasywnymi,
- d) określenie skuteczności usuwania rtęci z gazów spalinowych w wyniku iniekcji sorbentów pylistych (pyliste węgle aktywne, tanie substytuty pylistych węgla aktywnych, sorbenty mineralne) dozowanych w różnych punktach instalacji (przed elektrofiltrem, przed ostatnią sekcją elektrofiltra, po elektrofiltrze),
- e) określenie optymalnego układu usuwania rtęci z gazów spalinowych.

Wyniki tych badań będą wykorzystane do opracowania optymalnej strategii w zakresie przygotowania się energetyki zawodowej do wymagań formalno-prawnych odnośnie emisji rtęci, które pojawiają się wraz z uchwaleniem Konwencji Rtęciowej.

Praca została zrealizowana w ramach projektu KIC InnoEnergy, CoalGas.

Literatura

- Assessment of the Dietary Exposure to Arsenic, Cadmium, Lead and Mercury of the Population of the EU Member States. Commission of the European Communities, Directorate General of Health and Consumer Protection, Brussels, 2004.
- BERRY I in., 2006 – BERRY M., SEMMES R., CAMPBELL T., GLESMANN S., GLESMANN R., 2006 – Impact of Coal Blending and SO₃ Flue Gas Conditions on Mercury Removal with Activated Carbon Injection at Mississippi Power's Plant Daniel. Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium, Baltimore, 28–31 August, Curran Associates, s. 232–246.
- BUSTARD I in. 2004 – BUSTARD J., DURHAM M., STARNES T., LINDSEY Ch., MARTIN C., SCHLAGERR., BALDREY K., 2004 – Full-scale Evaluation of Sorbent Injection for Mercury Control on Coal-fired Power Plants. Fuel Processing Technology, t. 85, z. 6–7, s. 549–562.
- BROWN I in. 1999 – BROWN T.D., SMITH D.N., HARIGS R.A., O'DOWD W.J., 1999 – Mercury Measurement and its Control: What We Know, Have Learned, and Need to Further Investigate. Journal of the Air & Waste Management Association, t. 49, z. 1, s. 1–97.
- CAO I in. 2008 – CAO Y., ZHOU H., FAN J., ZHAO H., ZHOU T., HACK P., CHAN C.C., LIU J.C., PAN W.P., 2008 – Mercury Emissions During Cofiring of Sub-bituminous Coal and Biomass (Chicken Waste, Wood, Coffee Residue, and Tobacco Stalk) in a Laboratory Scale Fluidized Bed Combustor. Environmental Science & Technology, t. 42, z. 24, s. 9378–9384.
- CHANG J.C.S., GHORISHI S.B., 2003 – Simulation and Evaluation of Elemental Mercury Concentration Increase in Flue Gas Across a Wet Scrubber. Environmental Science & Technology, t. 37, z. 24, s. 5763–5766.
- CHMIELNIAK I in. 2010 – CHMIELNIAK T., GŁÓD K., MISZTAŁ E., KOPCZYŃSKI M., 2010 – Mercury Emission from Coal-fired Power Plants. Przemysł Chemiczny, t. 89, z. 6, s. 775–778.
- CLACK H., 2012 – Methods for Reducing Mercury Emission from Coal Combustion. Materiał przygotowany do publikacji.
- Control of Mercury Emissions from Coal-fired Electric Utility Boilers, US EPA 600/R-01-109, EPA, April 2002.
- FUJIWARA I in. 2002 – FUJIWARA N., FUJITA J., TOMURA K., MORITOMI H., TUJI T., TAKASU S., NIKSA S., 2002 – Mercury Transformations in Exhausts from Lab-scale Coal Flames. Fuel, t. 81, z. 16, s. 2045–2052.
- GALE I in. 2008 – GALE T., LANI B., OFFEN G., 2008 – Mechanism governing the fate of mercury in coal-fired power system. Fuel Processing Technology, t. 89, z. 2, s. 139–151.
- GŁÓDEK A., PACYNA J.U.M., 2007 – Możliwość redukcji emisji rtęci ze spalania węgla. Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, t. 41, z. 2, s. 53–63.
- GOSTOMCZYK I in. 2010 – GOSTOMCZYK M.A., JĘDRUSIK M., ŚWIERCZOK A., 2010 – Ograniczenie emisji rtęci z procesów spalania węgla. Współczesne osiągnięcia w ochronie powietrza atmosferycznego – POL-EMIS, Polanica Zdrój, 16–19 czerwca, s. 135–144.

- HOWER i in. 2010 – HOWER J.C., SENIOR C.L., SUUBERG E.M., HURT R.H., WILCOX J.L., OLSONE .S., 2010 – Mercury Capture by Native Fly Ash Carbons in Coal-fired Power Plants. *Progress in Energy and Combustion Science*, t. 36, z. 4, s. 510–529.
- HUGGINS i in. 2003 – HUGGINS F.E., YAP N., HUFFMAN G.P., SENIOR C.L., 2003 – XAFS Characterization of Mercury Captured from Combustion Gases on Sorbents at Low Temperatures. *Fuel Processing Technology*, t. 82, z. 2–3, s. 167–196.
- Inwentaryzacja emisji do powietrza SO₂, NO₂, CO, NH₃, pyłów, metali ciężkich, NMLZO i TZO w Polsce za rok 2007 – 2009, KASHUE/Instytut Ochrony Środowiska.
- JÓZEWICZ W., 2007 – Control of Mercury Emissions from Coal-Fired Power Plants. Raleigh, October 24, North Caroline, USA.
- KOBYŁECKI i in. 2009 – KOBYŁECKI R., WICHLIŃSKI M., BIS Z., 2009 – Badania akumulacji rtęci w popiołach lotnych z kotłów fluidalnych. *Polityka Energetyczna*, t. 12, z. 2/2, s. 285–293.
- Krajowa Inwentaryzacja emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2008–2009 w układzie klasyfikacji SNAP i NFR. 2011 – KOBiZE, Warszawa.
- LEE i in. 2006 – LEE S.J., SEO Y., JANG H., BAEK J., AN H., SONG K., 2006 – Speciation and Mass Distribution of Mercury in a Bituminous Coal-fired Power Plant. *Atmospheric Environment*, t. 20, z. 12, s. 2215–2224.
- LEE i in. 2008 – LEE C.W., SERRE S.D., ZHAO Y., LEE S.J., HASTINGS T.W., 2008 – Mercury Oxidation Promoted by a Selective Catalytic Reduction Catalyst under Simulated Powder River Basin Coal Combustion Conditions; *Journal of the Air & Waste Management Association*, t. 58, z. 4, s. 484–493.
- LIU i in. 2007 – LIU S.H., YAN N.Q., LIU Z.R., QU Z., WANG H.P., CHANG S.G., MILLER C., 2007 – Using Bromine Gas to Enhance Mercury Removal from Flue Gas of Coal-fired Power Plants. *Environmental Science & Technology*, t. 41, z. 4, s. 1405–1412.
- LIPPMANN M., 2009 – *Environmental Toxicants – Human Exposures and Their Health Effects*. New Jersey, Wiley.
- MAK i in. 2008 – MAK C., CHOUNG J., BEAUCH R., KELLY D.J.A., XU Z., 2008 – Potential of Air Dense Medium Fluidized Bed Separation of Mineral Matter for Mercury Rejection from Alberta Sub-Bituminous Coal. *International Journal of Coal Preparation & Utilization*, t. 28, z. 2, s. 115–132.
- MEIJ R., 1994 – Trace Element Behavior in Coal-fired Power Plants. *Fuel Processing Technology*; t. 39, z. 1–3, s. 199–217.
- NGUYEN Y.V., PESSIONE G.F., 2008 – A Three Year Assessment of Mercury Mass Balance from Lambston's Coal Fired Boiler Equipped with FGD and SCR. *Power Plant Air Pollution Control Symposium*, August 28–31, Baltimore.
- NIKSA S., FUJIWARA N., 2005 – Predicting Extents of Mercury Oxidation in Coal-Derived Flue Gases; *Journal of the Air & Waste Management Association*, t. 55, z. 7, s. 930–939.
- OLSON i in. 2000 – OLSON E.S., MILLER S.J., SHARMA R.K., DUNHAM G.E., BENSON S.A., 2000 – Catalytic Effects of Carbon Sorbents for Mercury Capture. *Journal of Hazardous Materials*, t. 74, z. 1–2, s. 61–79.
- OLSON i in. 2009 – OLSON E.S., AZENKENG A., LAUMB J.D., JENSEN R.R., BENSON S.A., HOFFMANN M.R., 2009 – New Developments in the Theory and Modeling of Mercury Oxidation and Binding on Activated Carbons in Flue Gas. *Fuel Processing Technology*, t. 90, z. 11, s. 1360–1363.

- PACYNA i in. 2009 – PACYNA E.G., PACYNA J.M., SUNDSETH K., MUNTHE J., KINDBOM K., WILSON S., 2009 – Global Emission of Mercury to the Atmosphere from Anthropogenic Sources in 2005 and its Future Projection until 2020. MEC 6 – 6th International Experts Workshop, Ljubljana, 22–24 April, Slovenia.
- PAVLISH i in. 2003 – PAVLISH J.H., SONDRAL E.A., MANN M.D., OLSON E.S., GALBREATH K.C., LAUDAL D.L., BENSON S.A., 2003 – Status Review of Mercury Control Options for Coal-fired Power Plants. *Fuel Processing Technology*, t. 82, z. 2–3, s. 89–165.
- PAVLISH i in. 2010 – PAVLISH J.H., HAMRE L.L., ZHUANG Y., 2010 – Mercury Control Technologies for Coal Combustion and Gasification Systems. *Fuel*, t. 89, z. 4, s. 838–847.
- PRESTBO R.M., BLOOM N.S., 1995 – Mercury Speciations (MESA) Method for Combustion Flue Gas: Methodology, Artifacts, Intercomparison and Atmospheric Implications. *Water, Air and Soil Pollution*, t. 80, s. 145–158.
- RINI M., VOSTEEN B., 2008 – Full Scale Test results from a 600 MW PRB – Fired Unit Using Alstom’s KNX Technology for Mercury Control. *Power Plant Air Pollution Control Symposium*, Baltimore, August 28–31, Paper No. 73.
- SAROFIM i in. 1998 – SAROFIM A.F., SENIOR C.L., HELBLE J.J., 1998 – Emissions of mercury, trace elements, and fine particles from stationary combustion sources. *Conference on Air Quality: Mercury, Trace Elements, and Particulate Matter*, McLean.
- SENIOR C.L., 2005 – Impact of Carbon-in-Ash on Mercury Removal across Particulate Control Devices in Coal-Fired Power Plants. *Energy & Fuels*, t. 19, z. 3, s. 859–863.
- SROGI K., 2007 – Technologie obniżania emisji rtęci z węgla. *Wiadomości Górnicze*, nr 10, s. 575–580.
- TAO i in., 2011 – TAO D., SOBHY A., LI Q., HONAKER R., ZHAO Y., 2011 – Dry Cleaning of Pulverized Coal Using a Novel Rotary Triboelectric Separator. *International Journal of Coal Preparation & Utilization*, t. 31, z. 3/4, s. 187–202.
- TOXECON, www.netl.doe.gov.
- United Nations Environment Programme – Revised Draft Text for a Comprehensive and Suitable Approach to a Global Legally Binding Instrument on Mercury. 5 March 2012.
- US EPA – Mercury Study Report to Congress. EPA-452/R-97-003, US EPA Office of Air Quality Planning and Standards, US Government Printing Office, Washington DC, 1997.
- US EPA – A Study of Hazardous Air Pollutant Emissions from Electric Utility Steam Generating Units: Final report to Congress; EPA-453/R-98-004a, US EPA Office of Air Quality Planning and Standards, US Government Printing Office, Washington DC, 1998.
- WANG i in. 2012 – WANG S.X.L., ZHANG L., LI G.H., WU Y., HAO J., PIRRONE N., SPROVIERI F., ANCONE M.P., 2012 – Mercury Emission and Speciation of Coal-fired Power Plants in China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, t. 10, z. 2, s. 1183–1192.
- WICHLIŃSKI i in. 2011 – WICHLIŃSKI M., KOBYŃECKI R., BIS Z., 2011 – Emisja rtęci podczas termicznej obróbki paliw. *Polityka Energetyczna*, t. 14, z. 2, s. 191–202.
- WILCOX J., OKANO T, 2011 – Ab initio-based Mercury Oxidation Kinetics via Bromine at Postcombustion Flue Gas Conditions. *Energy and Fuels*, t. 25, z. 4, s. 1348–1356.
- WOJNAR K., WISZ J., 2006 – Rteć w polskiej energetyce. *Energetyka*, t. 59, z. 4, s. 280–284.
- WU i in. 2000 – WU B., PETERSON T.W., SHADMAN F., SENIOR C.L., MORENCY J.R., HUGGINS F.E., HUFFMAN G.P., 2000 – Interaction between Vapor-phase Mercury Compounds and Coal Char in Synthetic Flue Gas. *Fuel Processing Technology*, t. 63, z. 2–3, s. 93–107.
- YUDOVICH Y.A., KETRIS M.P., 2005 – Mercury in Coal. *International Journal of Coal Geology*, t. 62, z. 3, s. 107–165.

Marek BUJNY, Piotr BURMISTRZ, Stanisław GRUSZKA, Waław JANICKI,
Krzysztof KOGUT, Andrzej STRUGAŁA

The demo installation for monitoring and reduction of mercury emission from coal-fired plants

Abstract

Poland is a “Significant aggregate mercury emitter” with annual emissions to the atmosphere above 10 Mg. Almost 60% of this emission is caused by power plants and heating and power plants. This paper presents the conception of a demo installation for monitoring and reduction of mercury emissions from coal-fired boilers. The installation will be localized at a 225 MW boiler equipped with a Selective Catalytic Reduction system. The demo installation will be supplied with raw flue gases up to 20,000 m³/h and will consist of the following nodes: an electrostatic precipitator, Wet Flue Gas Desulfurization, powdered sorbents dispensing system, fabric filter, and control and measuring equipment. Research conducted on the demo installation will include, among other things, the determination of mercury distribution between products of coal combustion and products of flue gases purification: slag, fly ashes, gypsum, and flue gases emitted to the atmosphere. The efficiency of reducing mercury emissions will be determined for passive methods such as: Selective Catalytic Reduction, Electrostatic Precipitator, and Wet Flue Gas Desulfurization. An essential part of the project will be focused on mercury removal via powdery sorbents injection into flue gases at different injection sites. Different sorbents such as powdered activated carbons, their cheap substitutes, and mineral sorbents will be tested. Research on the utilization of used sorbents will be carried out as well. Importantly, the demo installation will allow for the online monitoring of mercury speciation in flue gases. This speciation is a crucial factor determining the efficiency of reducing mercury emissions into the atmosphere. Research conducted on this installation will allow the development of an optimal system of mercury removal from flue gases under the terms of the Mercury Convention’s requirements.

KEY WORDS: coal, mercury, emission reduction, demo installation