



Szacowanie unosu rtęci z procesów spalania paliw stałych

Maciej Cholewiński

Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczno-Energetyczny

Katedra Technologii Energetycznych, Turbin i Modelowania Procesów Ciepłno-Przepływowych

E-mail: maciej.cholewinski@pwr.edu.pl

REKOMENDACJA: *prof. dr hab. inż. Wiesław Rybak*

STRESZCZENIE

Ograniczanie emisji rtęci z procesów spalania paliw stałych stanowi jeden z kierunków działań proekologicznych jakie w najbliższych latach obrać musi polski sektor energetyczny. Rtęć stanowi pierwiastek śladowy w powszechnie stosowanych obecnie węglach energetycznych (występuje w nich najczęściej w udziale 50-600 ppb w stanie powietrzno-suchym), biomas (poniżej 50-100 ppb) oraz paliw alternatywnych (od 50 do nawet 3000 ppb). W przeciwieństwie jednak do pozostałych metali ciężkich (np. Pb, Cd), rtęć podczas spalania uwalniana jest do gazowych produktów spalania, co przy systematycznie wdrażanych restrykcyjnych standardach emisyjnych (w ramach Dyrektywy 2010/75/EU czy też projektów ogólnoświatowych, m.in. tzw. Konwencji z Minamaty) wymaga identyfikowania i doboru odpowiednich układów umożliwiających jej efektywny wychwyt ze spalin kotłowych. Co przy tym istotne, sprawność oraz strona ekonomiczna wspomnianego przedsięwzięcia proekologicznego realizowanego za pośrednictwem technologii poprocesowych będą silnie zależne od specjacji pierwiastka w spalinach, a więc pośrednio od rodzaju spalane go paliwa oraz parametrów procesowych. W artykule przedstawiono metodę oznaczania unosu rtęci metalicznej z komór paleniskowych, zasilanych paliwami stałymi o znanych właściwościach fizykochemicznych oraz, za jej pośrednictwem, porównano spodziewane składy spalin powstających podczas spalania wybranych paliw stałych - węgla energetycznych, biomas oraz tzw. paliw alternatywnych - ze szczególnym uwzględnieniem możliwości późniejszego wychwytu Hg. Wykazano znaczne różnice w wartościach uzyskiwanych stężeń rtęci oraz w składzie generowanych spalin (m.in. ze względu na obecność SO₂, HCl oraz popiołów lotnych), a więc także w spodziewanej intensywności procesów utleniania rtęci metalicznej oraz sorpcji par rtęci podczas ochładzania spalin.

SŁOWA KLUCZOWE: *rtęć, spalanie paliw, ograniczanie emisji, ochrona środowiska*

1. WPROWADZENIE

Przez wiele stuleci, m.in. z racji swoich specyficznych właściwości fizycznych oraz podobieństwa do metali szlachetnych, rtęć była obecna w bliskim otoczeniu człowieka. Począwszy od czasów starożytnych stosowano ją do produkcji farb i kosmetyków, w medycynie i chemii, używano także jako element dekoracyjny (znane były przypadki fontann wypełnionych rtęcią oraz luster nią powlekanych). Wyraźny wzrost popytu na rtęć przyniosły także dwa ubiegłe stulecia - w XIX i XX wieku dość powszechnie wykorzystywano ją jako składnik wypełnień dentystycznych i urządzeń pomiarowych (barometrów, termometrów), przy produkcji świetlówek i materiałów wybuchowych, jako medium pośredniczące przy wydobyciu złota i srebra czy też podczas procesów elektrolizy (jako materiał elektrod w przemyśle chloro-alkalicznym). W ten sposób jeszcze do niedawna dochodziło do wzmożonych uwolnień związków rtęci do środowiska, a poza ich finalną depozycją w litosferze (wraz z odpadami) czy też w hydrosferze (za pośrednictwem ścieków), tym ekosystemem, który w znacznych ilościach akumulował w swoim obrębie wspomniany pierwiastek, była również atmosfera. Inwentaryzacje środowiskowe wykazały, iż w jej przypadku największym źródłem emisji rtęci były procesy spalania paliw prowadzone w ramach działalności energetyki zawodowej - jako naturalny składnik skorupy ziemskiej pierwiastek ten wchodzi także w skład paliw kopalnych (gazu ziemnego, ropy naftowej, węgla, torfu). Co więc zrozumiałe, różnym procesom termicznej obróbki wspomnianych surowców, w tym także spalaniu, towarzyszą pewne jej uwolnienia rtęci - w postaci gazowej lub też mieszanin dwufazowych - które to, po wprowadzeniu do otoczenia, początkują niekontrolowaną migrację pierwiastka, w skrajnych przypadkach nawet w skali świata, oraz jego finalną depozycję np. w obrębie łańcuchów troficznych zwierząt.

Wykorzystanie rtęci w procesach produkcyjnych oraz jako substrat przemysłowy zaczęto ograniczać, a nawet zakazywać, na przełomie XX i XXI wieku. Przyczynił się do tego rozwój nauki (jednoznacznie określono m.in. wpływ pierwiastka na zdrowie człowieka, zidentyfikowano mechanizmy jego migracji w środowisku) oraz seria katastrof ekologicznych, bezpośrednio lub pośrednio związanych z kontaktem organizmów żywych ze związkami rtęci (przykładem zagrożeń zdrowotnych, na jakie narażeni są ludzie akumulujący wspomniany metal ciężki w swoim organizmie, stały się przypadki z japońskich prefektur: Minamata i Niigata z lat 50. i 60. XX wieku). W chwili obecnej niemal całkowicie zaniechano stosowania rtęci w przedmiotach codziennego użytku - jako skrajnie niebezpiecznego dla człowieka. Podjęto również radykalne kroki zmierzające ku minimalizacji antropogenicznych uwolnień rtęci do otoczenia, związanych ze stosowaniem surowców go zawierających. Na ten cel wprowadzono pierwsze przemysłowe standardy środowiskowe oraz liczne zakazy handlowe dotyczące surowców zawierających rtęć - pierwsze z nich ujęto m.in. w rozporządzeniach tzw. Konwencji rtęciowej (stanowiącej pierwszy ogólnosiwiatowy dokument dotyczący zintegrowanego przeciwdziałania niekontrolowanej migracji rtęci w środowisku) [26] oraz w Dyrektywach (m.in. 2004/107/EC, 2008/105/EC, 2008/98/EC, 2010/75/EU, 2011/65/EU, 2012/18/EU) i Regulacjach (m.in. nr 1102/2008 czy też 1907/2006) Unii Europejskiej. Dokładniejsze poznanie wpływu pierwiastka na organizmy żywe oraz mechanizmów jego przemian w środowisku skłania bowiem do stwierdzenia, iż praktycznie każdy ładunek rtęci stanowi zagrożenie dla zdrowia i życia człowieka, przez co każde potencjalne źródło uwolnień rtęci winno być reorganizowane w celu minimalizacji towa-

rzyszającej jego funkcjonowaniu emisji Hg. Co zrozumiałe, dotyczyć to będzie również procesów spalania paliw, a więc szerokiej grupy technologii powszechnie stosowanych w celu pokrywania popytu na media energetyczne w czasach systematycznie rosnącego zapotrzebowania na energię elektryczną, ciepło oraz chłód [10]. W przypadku krajowej energetyki zawodowej, przemysłowej i komunalnej, wciąż w znacznym stopniu wykorzystującej jako źródło energii pierwotnej paliwa stałe (głównie węgle), obrona polityka proekologiczna nakłada na nią obowiązek kontrolowania, a w większości przypadków (m.in. z racji niekorzystnych, z punktu widzenia mechanizmów wychwytu Hg), także ograniczania emisji tego pierwiastka z bloków energetycznych.

Możliwości wychwytu rtęci w obrębie elektrowni, elektrociepłowni i ciepłowni opalanych paliwami kopalnymi będą jednak silnie zależały od rodzaju stosowanego paliwa, technologii spalania, parametrów procesowych czy też konfiguracji ciągu spalinowego. Ma to silny związek z mechanizmami przemian tego pierwiastka podczas spalania, przez co zarówno strona ekonomiczna, jak i techniczna wspomnianego przedsięwzięcia proekologicznego będą się różniły dla każdego z przypadków bloku energetycznego. Wspomniane rozbieżności wynikać będą już z samego jej udziału w paliwie - rtęć, wchodząc w skład matrycy pierwiastkowej kopaliny (50-600 ppb masy w stanie powietrzno-suchym w węglach krajowych - badania własne [3, 12, 13, 27]), biomas (poniżej 50-100 ppb) i innych paliw alternatywnych (w szerokim zakresie, od 50 do nawet 3000 ppb), podczas spalania uwalniana jest niemal całkowicie do spalin, w komorze paleniskowej występując jedynie w postaci gazowej Hg^0 (nierozpuszczalnej w wodzie). Jej późniejszy wychwyty (w stopniu zależnym m.in. od stężenia rtęci w spalinach, jej specjacji oraz obowiązujących norm emisyjnych) wymagać więc najczęściej będzie implementacji odpowiednich instalacji ochrony środowiska właśnie w obrębie unoszonych spalin (w przeciwieństwie np. do kadmu i ołowiu, których to związki cechują temperatury rozkładu lub parowania znacznie powyżej temperatur panujących w płomieniu). Co więcej, czynnikiem warunkującym ekonomiczną stronę wspomnianych działań proekologicznych będzie także obecność pozostałych pierwiastków w nośniku energii, wpływająca na rodzaj stosowanych układów do wychwytu rtęci. Wraz ochładzaniem spalin, w kontakcie ze związkami chloru oraz bromu (w ramach reakcji homogenicznych) lub też z unoszonym popiołem i węglem (reakcje heterogeniczne), początkowo nierozpuszczalna w wodzie forma Hg^0 ulegać będzie częściowemu (w stopniu zależnym od składu mieszaniny) utlenieniu do postaci związków rozpuszczalnych w wodzie (Hg^{2+}) oraz adsorpcji na porowatych cząsteczkach unoszonego popiołu (Hg_p) [21]. W ten sposób ograniczanie emisji Hg może być realizowane już z wykorzystaniem konwencjonalnych układów do odpylania, odsiarczania lub też odazotowania spalin - szczególnie jeżeli specjacja rtęci oparta będzie właśnie o wspomniane formy: Hg^{2+} lub Hg_p . Co za tym idzie, skuteczność metod odrtęciowienia gazów odlotowych, towarzysząca pracy elektrofiltrów, absorberów czy też filtrów tkaninowych, będzie zależna od obecności w mieszaninie m.in. tlenków siarki i związków chloru (głównie HCl), przyczyniających się do intensywności zjawisk utlenienia Hg^0 , stężenia pyłów lotnych (stanowiących sorbent Hg w momencie odpowiedniej porowatości oraz obecności pierwiastkowego węgla - niedopału) oraz samej rtęci [3, 14, 15, 16, 17, 21]. Dla przyjętych warunków spalania kwestie wychwytu rtęci uzależnione więc będą przede wszystkim od samego rodzaju spalanego paliwa lub mieszaniny paliwowej (także z uwzględnieniem ewentualnej waloryzacji mechanicznej lub termicznej).

Prowadzenie przyszłych prac proekologicznych z zakresu wychwytu rtęci w obrębie bloków na paliwa stałe zasadniczo wymagać więc będzie identyfikowania ilości powstających podczas spalania par rtęci oraz stężeń związków determinujących jej utlenianie, pozwalających na określenie wymaganego stopnia redukcji emisji przy jednoczesnym zapewnieniu odpowiedniego funkcjonowania układów odpylania, odsiarczania oraz odazotowania. Podstawą w przypadku odpowiedniego doboru technologii oraz parametrów eksploatacyjnych będzie więc znajomość spalnego paliwa oraz, na jego podstawie, także ilości i składu generowanych spalin. Poza najtrafniejszym sposobem określenia kompozycji gazów odlotowych - badaniami procesów spalania na obiektach rzeczywistych lub w obrębie instalacji badawczych (np. piecach laboratoryjnych) - pomocne w tym przypadku mogą być również tzw. narzędzia inżynierskie, pozwalające na przewidywanie udziałów poszczególnych indywidualów chemicznych bez potrzeby aplikacji rozbudowanych programów komputerowych (obejmujących m.in. wieloskładnikowe równania równowagowe) czy też kosztownej aparatury pomiarowej.

Wspomniane modele obliczeniowe mogą być stosowane podczas szacunków prowadzonych m.in. w celu określenia wymagań dotyczących wychwytu rtęci w czasie spalania paliw węglowych i ich mieszanin (np. opartych o węgle i biomasę), czy też podczas inwentaryzacji emisji wspomnianego zanieczyszczenia z bloków energetycznych. Mogą być również pomocne w obliczeniach chemicznych obejmujących przemiany zachodzące w spalinach kotłowych oraz podczas prac projektowych dotyczących poszczególnych elementów ciągu spalinowego (np. wymienników ciepła, absorberów, kanałów spalinowych).



Rys. 1: Prognozy dotyczące wykorzystania poszczególnych nośników energii do generacji energii elektrycznej w Polsce - opracowanie własne na podstawie [8, 9, 10]

Zasadność podejmowania wspomnianych prac nabiera szczególnego znaczenia ze względu na zaostrzającą się politykę emisji przemysłowych oraz specyfikę struktury paliwowej sektora energetycznego w Polsce - z racji bogatych doświadczeń z zakresu budowy i eksploatacji bloków węglowych oraz posiadanej infrastruktury technicznej, węgle energetyczne, biomasa stała oraz liczne paliwa alternatywne w perspektywie 20-30 najbliższych lat wciąż powinny stanowić ważniejsze źródło energii pierwotnej w przypadku pokrywania wolumenu krajowej produkcji energii elektrycznej i ciepła sieciowego (rys. 1) [8, 9, 10, 20] - także z ekonomicznego punktu widzenia [22].

2. OZNACZANIE UNOSU RTĘCI Z KOMÓR PALENISKOWYCH KOTŁÓW ENERGETYCZNYCH

Znajomość właściwości fizykochemicznych paliwa, a co za tym idzie także składu generowanych podczas jego spalania spalin, stanowią podstawę rozważań nad ograniczeniem emisji rtęci z bloków energetycznych. Jak już zaznaczono w poprzednich pracach [3, 12, 13], rodzaj nośnika energii (w tym także uprzednio poddanego waloryzacji) znacząco wpływa na unos rtęci oraz późniejsze możliwości jej późniejszego wychwytu ze spalin kotłowych. Dzieje się tak m.in. ze względu na specyfikę przemian analizowanego metalu ciężkiego podczas ochładzania gazowych produktów spalania (w obecności związków chloru czy też siarki) oraz związaną z nią zróżnicowaną, w zależności od składu gazów odlotowych, intensywność zachodzących zjawisk utleniania homo- i heterogenicznego pierwiastka.

W zależności od rodzaju spalanego paliwa różne więc będą możliwości odrtęciowania spalin za pośrednictwem procesów adsorpcji (w kontakcie par rtęci z wytrącanym finalnie w elektrofiltrze lub filtrze tkaninowym popiołem lotnym czy też sorbentem) i absorpcji (w mokrych skruberach i absorberach, np. w ramach odsiarczania spalin tzw. metodami mokrymi) [14, 15, 16, 17]. Powyższy fakt został ujęty m.in. we współczesnych programach traktujących o ochronie środowiska przed uwolnieniami rtęci, dedykowanych stricte działalności sektora energetycznego. Przykładowo, do 5 sugerowanych, w ramach dokumentów BAT, technik ograniczania emisji Hg z bloków opalanych węglami kamiennymi i brunatnymi czy też biomasą stałą (w tym także podczas współspalania wspomnianych nośników z paliwami alternatywnymi) zalicza się [11]:

- Dobór paliwa lub mieszaniny paliwowej (promujących ograniczenie emisji rtęci w sposób ekonomiczny - przy zachowaniu odpowiedniej dyspozycyjności bloku oraz przy minimalizacji ingerencji w układ zasilania kotła, palenisko i trakt spalinowy).
- Iniekcję pylistych sorbentów (przede wszystkim węgla aktywnych i aktywowanych - w tym impregnowanych związkami chloru lub bromu) do gazów odlotowych (w celu adsorpcji par rtęci na powierzchni materiałów porowatych).
- Stosowanie dodatków chemicznych w postaci związków chloru lub bromu, podawanych do paliwa lub do komory paleniskowej (intensyfikujących procesy utleniania rtęci gazowej do postaci związków rozpuszczalnych w wodzie).
- Waloryzację paliw przed spalaniem (m.in. w ramach wzbogacania i uszlachetnienia).
- Stosowanie instalacji ochrony atmosfery pozwalających na wychwyt również rtęci (filtry workowe, elektrofiltry, suche, półsuche oraz mokre technologie odsiarczania spalin, technologie SCR).

Co istotne, ewentualna implementacja powyższych technik zasadniczo wymagać będzie określenia spodziewanego składu spalin - przed i po jej wdrożeniu, gdyż efekty prowadzonych za ich pośrednictwem działań proekologicznych będą silnie zależne właśnie od uzyskiwanych stężeń poszczególnych zanieczyszczeń w spalinach (np. ilość wtryskiwanego sorbentu czy też utleniacza Hg⁰ winna uwzględniać rzeczywiste udziały par rtęci oraz związków chloru i siarki). Jest to w pewnym sensie odwrócenie standardowej procedury doboru technologii oczyszczania spalin, opierającej się na znajomości

maksymalnych poziomów emisji, typu kotła i jego mocy oraz rodzaju spalanej paliwa, jednakże uprzednia wiedza na temat składu spalin może być wykorzystana m.in. na etapie doboru paliwa dla nowych bloków energetycznych bądź też przy określaniu efektów waloryzacji paliwa (np. procesu usuwania rtęci za pomocą pirolizy niskotemperaturowej) [28]. Z tego też względu prowadzenie inwentaryzacji procesów spalania od strony powstających spalin wydaje się być zasadne oraz wymagać może bazowania na sprawdzonych narzędziach oraz modelach obliczeniowych.

Należy w tym miejscu równocześnie wspomnieć, iż w przypadku wielu bloków energetycznych (w szczególności opalanych paliwami o niskiej zawartości chloru i jednocześnie wysokiej rtęci i siarki) dotrzymanie spodziewanych standardów emisyjnych wymagać może stosowania odpowiedniej kombinacji powyższych metod - takiej, która zagwarantuje uzyskanie odpowiedniego stopnia wychwytu Hg w sposób ekonomicznie uzasadniony (co z kolei przekładać się będzie na ceny generowanej energii elektrycznej lub ciepła). Odnotowywane (na drodze obliczeń lub też pomiarów rzeczywistych) w unoszonych spalinach stężenia rtęci, wraz z nałożonym na daną instalację standardem emisyjnym (dotyczącym stężenia w emitowanych spalinach oraz ładunku rocznego wyprowadzanego do otoczenia), wyznaczać będą niezbędne do osiągnięcia sprawności wychwytu rtęci w skali bloku.

Jako że proces ten, może być realizowany w mokrych skrubkach i odpylaczach, zasadne staje się więc przewidywanie intensywności utleniania i adsorpcji rtęci, związanej bezpośrednio ze składem spalin. Możliwy do uzyskania stopień wychwytu rtęci z wykorzystaniem sorbentów czy też wspomnianych instalacji towarzyszących wychytowi rtęci ze spalin będzie bowiem tym większy, jak już wspomniano, im w większym stopniu specjacja rtęci oparta będzie o formy: gazową utlenioną Hg^{2+} (rozpuszczalną w wodzie, przejawiającą większe powinowactwo do chemisorpcji) oraz zaadsorbowaną na popiołach lotnych Hg_p (wychwytywaną następnie w wysokosprawnych odpylaczach). Liczne prace wykazały, iż udział formy utlenionej będzie rósł wraz ze wzrostem stężeń HCl oraz spadkiem SO_2 , co ujmuje mechanizm utleniania Hg związany z reakcjami Deacona i Griffina [14, 15, 17, 19, 21]. Z tego względu, w celu wstępnego oszacowania spodziewanej specjacji rtęci w spalinach, celowe staje się także identyfikowanie stężeń wspomnianych związków, podobnie jak popiołów lotnych - stanowiących nośnik rtęci w momencie uprzedniej adsorpcji par Hg (których udział w spalinach przyczyniał się będzie także do intensywności zjawisk sorpcji na porowatej powierzchni drobin).

W dalszej części niniejszej pracy przedstawiono uproszczoną metodę służącą do określania składu opuszczających komorę paleniskową spalin kotłowych. Dla każdego z analizowanych paliw obliczono wartości stężeń takich zanieczyszczeń jak: rtęć, HCl, SO_2 oraz popiół lotny (w przeliczeniu na warunki referencyjne - gaz suchy, 273 K, 101325 Pa, znormalizowaną zawartość tlenu). Uznając, iż po wprowadzeniu przyszłych norm emisyjnych graniczną wartością stężenia rtęci w emitowanych spalinach, w zależności od mocy źródła, rodzaju paliwa oraz wieku instalacji, będzie wartość z przedziału $1-10 \mu g/m^3_{ref}$, na potrzeby dalszych rozważań przyjęto standardy środowiskowe tożsame z wartościami zawartymi w zaproponowanym w czerwcu 2016 roku oraz niedawno zatwierdzonym (przez Komisję Europejską - decyzją z dnia 28 kwietnia 2017 roku) projekcie konkluzji BAT dla Dużych Obiektów Energetycznego Spalania (LCP) w ramach unijnej Dyrektywy 2010/75/EU (tabela. 1).

Na tej podstawie, wyznaczając udziały rtęci w spalinach w obszarze przegrzewaczy pary, określono również wymaganą do uzyskania (w myśl niezbędnych do wdrożenia

do 2021 roku standardów UE) sprawność jej wychwyty z ciągu spalinowego w obrębie bloku.

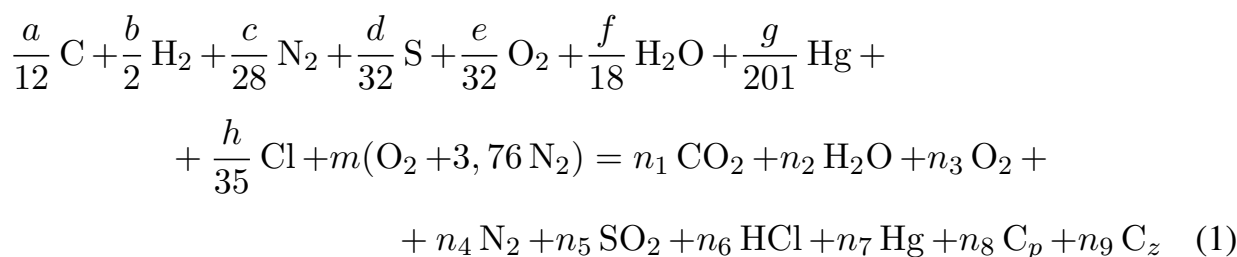
Tabela 1: Standardy emisyjne dla źródeł o mocy termicznej ponad 300 MW, zatwierdzone 28 kwietnia 2017 roku przez Komisję Europejską w ramach konkluzji BAT (BAT-AELs) dla LCP [11]

BAT-AELs, $\mu\text{g}/\text{m}^3_{ref}$			
Paliwo	bloki nowe	bloki istniejące	BAT
węgiel kamienny	< 1-2	< 1-4	BAT 23
węgiel brunatny	< 1-4	< 1-7	BAT 23
biomasa	< 1-5		BAT 30
współspalanie odpadów	< 1-5	< 1-7	BAT 80

3. METODY I MATERIAŁY

Do dalszych analiz, mających na celu określenie spodziewanego składu spalin kotłowych unoszonych z komory paleniskowej podczas spalania wybranych paliw stałych, wyselekcjonowano: 1 - węgiel brunatny (akronim WB), 3 - węgle kamienne (WK 1÷3), 3 - rodzaje biomasy stałej (BIO1 - otręby zbożowe, BIO2 - śrutę z oliwek, BIO3 - brykiet ze słomy) oraz 3 tzw. paliwa alternatywne z odpadów (MAK - makulaturę mieszaną, RDF - ang. *Refuse Derived Fuel*, OŚ - osad ściekowy). Na podstawie uzyskanych wyników dokonano oceny każdego z nośników energii w ujęciu spodziewanej specjacji rtęci w spalinach kotłowych (wyznaczano m.in. stężenia HCl, SO₂, Hg oraz popiołu lotnego).

W pracy wykorzystano model obliczeniowy oparty o tzw. metodę stechiometryczną, opisaną m.in. w pracy [18]. Po uwzględnieniu faktu występowania w spalinach związków rtęci oraz chloru, otrzymano równanie (1) opisujące relację między poszczególnymi substratami (paliwem oraz powietrzem) i produktów (składników spalin):



gdzie: a, b, c, d, e, f, g, h - udziały masowe w paliwie, kolejno, pierwiastkowego węgla, wodoru, azotu, siarki, tlenu, wilgoci całkowitej, rtęci oraz chloru w paliwie w stanie roboczym, m - liczba moli tlenu przypadająca na każdy mol spalanego paliwa w warunkach rzeczywistych (przyjęto $\lambda = 1,2$), 3,76 - liczba moli azotu przypadająca na 1 mol tlenu dostarczonego wraz z powietrzem, n_i - liczba moli danego związku w spalinach pochodzących ze spalania 1 g zadanego paliwa (przy czym n_8 dotyczy niespalonego węgla pierwiastkowego w popiołach lotnych, z kolei n_9 - w żużlu). Stężenie popiołu lotnego w spalinach wyznaczono z bilansu masy z uwzględnieniem zawartości substancji mineralnej w paliwie - założono stopień akumulacji substancji mineralnej węgla w unoszonym z paleniska popiele a_u (współczynnik kontrakcji) równy 80% (jak dla kotła pyłowego). W szacunkach założono również stały udział niespalonego węgla pierwiast-

kowego na poziomie 2% w żużlu oraz 4% w popiele (odpowiada to stratom niecałkowitego spalania w kotle na poziomie 0,5-1,5%, co z kolei pokrywa się z wartościami charakterystycznymi dla palenisk pyłowych wg [24]). Pominięto obecność pary wodnej w doprowadzanym do spalania powietrzu oraz występowanie dysocjacji CO_2 i H_2O w spalinach. Skład powietrza uproszczono do mieszaniny N_2/O_2 w stosunku molowym 79/21. Przyjęto ponadto, iż jedyną formą występowania chloru w spalinach w zadanych warunkach jest HCl (w wysokich temperaturach równowaga reakcji Deacona leży po stronie substratów) oraz całkowite utlenienie siarki zawartej w paliwie do formy SO_2 .

W oznaczeniach uwzględniono hipotezę Avogadra (1 mol odpowiada $22,42 \text{ dm}^3$ składnika w warunkach umownych) oraz przyjęto następujący współczynnik przeliczeniowy (odnoszący się do gęstości par rtęci w warunkach normalnych) (2):

$$1 \text{ ppm Hg} = 8,96 \text{ mg Hg/m}_u^3. \quad (2)$$

Należy zaznaczyć, iż zastosowany model obliczeniowy został przygotowany w oparciu o założenie, iż w spalinach znajduje się jedynie rtęć pod postacią gazową Hg^0 . Odpowiada to strefie temperatur ponad $700\text{-}750^\circ\text{C}$ [15, 17, 21]. Jako że intensywność zachodzących podczas ochładzania spalin zjawiska utleniania rtęci do postaci Hg^{2+} zależy od znacznej liczby (ponad 100) reakcji chemicznych [16], nieujętych w opisywanych kalkulacjach, niniejsze narzędzie pozwala jedynie na określanie stężeń rtęci w spalinach przed rozpoczęciem przemian gazowej rtęci metalicznej. Z tego względu należy go traktować jako narzędzie do oznaczeń unosu rtęci ze strefy temperatur kotła ponad 700°C (co w przypadku kotła OP-650 odpowiada temperaturom na wlocie do poziomych pęczków przegrzewacza pary wtórnej).

Za dane wejściowe posłużyły wyniki wykonanych uprzednio oznaczeń fizykochemicznych wybranych paliw stałych, opublikowane na łamach tego czasopisma [3]. Zamieszczono je w tabeli 2 (analizy pierwiastkowe) oraz tabeli 3 (analizy fizyczne).

Wszystkie przywołane analizy fizykochemiczne wykonane zostały z uwzględnieniem obowiązujących standardów pomiarowych, opisanych m.in. w artykułach naukowych pracowników i doktorantów Katedry Technologii Energetycznych, Turbin i Modelowania Procesów Ciepłno-Przepływowych Politechniki Wrocławskiej [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Każdy otrzymany materiał badawczy był uprzednio uśredniany i rozdrabniany, po czym podlegał znormalizowanym oznaczeniom z wykorzystaniem m.in. pieca mufłowego (CARBOLITE) i wag (wilgoć przemijająca i całkowita, zawartość popiołu i części lotnych), kalorymetru (IKA C-2000 Basic) oraz szeregu analizatorów automatycznych (LECO TruSpec CHNS, LECO AMA 254). Oznaczenia zawartości chloru przeprowadzono z wykorzystaniem bomby kalorymetrycznej oraz, w zależności od paliwa, multimetru Thermo SCIENTIFIC Orion Versastar, metody Mohra (polegającej na miareczkowaniu mieszaniny wodnej azotanem srebra) lub też chromatografu jonowego DIONEX ICS-1100 (wszystkie zgodnie z PN, m.in. PN-EN 15408:2011).

Analizy pierwiastkowe zamieszczone w tabeli 2 wykazały, iż największą zawartością rtęci (w stanie powietrzno-suchym) spośród rozpatrywanych paliw cechują się: osad ściekowy (806 ppb), paliwo RDF (608 ppb) oraz wybrany węgiel brunatny (545 ppb). Odnotowano ponadto pewne różnice w obrębie wspomnianej wielkości w przypadku węgla kamiennych (od ok. 50 do blisko 200 ppb) oraz niskie udziały Hg w biomasach stałych. Wynik uzyskany dla makulatury (178 ppb, ponad 3-krotnie niższy aniżeli dla RDF) potwierdza z kolei zasadność segregacji poszczególnych frakcji odpadów komunalnych jako jednej z metod ograniczania unosu Hg. W przypadku chloru,

Tabela 2: Wyniki analiz pierwiastkowych wybranych paliw stałych (w stanie analitycznym - powietrzno-suchym) [3]

Paliwo	Hg	Cl	C	H	N	S	O
	ppb	%					
węgiel brunatny (WB)	545	0,07	55,19	4,49	0,65	1,76	17,32
węgiel kamienny A (WK1)	178	0,09	62,52	3,98	1,14	0,91	5,18
węgiel kamienny B (WK2)	47	0,16	74,84	4,34	1,31	0,48	4,64
węgiel kamienny C (WK3)	76	0,13	60,05	4,07	1,36	0,46	7,83
biomasa stała A (BIO1)	49	0,01	44,79	5,52	2,14	0,63	27,25
biomasa stała B (BIO2)	38	0,30	50,32	5,64	1,52	0,08	31,95
biomasa stała C (BIO3)	50	0,08	47,58	5,59	1,54	0,11	37,69
makulatura mieszana (MAK)	137	0,05	42,65	5,46	0,24	0,13	33,59
paliwo typu RDF (RDF)	608	0,56	57,55	8,45	0,42	0,43	19,58
osad ściekowy (OŚ)	806	0,08	33,86	4,72	5,33	1,24	17,01

Legenda: Hg - zawartość (udział masowy) rtęci w paliwie, Cl - zawartość chloru w paliwie, C - zawartość pierwiastkowego węgla w paliwie, H - zawartość wodoru w paliwie, N - zawartość azotu w paliwie, S - zawartość siarki całkowitej w paliwie, O - zawartość tlenu w paliwie

którego obecność jest korzystna z punktu widzenia zjawisk utleniania Hg^0 , największy jego udział (powyżej 0,4% wag.) cechowało paliwo RDF (co powinno, przynajmniej częściowo, rekompensować wysoki udział Hg w tego typu paliwie), natomiast wartości średnie (0,15-0,4% wag) - śruta z oliwek oraz 2 z 3 węgli kamiennych. Poniżej 0,1% zawartości chloru, co w połączeniu z relatywnie wysoką zawartością Hg uznać można za wynik dość niekorzystny, wykazały analizy węgla brunatnego oraz osadu ściekowego. Analogiczne wnioski jeśli chodzi o spodziewany wpływ na kształtowanie specjacji rtęci można wysunąć z oznaczeń siarki - wysokie, a więc hamujące procesy utleniania rozpatrywanego metalu ciężkiego w spalinach, udziały uzyskano dla węgla brunatnego i osadu ściekowego, średnie - dla węgli kamiennych (z czego dla WK2 i WK3 poniżej 0,5%, co odpowiada zawartości w węglach wzbogaconych, do niedawna kojarzonych

Tabela 3: Wyniki analiz fizycznych wybranych paliw stałych (w stanie analitycznym - powietrzno-suchym) oraz zawartość wilgoci przemijającej w stanie roboczym [3]

Paliwo	Q	Q_i	A	W	VM	FC	FR	W_{ex}
	kJ/kg	kJ/kg	%					-
WB	19987	18900	16,13	4,39	44,44	35,04	0,79	35,08
WK1	25210	24322	25,40	0,78	25,69	48,13	1,87	12,07
WK2	29939	28976	13,60	0,63	26,64	59,13	2,22	9,90
WK3	23432	22517	25,05	1,05	28,41	45,49	1,60	10,07
BIO1	17226	15976	16,81	2,85	68,41	11,93	0,17	8,60
BIO2	18855	17592	8,69	1,50	68,90	20,91	0,30	16,49
BIO3	18239	16979	6,02	1,39	73,68	18,91	0,26	11,92
MAK	16323	15049	14,49	3,39	68,92	13,20	0,19	5,99
RDF	28426	26560	12,13	0,88	78,59	8,40	0,11	19,08
OŚ	13769	12669	34,94	2,82	51,38	10,86	0,21	7,28

Legenda: Q - ciepło spalania paliwa, Q_i - wartość opałowa paliwa, A - zawartość (udział masowy) popiołu w paliwie, W - zawartość wilgoci analitycznej w paliwie, VM - zawartość części lotnych w paliwie, FC - zawartość stałej części palnej w paliwie (ang. *Fixed Carbon*), FR - wskaźnik paliwowy (ang. *Fuel Ratio*), tj. stosunek FC do VM, W_{ex} - zawartość wilgoci przemijającej w stanie roboczym

głównie z elektrociepłowniami miejskimi) i paliwa RDF, oraz niskie - dla biomas oraz makulatury.

Także oznaczenia wybranych wielkości fizycznych potwierdziły znaczne różnice między paliwami, które, w momencie ich spalania, mogą przyczyniać się do odmiennej specyfiki przemian rtęci w spalinach kotłowych. Poza kalorycznością (w znacznym stopniu determinującą ilość surowca niezbędną do spalania w celu generacji danej porcji energii, a więc także ilość uwalnianych zanieczyszczeń w przeliczeniu na MWh elektryczności lub GJ ciepła) oraz zawartością: części lotnych i stałej części palnej, odnotowano m.in. wyraźne odstępstwa w przypadku zawartości popiołów, a więc potencjalnego nośnika rtęci w obrębie spalin.

W analizach dotyczących składu powstających spalin posłużono się wielkościami fizykochemicznymi paliw w stanie roboczym. W celu ich wyznaczenia dla każdego z paliw określono zawartość wilgoci całkowitej w stanie roboczym (na podstawie udziałów wilgoci: higroskopijnej oraz przemijającej) oraz obliczono rzeczywisty skład spalnego paliwa zgodnie z [23].

4. WYNIKI I DYSKUSJA

W tabeli 4 przedstawiono wyniki oznaczeń obejmujących stężenia rtęci i popiołu w unoszonych spalinach oraz niezbędny do uzyskania stopień wychwytu Hg w celu dotrzymania przywołanych w tabeli 1 standardów emisyjnych. Ze względu na przyjęty model obliczeniowy, uzyskane wartości dla warunków umownych (indeks dolny (u) - 101325 Pa, 273 K, gaz mokry, rzeczywista zawartość tlenu) przeliczono na gaz suchy ((su) - 101325 Pa, 273 K, gaz suchy, rzeczywista zawartość tlenu), po czym uzyskano wartości odpowiadające tzw. warunkom referencyjnym (101325 Pa, 273 K, gaz suchy, referencyjna zawartość tlenu w spalinach - 6% dla paliw stałych). Dla paliw alternatywnych (MAK, RDF, OŚ), wymaganą sprawność wychwytu obliczono dla granicznych wartości w przypadku spalania paliw węglowych i biomas - ich wpływ na zmianę wartości unosu rtęci i chlorowodoru z kotła w momencie współspalania z węglami lub biomasą stałą powinien być proporcjonalny do udziału paliwa alternatywnego w podawanej do spalania mieszance. Stoi to w zgodzie z zasugerowanym w projekcie [11] podejściem do kwestii standardów emisyjnych niezbędnych do spełnienia podczas współspalania odpadów.

Jak wynika z uzyskanych wartości, odnotowywane w spalinach stężenia rtęci, w zależności od zastosowanego paliwa, różnić się mogą nawet o rząd wielkości i więcej. Najmniej wspomnianego pierwiastka w 1 m³ powstających spalin, co ma ścisły związek z niską jego zawartością w paliwie, spodziewać się można w przypadku biomas oraz 2 spośród 3 węgla kamiennych (5-10 μg/m³_{ref}). Odpowiadać to będzie niezbędnemu do uzyskania wychwytwi rtęci, w zależności o nadanego danej jednostce standardu przez ustawodawcę, na poziomie od 10-30% rtęci zawartej w paliwie do blisko 80-90% (dla wartości skrajnych, tj. poniżej 1 μg/m³_{ref}). Znacznie wyższe stężenia Hg wykazały takie paliwa jak węgiel brunatny (ponad 70 μg/m³_{ref} i wychwyty na poziomie 90-99%), RDF (ok. 68 μg/m³_{ref}, 90-99%) oraz osad ściekowy (ponad 150 μg/m³_{ref}, 96-99%). Co także istotne, dla jednego z węgla kamiennych wykazano unos 20 μg/m³_{ref}, co odpowiada niezbędnej sprawności 80-95% i jest ponad 2-krotnie wyższe od 2 pozostałych przypadków tego typu paliw węglowych.

Tabela 4: Szacowane stężenia rtęci gazowej Hg^0 i popiołów lotnych w spalinach unoszonych z kotła oraz wymagane do uzyskania w ramach spodziewanych dokumentów BAT sprawności wychwyty Hg

Paliwo	$S_{pyl(ref)}$	$S_{Hg(u)}$	$S_{Hg(su)}$	$S_{Hg(ref)}$	S_{Hg}^{BAT}	η_{Hg}^{BAT}
	g/m_{ref}^3	$\mu g/m_u^3$	$\mu g/m_{su}^3$	$\mu g/m_{ref}^3$		%
WB	17,05	66,03	82,70	71,87	1-7	90,3-98,6
WK1	23,36	20,37	23,39	20,42	1-4	80,4-95,1
WK2	10,47	4,59	5,21	4,51	1-4	11,4-77,8
WK3	24,13	9,10	10,46	9,13	1-4	56,2-89,1
BIO1	21,79	7,52	9,09	7,92	1-5	36,9-87,4
BIO2	10,33	5,35	6,52	5,64	1-5	11,3-82,3
BIO3	7,80	7,70	9,37	8,08	1-5	38,1-87,6
MAK	20,62	23,01	27,96	14,33	1-7*	71,2-95,9
RDF	10,90	63,76	78,31	68,17	1-7*	89,7-98,5
OŚ	56,66	150,65	183,26	163,04	1-7*	95,7-99,4

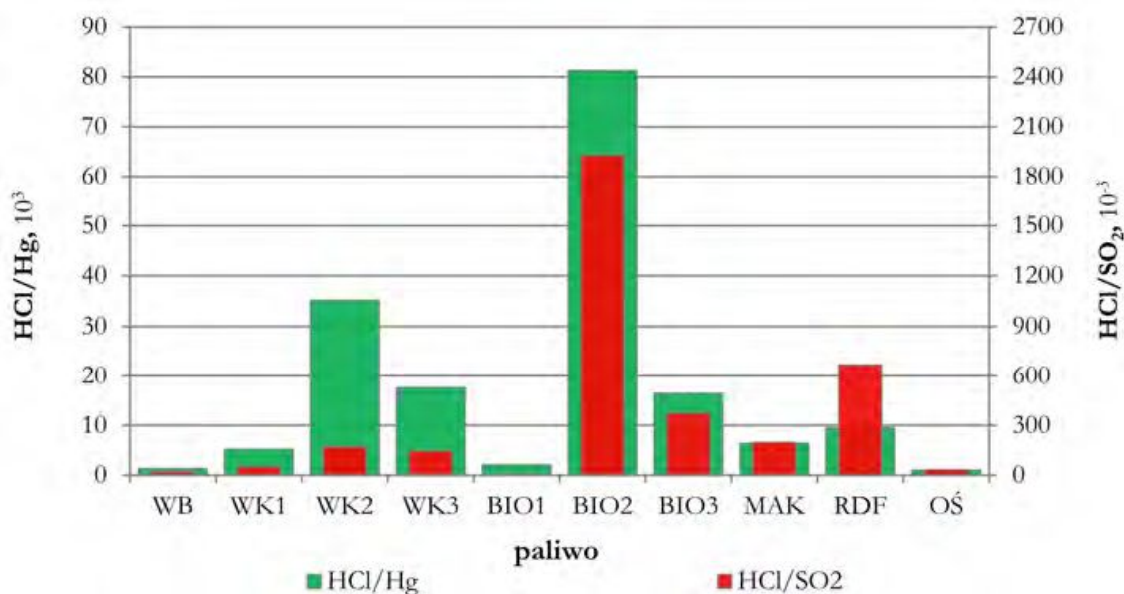
Legenda: $S_{pyl(ref)}$ - stężenie pyłu w spalinach w warunkach referencyjnych, $S_{Hg(u)}$ - stężenie rtęci w spalinach mokrych w warunkach umownych, $S_{Hg(su)}$ - stężenie rtęci w spalinach suchych w warunkach umownych, $S_{Hg(ref)}$ - stężenie rtęci w spalinach w warunkach referencyjnych, S_{Hg}^{BAT} - zakres wartości spodziewanych standardów emisyjnych rtęci wg dokumentów BAT, η_{Hg}^{BAT} - niezbędne do uzyskania poziomu wychwyty rtęci ze spalin w momencie ratyfikacji dokumentów BAT

Wysokie stężenia pyłu (uzyskane dla osadu ściekowego), niekorzystne z jednej strony ze względu intensywność występowania zjawisk zużłowania i popielenia komory paleniskowej, mogą prowadzić do wzmożonego wychwyty rtęci w momencie gwarancji zajścia adsorpcji Hg na ich powierzchni. W takim przypadku w pierwszej kolejności celowa może stać się przykładowo realizacja utleniania Hg^0 za pomocą dodatków związków chloru i bromu (do spalin lub paliwa) - bez potrzeby dodatkowej iniekcji pylistych sorbentów (jedynym nośnikiem może okazać się sam popiół lotny, który zaadsorbuje Hg^{2+} w znacznie większym stopniu aniżeli formę metaliczną). Dla pozostałych surowców (o unosie popiołów 10-20 g/m_{ref}^3) ten zabieg może być z kolei niewystarczający.

Tabela 5: Szacowane stężenia rtęci metalicznej w spalinach unoszonych z komory paleniskowej oraz wymagane do uzyskania w ramach spodziewanych dokumentów BAT sprawności wychwyty

Paliwo	u_{HCl}	u_{SO_2}	$S_{HCl(ref)}$	$S_{SO_2(ref)}$	HCl/SO_2	HCl/Hg
	ppm		mg/m_{ref}^3		$\times 10^{-3}$	$\times 10^3$
WB	54	1496	95,1	4651,1	20,5	1,3
WK1	65	730	106,4	2091,9	50,9	5,2
WK2	99	328	158,2	923,4	171,4	35,1
WK3	99	386	161,0	1107,8	145,3	17,6
BIO1	10	678	16,7	2041,4	8,2	2,1
BIO2	267	79	458,5	237,8	1927,9	81,3
BIO3	78	119	133,2	356,3	373,9	16,5
MAK	53	153	91,5	462,6	197,7	3,8
RDF	372	316	646,9	966,2	669,5	9,49
OŚ	95	1626	166,7	5026,8	33,2	1,0

Legenda: u_{HCl} - udział objętościowy HCl w spalinach, u_{SO_2} - udział objętościowy SO_2 w spalinach, $S_{SO_2(ref)}$ - stężenie SO_2 w spalinach w warunkach referencyjnych, HCl/SO_2 - stosunek stężeń HCl do SO_2 w spalinach, HCl/Hg - stosunek stężeń HCl do Hg w spalinach



Rys. 2: Zestawienie stosunków masowych wybranych składników spalin mających istotny wpływ na stopień utlenienia Hg^0

Jak już zaznaczono we wstępie, w celu wstępnego określenia spodziewanego stopnia utlenienia gazowej rtęci metalicznej podczas ochładzania spalin, w przypadku spalin kotłowych istotne staje się również wyznaczenie udziałów HCl i SO_2 . Uzyskane na drodze obliczeń stechiometrycznych stężenia obu związków zamieszczono w tabeli 5. W jej obrębie ponadto stosunki masowe: między HCl i SO_2 (odnoszący się do intensywności inhibicyjnego działania SO_2 na reakcję utleniania Hg przez HCl) oraz między HCl i Hg (rozumiany z kolei jako pewne przybliżenie maksymalnego potencjału utleniania Hg przez HCl). W obu przypadkach paliwem korzystniejszym z punktu widzenia stopnia utleniania Hg^0 będzie to, którego wspomniane wskaźniki będą miały wartość wyższą.

Najwyższymi stężeniami HCl w generowanych spalinach - ponad 200 ppm - cechować powinno się spalanie paliwa RDF oraz jednej z biomas (śruty z oliwek). Dla pozostałych paliw udziały HCl były na poziomie 50-100 ppm (wyjątkiem były analizowane otręby zbożowe - 10 ppm). W przypadku dwutlenku siarki najwyższe wartości cechowały węgiel brunatny (blisko 1500 ppm) oraz osad ściekowy (ponad 1600 ppm), średnie (500-1000 ppm) - jeden z węgli kamiennych (WK1) oraz biomasę BIO1 (otręby zbożowe), a najniższe (ze względu na niską zawartość siarki) - pozostałe węgle kamienne, paliwo RDF, biomasy BIO2 i BIO3 oraz makulaturę mieszaną.

Odnosząc powyższe udziały do wspomnianych stosunków masowych (rys. 2), najwyższego stopnia utleniania Hg należy spodziewać się w przypadku śruty z oliwek (BIO1), której wskaźniki znacząco odbiegają od przypadków pozostałych paliw. Dość korzystnie kwestie specjacji rtęci w spalinach winny wystąpić dla węgla WK2 i WK3, biomasy BIO3, makulatury (MAK) i paliwa RDF. Na przeciwległym biegunie znajdują się: węgiel brunatny, osad ściekowy, biomasę BIO1 oraz węgiel WK1, w obrębie których procesy wychwytu rtęci ze spalin kotłowych wymagać mogą znacznie wyższych nakładów w związku z potrzebą dodatkowego utlenienia lub implementacji jednej z technik sorpcyjnych. Z racji niskiej zawartości HCl oraz wysokiej Hg i SO_2 w spalinach, specjacja rtęci w tym przypadku mogłaby w dużym stopniu opierać się o formę Hg^0 .

Traktując dobór paliwa jako podstawową technikę ograniczania emisji rtęci z procesów spalania należy wspomnieć, iż o ile obecność chloru w komorze paleniskowej promować będzie zjawiska utleniania par rtęci, o tyle także prowadzić może do zwiększenia zagrożenia korozyjnego powierzchni ogrzewalnych kotła. Jako że mechanizmy korozji wysokotemperaturowej opierają się zarówno na oddziaływaniu gazowych składników spalin - związków siarki, chloru oraz CO - jak i zalegających na rurach przegrzewaczach osadów popiołów lotnych (zależnym m.in. od zawartości w substancji mineralnej związków alkalicznych), to właśnie właściwości paliwa zasadniczo determinować będą intensywność degradacji parownika i przegrzewacza. Autorzy pracy [25] w celu ograniczenia intensywności zjawisk korozyjnych w obrębie paleniska zaproponowali stosowanie paliw o niskich wartościach indeksu nadmiarowych alkaliów (wskaźnik podany przez Blomberga) lub paliwowego wskaźnika korozji chlorkowej (idea Borna), co jednak prowadzić może do uzyskiwania niskich udziałów Hg^{2+} w spalinach. Z tego względu - z punktu widzenia kształtowania korzystnej specjacji rtęci w spalinach - zasadniejsze wydaje się podejmowanie kroków mających na celu unikanie skutków korozji, np. stosowanie powłok ochronnych czy też dodatków neutralizujących korozyjne działanie chloru, co pomóc może w uzyskaniu kompromisu między wysokim stopniem utlenienia par rtęci oraz niską intensywnością zjawisk korozyjnych w komorze paleniskowej.

5. PODSUMOWANIE

Na podstawie wykonanych obliczeń wykazano, iż już sam rodzaj spalanego w bloku węglowym paliwa - ze względu na zawartość rtęci, skład pierwiastkowy, wybrane właściwości fizyczne - będzie miał znaczący wpływ na kwestie unosu oraz realizację późniejszego wychwytu analizowanego metalu ciężkiego. Wspomniane różnice sprawiają, iż w momencie wejścia spodziewanych standardów emisyjnych na operatorach spoczywać będzie obowiązek uzyskania sprawności wychwytu rtęci na poziomie od 10-30% do nawet 99% masy zawartej w paliwie (w zależności od typu paliwa, wieku instalacji, mocy termicznej). Co także wykazały analizy, nawet w obrębie tych samych grup paliw (biomas, węgla kamiennych, paliw alternatywnych) wyselekcjonować można zarówno surowce (ewentualnie ich mieszanki), których matryca pierwiastkowa będzie wspierała procesy utleniania, a tym samym ekonomię późniejszego wychwytu rtęci, jak i takie, w obrębie których niezbędne może być stosowanie dodatkowych rozwiązań z zakresu utleniania i sorpcji par Hg. Przykładowo, dla biomas mających w swojej strukturze dość małe ilości rtęci oraz znaczące chloru (co jednak nie jest prawidłowością) możliwe może stać się, w celu dotrzymania standardów emisyjnych, bazowanie jedynie na mokrych skrubkach oraz wysokosprawnych odpylaczach - bez potrzeby nadbudowy ciągu spalinowego o dodatkowe układy dedykowane wprost wychwytowi wspomnianego metalu ciężkiego (dzięki wysokiej utlenialności Hg). Podobnego zjawiska należy spodziewać się w przypadku wybranych węgla kamiennych - takich, dla których stopień utleniania Hg^0 osiągnie poziom ok. 80-90% rtęci całkowitej. Odrębną kwestią pozostaje możliwość waloryzacji wspomnianych paliw (głównie węgla brunatnych - np. na drodze termicznej obróbki w temperaturach poniżej 200-300°C) w celu poprawy opisanych w pracy wskaźników użytkowych (HCl/Hg lub HCl/SO₂).

LITERATURA

- [1] Ferens W., *Kaloryczność paliw stałych*, Zeszyty Energetyczne Tom 1. Problemy współczesnej energetyki, 149-158, 2014.
- [2] Król K., *Wpływ biomasy na stratę niedopału oraz emisję NO_x i SO_2* , Zeszyty Energetyczne Tom 1. Problemy współczesnej energetyki, 101-112, 2014.
- [3] Cholewiński M., *Badania paliw stałych pod kątem ograniczania emisji rtęci z bloków węglowych*, Zeszyty Energetyczne Tom 2. Problemy współczesnej energetyki, 65-81, 2015.
- [4] Szydełko A., Pawlak M., *Spalanie i współspalanie osadów ściekowych z dodatkami mineralnymi w aspekcie wiązania chloru i występowania korozji chlorkowej*, Zeszyty Energetyczne Tom 1. Problemy współczesnej energetyki, 165-174, 2014.
- [5] Moroń W., *Wpływ atmosfery O_2 /RFG na zapłon i formowanie się płomienia*, Zeszyty Energetyczne Tom 1. Problemy współczesnej energetyki, 113-124, 2014.
- [6] Czajka K., *Wpływ parametrów realizacji procesu pirolizy na reaktywność koksów spalanych w atmosferze O_2/CO_2* , Zeszyty Energetyczne Tom 1. Problemy współczesnej energetyki, 137-148, 2014.
- [7] Kisiela A., *Badanie termicznej konwersji koksu ponafowego za pomocą technik TGA/DSC*, Zeszyty Energetyczne Tom 1. Problemy współczesnej energetyki, 125-136, 2014.
- [8] Agencja Rynku Energii S.A., *Statystyka Elektroenergetyki Polskiej*, rocznik, Warszawa, 2014.
- [9] Ministerstwo Gospodarki, *Prognoza zapotrzebowania na paliwa i energię do 2030 roku. Załącznik 2. do Polityki energetycznej Polski do 2030 roku*, Warszawa, 10 listopada 2009.
- [10] Ministerstwo Gospodarki, *Wnioski z analiz prognostycznych na potrzeby Polityki energetycznej Polski do 2050 roku. Załącznik 2. do Polityki energetycznej Polski do 2050 roku*, Warszawa, czerwiec 2015.
- [11] Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies Sustainable Production and Consumption Unit European IPPC Bureau, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants*, Final Draft, 2016.
- [12] Cholewiński M., Szydełko A., *Techniki pomiaru zawartości rtęci, chloru i siarki w paliwach stałych*, Zeszyty Energetyczne Tom 1. Problemy współczesnej energetyki, 175-188, 2014.
- [13] Cholewiński M., *Techniki ograniczania emisji rtęci z bloków węglowych*, Dokonania Młodych Naukowców **5**, 385-390, 2014.
- [14] Wang S.X., Zhang L., Li G.H., Wu. Y., Hao J.M., Pirrone N., Sprovieri F., Ancora M.P., *Mercury emission and speciation of coal-fired power plants in China*, Atmospheric Chemistry and Physics **10**, 1183-1192, 2010.
- [15] Zhou J., Luo Z., Zhu Y., Fang M., *Mercury Speciation Transformation During Coal Combustion w: Mercury Emission and its Control in Chinese Coal-Fired Power Plants*, Advanced Topics in Science and Technology in China, 29-104, 2013.
- [16] Xu M., Qiao Y., Zheng Ch., Li L., Liu J., *Modeling of homogeneous mercury speciation using detailed chemical kinetics*, Combustion and Flame **132**, 208-218, 2003.
- [17] Hławiczka S., *Rtęć w środowisku atmosferycznym*, Prace i Studia **73**, Wydawnictwo IPIŚ PAN, Zabrze, 2008.
- [18] Kozaczka J., *Procesy spalania. Inżynierskie metody obliczeń*, Wydawnictwa AGH, Kraków, 1993.
- [19] Vosteen B.W., Straube S., Koeser H., *Mercury Sorption and Mercury Oxidation by Chlorine and Bromine at SCR DeNO_x Catalyst (Part A: Oxidation)*, 9th Annual EPA, DOE, EPRI, EEI Conference on Clean Air, Mercury, Global Warming & Renewable Energy, Westin La Paloma Resort, Tucson, Arizona, 2006.

- [20] PWC Rynek ciepła w Polsce, www.pwc.pl, 2012.
- [21] Spoerl R., Belo L., Shah K., Stanger R., Giniyatullin R., Maier J., Wall T., Scheffknecht G., *Mercury Emissions and Removal by Ash in Coal-Fired Oxy-fuel Combustion*, *Energy & Fuels* **28**, 123-135, 2014.
- [22] Ernst & Young, Polskie Stowarzyszenie Energetyki Wiatrowej, European Wind Energy Association, *Wpływ energetyki wiatrowej na wzrost gospodarczy w Polsce*, Raport Ernst & Young, SCORE: 002.03.12, 2012.
- [23] PN-G-04510:1991 *Paliwa stałe - Symbole i współczynniki przeliczeniowe*.
- [24] Kruczek S., *Kotły. Konstrukcje i obliczenia*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2001.
- [25] Hardy T., Kordylewski W., Mościcki K., *Zagrożenie korozją chlorkową w wyniku spalania i współspalania biomasy w kotłach*, *Archiwum Spalania* **9**, nr 3/4, 81-195, 2009.
- [26] Materiały internetowe, The Minamata Convention on Mercury: www.mercuryconvention.org (data pobrania: 28 czerwca 2017).
- [27] Cholewiński M., *Zawartość rtęci w paliwach stałych - badania własne*, *Zagadnienia aktualnie poruszane przez młodych naukowców* **1**, tom 2, 498-502, 2015.
- [28] Chmielniak T., Sajdak M., Misztal E., Mazurek I., Słowik K., *Technologia usuwania rtęci z węgla przed procesem zgazowania/spalania jako efektywny sposób obniżenia emisji rtęci do atmosfery*, Konferencja Rteć w przemyśle. Konwencja, ograniczanie emisji, technologia, Warszawa, 26 listopada 2014.