

EMISJA RTĘCI PODCZAS SPALANIA BIOMASY

¹Krystyna LECH-BRZYK, ¹Adam SIKORA, ²Stanisław KRUCZEK

¹Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska
Zakład Ekologii, Pl. Grunwaldzki 9, 50-370 Wrocław, krystyna.lech-brzyk@pwr.wroc.pl

²Vulcan Power Sp. z o.o., ul. Włodkowica 2, 50-272 Wrocław

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki pomiarów zawartości rtęci w popiele kotłowym po spalaniu różnych asortymentów biomas w kotłach różnego typu. Zawartości te zbilansowano z ilościami rtęci oznaczonymi w spalanej biomase. Skonfrontowano je również w wynikami obliczeń modelowych [1] stanów równowagowych układu CHONS (biomasa o znanym składzie) w funkcji temperatury i ilości dostarczanego do spalania powietrza, z udziałem rtęci, poszukując uzasadnienia mechanizmu podziału strumienia rtęci na poszczególne strumienie produktów odprowadzanych z kotłów. Badanymi obiektami były kotły: z rusztem schodkowym posuwisto-zwrotnym spalający słomę ciętą, z przedpaleniskiem fluidalnym, z przedpaleniskiem ceramicznym, z rusztem podsuwowym spalające trociny, pyły i wióry drzewne. Wyznaczono również orientacyjne wskaźniki emisji rtęci z tych kotłów.

1. Wprowadzenie

Polska od 2002 r. emituje do powietrza około 20 Mg rtęci rocznie, najwięcej w UE. W 2005 r. przy emisji całkowitej 20,1 Mg aż 8,1 Mg rtęci pochodziło z sektora produkcji i transformacji energii, a 2,0 Mg z sektora komunalnego i mieszkaniowego [2]. Rtęć jest jednym z najbardziej toksycznych pierwiastków spośród wszystkich metali ciężkich i wykazuje się największą lotnością oraz podatnością do przemian chemicznych. Jej toksyczne oddziaływanie wynika głównie ze zdolności do kumulowania w środowisku przyrodniczym. Do organizmu człowieka dostaje się głównie drogą pokarmową oraz przez powietrze (wdychanie i wchłanianie przez skórę) [3]. Problem emisji rtęci jest na tyle istotny, że UE opracowuje wspólną strategię jej ograniczenia oraz wprowadzenia limitów emisji.

Wielkość emisji rtęci zależy od jej zawartości w paliwie oraz rodzaju instalacji oczyszczania gazów [4]. Zawartość rtęci w węglu zależy od jego odmiany i pochodzenia. W węglach polskich zawartość rtęci wynosi 0,05-0,615 mg/kg, co przekłada się na wskaźniki emisji rtęci w granicach 1,98-24,34 mg/GJ, średnio 13,16 mg/GJ [4]. Inne źródło szacuje zawartość rtęci w istniejących polskich kopalniach na poziomie 0,1-0,15 mg/kg, choć zmienność tych wartości w poszczególnych kopalniach może kształtować się w granicach od 0,001 do 1,0 mg/kg [3]. Natomiast zawartość rtęci w biomasach wg [4] wynosi 0,018-0,03 mg/kg, odpowiednio dla słomy pszenicznej i rzepakowej oraz 0,0219-0,0437 mg/kg dla odpadowego drewna sosnowego, co przekłada się na wskaźniki emisji 1,0-0,7 mg/GJ, odpowiednio dla wymienionych słom i 1,4-2,7 mg/GJ dla odpadowego drewna sosnowego.

Parametry spalania biomas rzutują na formę fizyczną i właściwości fizyko-chemiczne odpadów, po ich spalaniu, które mogą decydować o zastosowaniu ich jako substytutu nawozów mineralno-organicznych w rolnictwie. Ważna jest więc znajomość mechanizmu podziału pierwiastków i związków chemicznych tworzących strumień odpadów emitowanych z kotła podczas spalania biomas na określone produkty – popiół odprowadzany bezpośrednio z komory spalania i fazę gazowo-pyłową, przechodzącą przez układ odzysku

ciepła do układu oczyszczania gazów i do komina. Obliczenia modelowe wykonane przez Szczepaniaka [1] umożliwiają analizę mechanizmu tego podziału i jego uzasadnienie.

W obliczeniach tych spalanie zostało potraktowane jako ciąg równowagowych stanów układu CHONS (węgiel, wodór, tlen, azot, siarka) w funkcji temperatury oraz ilości doprowadzanego powietrza. Na obraz równowag tego układu o składzie typowym dla biomasy nałożono następnie równowagi wybranych grup metali, rozpatrując oddzielnie każdy z nich i analizując ewentualne interakcje z pozostałymi, mineralnymi składnikami układu. Wykorzystano do tego program HSC Chemistry [1].

2. Metodyka badawcza

Badania przeprowadzono na czterech kotłach przemysłowych, spalających biomasę wg różnych technologii. Były to niżej wymienione kotły, dla których przeprowadzono 1 lub 2 serie pomiarowe:

1. kocioł z rusztem schodkowym posuwisto-zwrotnym WCO-160 S spalający słomę ciętą:
 - **seria L1:** przy wydajności cieplnej średniej 2,52 MW, co stanowi 72% wydajności nominalnej kotła i średniej temperaturze spalin tuż za kotłem $t_{sr} = 175^{\circ}\text{C}$ oraz przy współczynniku nadmiaru powietrza $\lambda = 2,09$;
 - **seria L2:** przy wydajności cieplnej średniej 3,00 MW, co stanowi 86% wydajności nominalnej kotła i średniej temperaturze spalin tuż za kotłem $t_{sr} = 177^{\circ}\text{C}$ oraz $\lambda = 1,84$;
2. kocioł ES-125 z przedpaleniskiem fluidalnym spalający trociny, pyły i wióry drzewne:
 - **seria S2:** przy wydajności cieplnej średniej 2,0 MW, co stanowi 77% wydajności nominalnej kotła i średniej temperaturze spalin tuż za kotłem $t_{sr} = 187^{\circ}\text{C}$ oraz $\lambda = 4,39$;
3. kocioł ERm 3,3 z przedpaleniskiem ceramicznym VK 75 spalający trociny:
 - **seria J1:** przy wydajności cieplnej średniej 2,1 MW, co stanowi 91% wydajności nominalnej kotła i średniej temperaturze spalin tuż za kotłem $t_{sr} = 136^{\circ}\text{C}$ oraz $\lambda = 4,84$;
 - **seria J2:** przy wydajności cieplnej średniej 2,1 MW, co stanowi 91% wydajności nominalnej kotła i średniej temperaturze spalin tuż za kotłem $t_{sr} = 162^{\circ}\text{C}$ oraz $\lambda = 2,68$;
4. kocioł z rusztem podsuwowym USF spalający trociny i wióry:
 - **seria Z1:** przy wydajności cieplnej średniej 1,2 MW, co stanowi 30% wydajności nominalnej kotła i średniej temperaturze spalin tuż za kotłem $t_{sr} = 158^{\circ}\text{C}$ oraz $\lambda = 3,34$;
 - **seria Z2:** przy wydajności cieplnej średniej 1,8 MW, co stanowi 45% wydajności nominalnej kotła i średniej temperaturze spalin tuż za kotłem $t_{sr} = 174^{\circ}\text{C}$ oraz $\lambda = 2,92$.

Spalane paliwa pobrane były z magazynów ciepłowni, zabezpieczone od wpływu warunków atmosferycznych, w stanie powietrzno-suchym.

Wykonano analizę techniczną i elementarną badanych biomas z uśrednionych próbek zgodnie z obowiązującymi normami..

Zawartość rtęci oznaczono w uśrednionych próbkach badanych biomas i popiołów pobranych z kotłów. Rtęć w próbkach stałych biomas i popiołów oznaczano za pomocą analizatora rtęci AMA 254 firmy Altech.

W popiołach z kotłów oznaczono także zawartość części palnych zgodnie z obowiązującą normą.

3. Wyniki badań i dyskusja

Wyniki badań właściwości fizyko-chemicznych próbek biomas i zawartości części palnych w popiele z kotła zamieszczono w tabeli 1.

Wyniki badań zawartości rtęci w biomasach i popiołach oraz orientacyjne wskaźniki emisji Hg z kotłów zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 1. Właściwości biomas oraz zawartość części palnych w odpadach po spalaniu

Lp	Parametr	L 1	L 2	S 2	J 1	J 2	Z 1	Z 2
<i>Analiza techniczna</i>								
1	Zawartość wilgoci W ^a , %	4,76	7,37	5,89	8,03	7,77	6,58	9,86
2	Zawartość popiołu A ^a , %	1,97	3,52	0,72	0,42	2,35	0,34	0,23
	A ^d , %	2,07	3,80	0,76	0,46	2,55	0,36	0,26
3	Zawartość części lotnych V ^a , %	80,33	72,38	79,81	76,52	74,56	77,02	57,84
	V ^{daf} , %	86,13	80,99	85,46	83,55	82,78	82,72	64,32
4	Ciepło spalania Q _s ^a , kJ/kg	17 796	17 420	18 900	17 835	17 325	18 088	16 445
5	Wartość opałowa Q _i ^a , kJ/kg	16 414	15 965	17 472	16 340	15 860	16 589	14 873
	Q _i ^{daf} , kJ/kg	17 598	18 118	18 709	18 062	17 857	17 995	16 539
<i>Analiza elementarna</i>								
6	Zawartość węgla C ^a , %	45,27	44,25	47,92	47,02	38,50	48,44	38,99
	C ^{daf} , %	48,54	49,66	51,31	51,36	42,83	52,04	43,36
7	Zawartość wodoru H ^a , %	5,80	5,84	5,88	5,95	5,84	6,13	3,86
	H ^{daf} , %	6,22	6,55	6,30	6,50	6,50	6,58	4,29
8	Zawartość azotu N ^a , %	0,40	0,74	0,10	0,10	0,17	0,18	0,14
	N ^{daf} , %	0,43	0,83	0,11	0,11	0,19	0,19	0,16
9	Zawartość siarki całkowitej S ^a _t , %	0,14	0,14	0,05	0,04	0,04	0,01	0,00
	S ^d _t , %	0,15	0,16	0,05	0,04	0,04	0,01	0,00
10	Zawartość siarki popiołowej S ^a _A , %	0,04	0,04	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
11	Zawartość siarki lotnej S ^a _C , %	0,10	0,10	0,04	0,03	0,03	0,01	0,00
12	Zawartość chlorków Cl ⁻ , %	0,223	0,1955	0,0214	0,0778	0,0361	<0,001	0,0083
<i>Części palne w odpadach po spalaniu słomy [%]</i>								
13	Popiół z kotła	3,78	3,98	24,19	1,30	0,10	73,50*	77,00*

*pył pobrany spod multicyklonu

Tabela 2. Zawartości Hg w biomase i popiołach, udziały w stosunku do Hg wprowadzonej w paliwie oraz wskaźniki emisji Hg z kotłów

Lp	Zawartość Hg	L 1	L 2	S 2	J 1	J 2	Z 1	Z 2
1	<u>Biomasa</u> mg/kg s.m.	0,03708	0,01209	0,01712	0,02231	0,03407	0,01188	0,00923
	mg/h	24,39	9,47	8,30	11,90	18,85	3,62	4,53
2	<u>Popiół</u> mg/kg s.m.	0,04064	0,02799	0,03690	0,04227	0,01399	0,1946*	0,0789*
	mg/h	1,26	1,06	0,855	1,10	0,38	2,85*	1,94*
	%	5,17	11,19	10,30	9,24	2,02	78,73*	42,83*
3	<u>Faza gazowo-pył. za kotłem</u> mg/h	23,13	8,41	7,44	10,80	18,47		
	%	94,83	88,81	89,70	90,76	97,98		
4	<u>Wskaźniki emisji</u> mg/GJ	2,04	0,66	0,83	1,14	1,94		

* pył pobrany spod multicyklonu

Rtęć oraz jej połączenia, szczególnie chlorkowe charakteryzują się znaczną lotnością. Rtęć topi się w temperaturze $-38,72^{\circ}\text{C}$, a wrze w 357°C . W konsekwencji cała rtęć przechodzi do fazy gazowej, zarówno w procesach pirolizy, jak i zgazowania. Jeżeli w układzie jest chlor, to w warunkach utleniających i niższych temperaturach (427°C) wiąże on całość rtęci w formę $\text{HgCl}_2(\text{g})$ (temperatura topnienia 277°C , wrzenia 304°C), natomiast w temperaturach wyższych (827°C) znaczenie chloru jest małe i parom metalicznej rtęci towarzyszy mała ilość $\text{HgO}(\text{g})$ (temperatura topnienia 476°C), a dopiero w dalszej kolejności $\text{HgCl}_2(\text{g})$ [1].

W seriach pomiarowych **L1, L2, S2, J1, J2** faktycznie zdecydowana większość Hg przemieściła się za kocioł do fazy gazowo-pyłowej (odpowiednio 95, 89, 91 i 98%), a w popiołach z kotła pozostało 2-11% Hg w stosunku do ilości Hg wprowadzonej z paliwem. Hellwig i in. [5] stwierdzili w gazach odlotowych 73% rtęci i 26% w pyłach z elektrofiltra. Tak więc wyniki własne dla wymienionych serii pomiarowych i [5] są zgodne z obliczeniami równowagowymi [1]. Dla serii tych niewielkie były też zawartości części palnych w popiołach z kotła (0,1-4,2%), więc nie zakłócały obrazu przemieszczania się rtęci.

W seriach **Z1** i **Z2** pobrano popiół nie z kotła, tylko pył spod multicyklonu. Stwierdzono w nim wysokie zawartości rtęci, zwłaszcza w serii **Z1** (około 79% w stosunku do ilości Hg wprowadzonej z paliwem), co nie jest zgodne z badaniami [5]. Wynikać to może z wysokiej zawartości części palnych w tym pyłe (w seriach **Z1** i **Z2** – około 74 i 77%).

Na tworzenie się form chlorkowych rtęci miała wpływ obecność chloru w spalanej biomase. Najwyższe ilości chloru występowały w spalanej słomie i były to wartości rzędu około 0,2%, w odpadach drzewnych – o rząd mniejsze. Obecność form chlorkowych w gazie jest istotna w aspekcie usuwania rtęci ze spalin [6].

5. Wnioski

Na podstawie badań przeprowadzonych na obiektach przemysłowych - kotłach spalających biomasę wg różnych technologii stwierdzono dla serii S1, L1, L2, J1, J2 przemieszczanie się rtęci zgodne z modelem równowag stworzonym przez [1] z wykorzystaniem programu HSC.

Proces spalania odpadów drzewnych w kotle z rusztem podsuwowym USF w seriach Z1 i Z2 był niecałkowity, w pyłe spod multicyklonu znajdowało się ponad 73 % części palnych i w nim wysokie zawartości rtęci, wyższe niż wykazane w pyłe spod odpylacza przez [5].

Uzyskane orientacyjne wskaźniki emisji rtęci z badanych kotłów wynoszą 0,66-2,04 mg/GJ dla spalanej słomy i 0,83-1,94 mg/GJ dla spalanych odpadów drzewnych, co zgodne jest z danymi literaturowymi [4].

Literatura

1. Szczepaniak W.: Frakcjonowanie metali w procesach termicznego przetwarzania biomasy i stałych odpadów komunalnych, Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław, 2005.
2. Rocznik Statystyczny Ochrony Środowiska, 2007.
3. Lorenz U. in.: Zawartość rtęci jako potencjalny czynnik ograniczający wartość użytkową węgla kamiennego i brunatnego. Górnictwo i geoinżynieria, 2007, zeszyt 3/1, 335-349.
4. European Commission DG Environment: Cost and environmental effectiveness of options for reducing mercury emissions to air from small-scale combustion installations. Final Report, 2005.
5. Hellweg S. i in.: Modeling Waste Incineration for Life-Cycle Inventory Analysis in Switzerland, Environmental Modeling and Assessment, 2001, 6, 219-235.
6. Gostomczyk M.A. i in.: Ograniczanie emisji rtęci ze spalin kotłów opalanych węglem. Mat. Konf. Emisje, Zagrożenie, Ochrona Powietrza, PZITS Wrocław, 841, 2004, 101-108.