

## OGRANICZENIE EMISJI RTĘCI Z PROCESÓW SPALANIA WĘGLA

Mieczysław A. GOSTOMCZYK, Maria JĘDRUSIK, Arkadiusz ŚWIERCZOK  
Politechnika Wrocławska, Instytut Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów  
Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław  
[maria.jedrusik@pwr.wroc.pl](mailto:maria.jedrusik@pwr.wroc.pl)

### STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono źródła emisji rtęci wraz z przeglądem technologii umożliwiających redukcję emisji rtęci do atmosfery. Omówiono kierunki działań zmierzających do ograniczenia rtęci oraz przedstawiono wyniki badań własnych wraz z wnioskami. Spalanie węgla to główne źródło emisji rtęci w skali światowej. W 2005 roku wyemitowano do atmosfery 1930 Mg rtęci, z czego 45% to emisja z procesów spalania węgla. W związku z dowiedzioną szkodliwością związków rtęci, w ostatnich latach prowadzi się intensywne badania nad ograniczaniem emisji rtęci. Stosuje się następujące technologie: iniekcja węgla aktywnego przed odpylaczem, dodatek  $\text{CaBr}_2$  do węgla (rośnie ilość  $\text{Hg}^{+2}$  usuwanej wraz z pyłem w elektrofiltrze oraz mokrych i pół-suchych instalacjach odsiarczania spalin), utlenianie rtęci w spalinach przed instalacją odsiarczania (przy udziale  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ).

### 1. Wprowadzenie

W środowisku naturalnym rtęć występuje wprawdzie w ilościach śladowych, ale z uwagi na jej toksyczność oraz zdolność włączania się w różne cykle obiegu przyrodniczego, stanowi zagrożenie dla zdrowia i życia człowieka. Unia Europejska w ostatnich latach systematycznie zaostrza normy dopuszczalnych stężeń rtęci w powietrzu atmosferycznym.

Spalanie węgla to główne źródło emisji rtęci w skali światowej. W 2005 roku wyemitowano 1930 Mg rtęci. Procesy technologiczne mające największy udział w emisji rtęci to spalanie węgla – 45%, produkcja złota – 30%, hutnictwo – 9%, cementownie – 7%, spalarnie odpadów – 6%, produkcja chloru i alkaliów oraz krematoria – 3%. Analizując dane nt. emisji rtęci na poszczególnych kontynentach stwierdzić można, że największa jest w Azji – około 610 ton/rok, USA – 94 ton/rok oraz w Europie (bez Rosji) – 104 ton/rok [1].

Najwięcej instalacji ograniczających emisję rtęci pracuje w USA. Przewiduje się, że do roku 2014 emisja rtęci z dużych kotłów spalających węgiel zmniejszy się z 40 Mg/rok (w 2006 r) do 2,5 Mg/rok (skuteczność usuwania około 93%) [2]. Takie ograniczenie jest wynikiem nowej polityki EPA, popieranej przez Prezydenta USA. W wyniku tej polityki zakłada się, że wszystkie oddane do eksploatacji nowe kotły (od 2010 roku), natomiast od 2013 roku wszystkie istniejące, będą musiały być wyposażone w instalacje do ograniczenia emisji rtęci z podaną skutecznością [2]. W Polsce w 2005 roku maksymalna szacowana wartość emisji rtęci była na poziomie 20 Mg/rok i zakładając jej 93% redukcję uzyskana wartość wyniosłaby 1,4 Mg/rok.

Z badań krajowych węgla [3] wynika, że średnia zawartość rtęci w węglu kamiennym zawiera się od 50 do 150 ppb, a w węglu brunatnym od 120 do 370 ppb. Zawartość rtęci w odpadach paleniskowych wskazuje, że znajduje się ona głównie w popiele lotnym, a tylko niewielka jej część w żużlu.

W procesie spalania węgla następuje szereg reakcji chemicznych, które prowadzą do rozkładu wszystkich związków chemicznych, zawierających rtęć. W wyniku tych procesów w temperaturze powyżej 927 °C w spalinach znajduje się już tylko rtęć metaliczna  $\text{Hg}^0$  w

postaci pary (cząsteczki < 1 µm). W miarę ochładzania spalin, poniżej 540 °C [4] rtęć ta może być utleniona przez składniki zawarte w fazie gazowej, takie jak NO<sub>2</sub>, HCl, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O oraz popiół lotny, i w efekcie powstają różne związki rtęci (tabela 1). Związki te mogą być zaadsorbowane na cząstkach popiołu i usuwane w elektrofiltrach, filtrach tkaninowych lub instalacjach mokrego odsiarczania, gdyż są dobrze rozpuszczalne w wodzie [5].

Tabela 1. Związki rtęci występujące w spalinach pochodzących ze spalania węgla

Lp.	Nazwa	Symbol	Temperatura wrzenia (°C)
1.	Rtęć	Hg	356,6
2.	Chlorek rtęciowy	HgCl <sub>2</sub>	302,0
3.	Bromek rtęciowy	HgBr <sub>2</sub>	322,0
4.	Jodek rtęciowy	HgJ <sub>2</sub>	354,0
5.	Tlenek rtęciawy	Hg <sub>2</sub> O	Rozkłada się >100 °C
6.	Tlenek rtęciowy	HgO	Rozkłada się >500 °C
7.	Węglan rtęciawy	Hg <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Rozkłada się >130 °C
8.	Azotan rtęciowy	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Temperatura topnienia 79 °C
9.	Siarczan rtęciowy	HgSO <sub>4</sub>	Rozkłada się przed przejściem w fazę ciekłą

Zauważono, że przy spalaniu węgla zawierających znaczne ilości: chloru, bromu czy jodu, rośnie stężenie rtęci utlenionej, a maleje stężenie rtęci metalicznej. Mechanizm utleniania rtęci w procesie spalania węgla zawierających chlor, brom lub jod jest następujący: podczas spalania następuje rozkład soli zawierających chlor, jod lub brom do HCl, HJ i HBr, przy czym 0,5÷9% tych związków ulega dalszemu rozkładowi do Cl<sub>2</sub>, J<sub>2</sub> i Br<sub>2</sub>, które reagują z rtęcią metaliczną, tworząc odpowiednio sole HgCl<sub>2</sub>, HgBr<sub>2</sub> i HgJ<sub>2</sub>, trwale w wysokich temperaturach w formie par. Rtęć utleniona usuwana jest ze spalin zarówno w odpylaczach suchych jak i mokrych oraz pół-suchych IOS. Natomiast skuteczność usuwania rtęci metalicznej Hg<sup>0</sup> w w/w urządzeniach jest niewielka. Nieorganiczne związki rtęci są szkodliwe dla otoczenia i toksyczne dla żywych organizmów, głównie w wyniku przekształcania się ich w środowisku wodnym (dzięki aktywności mikroorganizmów) do postaci toksycznej metylortęci.

Dane literaturowe wskazują, że w wyniku spalania węgla do atmosfery uwalnia się 30÷75% rtęci zawartej w paliwie. Stopień usuwania rtęci i jej związków zależy głównie od stopnia przejścia rtęci metalicznej do rtęci utlenionej, przy czym główny składnik rtęci utlenionej to HgCl<sub>2</sub>. Wielkość emisji zależy od procesu spalania oraz sposobu oczyszczania spalin; skuteczność usuwania rtęci w elektrofiltrze wynosi 30÷40%, natomiast w instalacji mokrego odsiarczania można usunąć ze skutecznością 80÷90% rtęć Hg<sup>2+</sup> (dwuwartościową) oraz rtęć zaadsorbowaną przez fazę stałą, ale nie rtęć elementarną Hg<sup>0</sup>, której skuteczność usuwania wynosi 26,6% [6].

## 2. Usuwanie rtęci i jej związków ze spalin

Prowadzone od wielu lat badania pozwoliły na poznanie przemian rtęci i jej związków w procesie spalania, a także w czasie przepływu spalin przez układ katalitycznej redukcji NO<sub>x</sub> (SCR), odpylacz (elektrofiltr, filtr tkaninowy), układy odsiarczania (mokra i półsucha IOS).

## 2.1. Adsorpcja rtęci i jej związków przez cząstki popiołu

Skuteczność usuwania rtęci i jej związków w wyniku adsorpcji na cząstkach niesionego przez spaliny popiołu jest zależna od zawartości niespalonego węgla w popiele. Im gorszy jest proces spalania i im większa zawartość niespalonego węgla w popiele, tym mniejsza jest emisja rtęci i jej związków [5]. Dytlenek siarki inhibituje zdolność adsorpcji rtęci i jej związków przez popiół zawierający niespalony węgiel.

Mechanizm procesu adsorpcji jest następujący: w spalinach z kotła rtęć ma postać par rtęci metalicznej, a zawarty w spalinach HCl aktywuje cząsteczki węgla w popiele i w miarę obniżania temperatury,  $Hg^0$  adsorbuje się w chlorowanych porach węgla i ulega utlenianiu. Jeśli w spalinach nie ma HCl (HBr, HJ) to nie ma sorpcji  $Hg^0$  (rtęci metalicznej) na cząstkach popiołu, a sorpcja rtęci utlenionej  $HgCl_2$  jest mniejsza.

Sorpcja rtęci i jej związków zależna jest od temperatury – skuteczność procesu adsorpcji rtęci i jej związków na cząsteczkach pyłu zawierających niespalony węgiel wzrasta z obniżaniem się temperatury spalin, Stężenie rtęci i jej związków w emitowanych spalinach maleje wraz ze wzrostem stężenia sadzy w spalinach.

Skuteczność usuwania rtęci i jej związków rośnie wraz ze skutecznością utleniania rtęci, dlatego węgle aktywne (chlorowane, bromowane, jodowane) są bardzo dobrymi utleniaczami, jak i sorbentami.

## 2.2. Usuwanie rtęci w elektrofiltrach

Badania zawartości rtęci w popiele lotnym przed elektrofiltrami wykazały, że jest ona kilkakrotnie większa niż zawartość rtęci w węglu, co wskazuje na dużą pojemność sorpcyjną popiołu lotnego [7, 8]. Popioły lotne z kotłów fluidalnych, ze względu na dobrze rozwiniętą porowatą powierzchnię, stanowią potencjalny adsorbent dla rtęci, szczególnie gdy zawierają niespalony węgiel [9].

W tabeli 2 zamieszczono wyniki badań własnych zawartości rtęci dla wybranych zakresów średnic cząstek  $d$  popiołów lotnych ze spalania węgla brunatnego w kotle fluidalnym i pyłowym osadzonych w elektrofiltrze laboratoryjnym.

Tabela 2. Wyniki oznaczeń zawartości rtęci w próbkach wybranych popiołów lotnych ze spalania węgla brunatnych

Popiół lotny		Zawartość Hg mg/kg (ppm)		Węgiel organiczny %
		$9 < d < 45 \mu m$	$100 < d < 160 \mu m$	
Kocioł fluidalny	przed e-filtrem	0,35110	0,06625	0,14
	osadzony w e-filtrze	0,36940	0,14400	
		$9 < d < 25 \mu m$	$100 < d < 160 \mu m$	
Kocioł pyłowy	przed e-filtrem	0,44835	0,08529	0,18
	osadzony w e-filtrze	0,42305	0,06605	

Na podstawie analizy badań wstępnych zauważono, że dla próbek z kotła fluidalnego większa zawartość rtęci występuje w popiele zatrzymanym w elektrofiltrze dla frakcji drobnych, niż dla frakcji grubej ( $100 < d < 160 \mu m$ ), przy tej samej zawartości niespalonego węgla w pyłe polidispersyjnym. Podobną zależność zaobserwowano dla próbki popiołu z kotła pyłowego. Obserwacje te potwierdzają wyniki badań próbek popiołu z kotłów fluidalnych dużej mocy, przedstawione w pracy [10], gdzie wykazano, że im drobniejsza jest

frakcja ziaren tym więcej zawiera ona rtęci  $Hg^0$  oraz, że im mniejszy jest rozmiar ziaren pyłów, tym wyższa jest w nich koncentracja niespalonego C. Wskazuje to, że  $Hg^0$  jest adsorbowana na ziarnach popiołu w obszarach zawierających pierwiastkowy węgiel. Proces wymywania rtęci z porów wykazał, że około 70% rtęci jest na trwale związane w ziarnach.

W tabeli 3 zestawiono wyniki analizy składu chemicznego badanych popiołów.

Tabela 3. Skład chemiczny (%) badanych popiołów lotnych

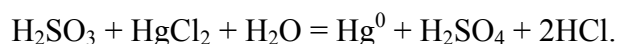
Skład chemiczny	Rodzaj pyłu	
	kocioł fluidalny	kocioł pyłowy
SiO <sub>2</sub>	41,00	54,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,30	4,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,60	4,42
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,07	0,27
TiO <sub>2</sub>	2,08	1,03
CaO	3,03	25,90
MgO	1,97	4,43
SO <sub>3</sub>	2,80	4,72
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,22	0,26
Na <sub>2</sub> O	3,61	0,09
K <sub>2</sub> O	1,28	0,24

### 2.2.1. Ograniczenie emisji rtęci za pomocą aglomeratorów cząstek submikronowych

Aglomeratory są to urządzenia instalowane w kanałach spalin przed elektrofiltrami, wykorzystujące zjawisko łączenia się cząstek submikronowych z cząstkami o większych rozmiarach w bipolarnym polu elektrostatycznym, co znacznie ogranicza emisję drobnych pyłów. Pomiary wykonywane na obiektach przemysłowych wykazały, że działanie aglomeratorów elektrostatycznych prowadzi do zmniejszenia emisji cząstek pyłu poniżej PM<sub>2,5</sub> (o średnicach poniżej 2,5 μm) w zakresie od 70 do 90%. Zauważono, że bardzo drobne cząstki pyłu mają wyższą koncentrację metali ciężkich, w tym również rtęci [10]. Badania przeprowadzone w USA w Elektrowni Watson [11] pokazały, że można wykorzystać bipolarne pole elektrostatyczne do zwiększenia adsorpcji par rtęci na cząstkach węgla, wykorzystując do tego niespalony węgiel w popiele lub poprzez wtrysk do spalin węgla aktywowanego. Pozwoliło to na redukcję stężenia rtęci o około 75%.

### 2.3. Usuwanie rtęci w absorberach instalacji mokrego odsiarczania spalin

Zawarte w spalinach utlenione związki rtęci (głównie HgCl<sub>2</sub>) usuwane są w absorberach IOS (rozpuszczalność chlorku rtęci rośnie wraz ze wzrostem temperatury od 36 g/dm<sup>3</sup> w 0 °C do 4800 g/dm<sup>3</sup> w 100 °C). Równocześnie znane jest zjawisko reemisji rtęci z absorbentów SO<sub>2</sub>. Zawarty w zawiesinie sorpcyjnej H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> reaguje z rozpuszczonymi solami rtęci, zgodnie z reakcją:



Reemisji można uniknąć dodając, np. preparat zwany TMT-15 (C<sub>3</sub>S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Na<sub>3</sub>), w postaci 15% wodnego roztworu [12]. Dodatek tego preparatu w ilości 5 cm<sup>3</sup>/Mg węgla do zawiesiny

cyrkulującej w absorberze powoduje wytrącenie rtęci w formie trudno rozpuszczalnego kompleksu merkaptanowego. Stężenie rozpuszczalnych związków rtęci spada z  $22 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{n}}$  do około  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{n}}$ , co w znacznym stopniu ogranicza reemisję (nie podano o ile wzrasta stężenie rtęci w gipsie).

Przyjęto, że stopień usuwania rtęci utlenionej w absorberach IOS jest rzędu 70%, przy czym zdarzają się przypadki, że prawie cała zawartość rtęci utlenionej usuwana jest w odpylaczach i do absorbera dociera tylko niesiona przez spaliny rtęć metaliczna [5].

#### 2.4. Iniekcja do węgla związków bromu

Stwierdzono, że przy braku w węglu (spalinach) związków chloru i bromu, ilość łatwo usuwalnej rtęci utlenionej jest niewielka i praktycznie ponad 80% rtęci zawartej w węglu jest emitowana. W pracy [13] opisano badania nad zależnością stopnia utleniania rtęci od ilości i rodzaju dodanej do węgla soli (przed spaleniem). Przebadano następujące sole: NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, HCl, kompleks SEA-2 i CaBr<sub>2</sub>. Zauważono, że dodatek 0,2 kg CaBr<sub>2</sub>/Mg węgla powoduje utlenienie rtęci ze skutecznością około 90%. Najlepszy wynik z innymi związkami to 70% utlenienia rtęci przy dodatku 1,3 kg HCl/Mg węgla.

Przeliczenie tych danych na warunki eksploatacyjne, np. dla jednego kotła fluidalnego w Elektrowni Turów, gdzie spala się 252 Mg węgla/h i emituje spaliny w ilości  $950\,000 \text{ m}^3_{\text{n}}/\text{h}$ , co daje strumień  $50,4 \text{ kg CaBr}_2/\text{h}$ , a wynikowe stężenie HBr w spalinach wynosi około  $42 \text{ mg}/\text{m}^3_{\text{n}}$ . Bromek wapnia jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie, więc jeśli nie znajdzie się w spalinach to przejdzie do popiołu (rozpuszczalność CaBr<sub>2</sub> wynosi  $1420 \text{ g}/\text{dm}^3$  wody). Węgłe zawierają różne stężenia chloru i bromu, np. w węglu kamiennym z Illinois (USA) zawartość chloru wynosi 0,1%, (1 kg/Mg węgla), zawartość Hg wynosi 0,1 g/Mg, zawartość bromu wynosi 0,02% (0,2 kg/Mg węgla). W tym przypadku można przyjąć, że naturalna zawartość bromu i chloru w tym węglu powinna wystarczyć do utlenienia rtęci ze skutecznością powyżej 90%, jeśli wyniki badań znajdą potwierdzenie w warunkach przemysłowych [14].

#### 2.5. Iniekcja do spalin przed odpylaczem węgla aktywnego PAC (*Powdered Activated Carbon*)

W spalarniach odpadów usuwa się dioksyny, furany oraz rtęć przez iniekcję do spalin przed urządzeniem odpylającym węgla aktywnego. Obecnie tę technologię stosuje się również w wielu elektrowniach w USA.

Węgiel aktywny (PAC) skutecznie usuwa rtęć ze spalin, ale technologia ta ma wiele niedogodności, szczególnie przy iniekcji PAC do spalin przed elektrofiltrem ponieważ:

- zwiększa się zawartość węgla w popiele, co ogranicza możliwość utylizacji popiołu (beton); aby ograniczyć tę niedogodność czasami wprowadza się PAC do spalin przed ostatnią strefą elektrofiltru lub po elektrofiltrze ustawia się układ iniekcji PAC oraz filtr workowy jako ostatni stopień odpylania,
- maleje skuteczność odpylania (zbyt niska rezystywność, cząstki submikronowe),
- znacznie wzrasta koszt oczyszczania spalin,
- przy iniekcji do ostatniej strefy odpylacza występuje problem utylizacji osobno odbieranego z tej strefy popiołu ze znaczną zawartością węgla i rtęci.

Najlepsze wyniki uzyskuje się przy iniekcji do spalin bromowanego PAC. W technologii TOXECON, przy iniekcji do spalin  $16,0 \text{ mg PAC}/\text{m}^3$  spalin, uzyskuje się skuteczność usuwania rtęci rzędu 90%. Wg danych z grudnia 2009 [15] w USA

zainstalowano lub zakontraktowano instalacje do iniekcji PAC do spalin w elektrowniach, o łącznej mocy 60 tys MW<sub>e</sub>.

## 2.6. Inne technologie usuwania rtęci ze spalin

Ostatnio prowadzi się intensywne badania nad nowymi technologiami ograniczającymi jednocześnie emisje wielu zanieczyszczeń – Multi-Pollutant Technologies [14].

W skali przemysłowej eksploatowane są tylko jednostki radiacyjne: E-Beam, między innymi w Elektrowni Pomorzany. Na podstawie badań na instalacji pilotowej [16] skuteczność usuwania rtęci w tej technologii wynosi około 97%. Pozostałe technologie i ich stopień rozwoju przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Nowe technologie do równoczesnego usuwania ze spalin zanieczyszczeń gazowych i rtęci

Technologia	Typ instalacji	Usuwanie Hg %	Zdolność do usuwania innych zanieczyszczeń %	Zastosowanie
E-Beam	Komercyjna	98	SO <sub>2</sub> : > 95, NO <sub>x</sub> : 90	Nowe, modernizowane
EnviroScrub/Pahlman	Doświadczalna/pilotowa, mała skala	> 67	SO <sub>2</sub> : 99, NO <sub>x</sub> : 93-97	Nowe, modernizowane
Electrocatalytic oxidation	Demonstracyjna	90	SO <sub>2</sub> : 98, NO <sub>x</sub> : 90	Nowe, modernizowane
LoTOx	Demonstracyjna/komercyjna	> 90	SO <sub>2</sub> : > 95, NO <sub>x</sub> : 70-95	Nowe, modernizowane
PEESP	Doświadczalna/pilotowa	> 98	SO <sub>2</sub> : 95, (z mokrym odsiarczaniem)	Nowe, modernizowane
K-Fuel	Demonstracyjna/komercyjna	> 70	SO <sub>2</sub> : > 30, NO <sub>x</sub> : > 45	Dla węgla brunatnego

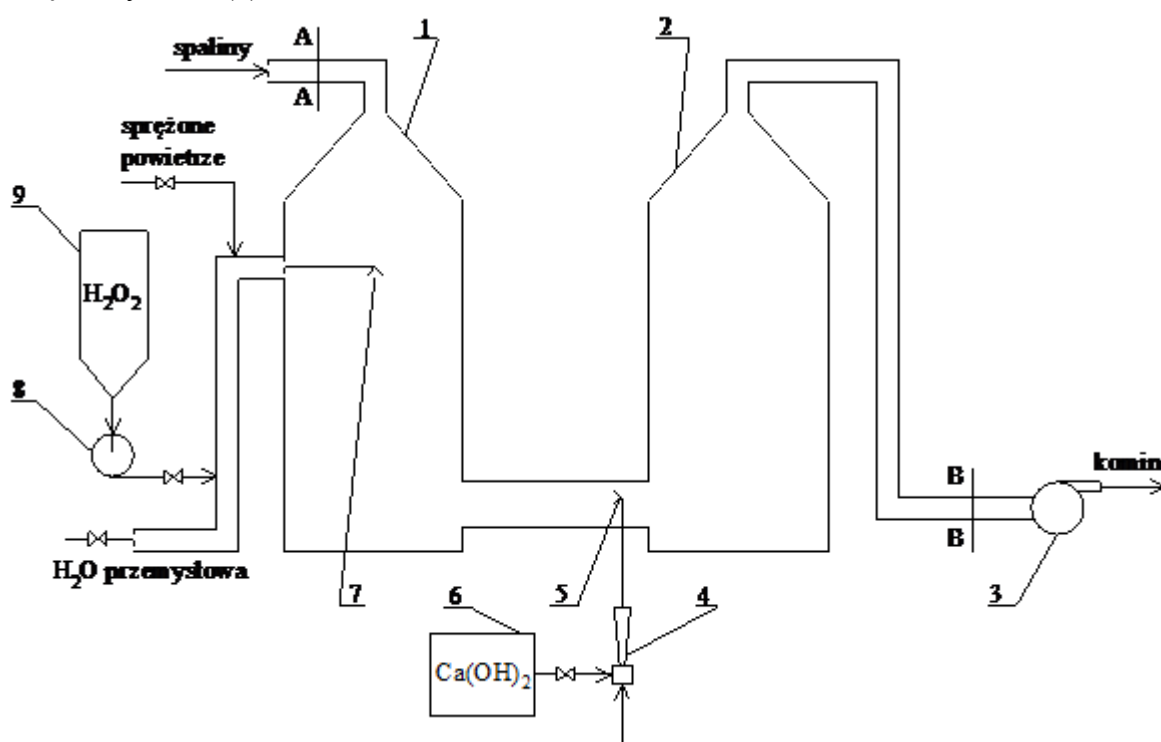
Charakterystyka technologii wymienionych w tabeli 4:

- EnviroScrub/Pahlman – iniekcja do spalin pyłu MnO<sub>2</sub>,
- E-Beam – wykorzystuje napromieniowanie spalin wiązką wysokoenergetycznych elektronów w celu jonizacji kwaśnych gazów i przyspieszenia ich chemicznej neutralizacji substancjami alkalicznymi,
- Electrocatalytic oxidation – katalityczne utlenianie NO,
- LoTOx – iniekcja ozonu do spalin przed IOS,
- PEESP – plazmowa jonizacja gazów przed mokrym elektrofiltrem,
- K-Fuel – to technologia polegająca na wstępnej obróbce paliwa, stosowana głównie przy węglu brunatnym. Proces polega na separacji grawitacyjnej mokrej lub suchej, w której zmniejsza się zawartość popiołu, siarki i rtęci. Etap drugi to iniekcja pary wodnej (240°C) do ciśnieniowego aparatu przepływowego (340 kPa). W procesie technologicznym następuje uwolnienie części siarki i rtęci oraz wody. Kondensat z tego procesu oczyszcza się, a wzbogacony węgiel spala się w kotle.

### 3. Badania własne nad usuwaniem rtęci ze spalin

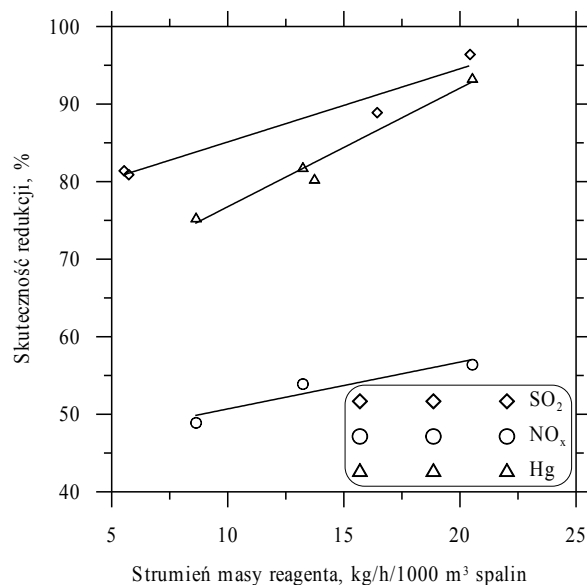
W 2007 roku w ramach współpracy z firmą Indigo Technologies USA przeprowadzono badania na instalacji pilotowej w Elektrowni Gadsden USA [17, 18]. Na rys. 1 pokazano schemat instalacji pilotowej. Przepływ odpylonych w elektrofiltrze spalin przez instalację wynosił  $50\,000\text{ m}^3_{\text{n}}/\text{h}$ . Spaliny zawierały średnio:  $3,6\text{ g SO}_2/\text{m}^3_{\text{n}}$ ,  $0,346\text{ g NO}/\text{m}^3_{\text{n}}$  ( $0,53\text{ g NO}_2/\text{m}^3_{\text{n}}$ ), około  $30\text{ mg pyłu}/\text{m}^3_{\text{n}}$  oraz około  $4\text{ }\mu\text{g Hg}^{\text{T}}/\text{m}^3_{\text{n}}$ .

Opracowana technologia polega na iniekcji do spalin utleniacza ( $\text{H}_2\text{O}_2$  lub  $\text{O}_3$ ), w przypadku spalania węgla z małą zawartością chloru; w procesie oczyszczania spalin ze spalarni odpadów i przy współspalaniu biomasy można stosować tańszy utleniacz ( $\text{NaOCl}$  lub  $\text{Ca(OCl)}_2$ ). Zanieczyszczone spaliny przepływają przez reaktor (1), w którego górnej części za pomocą dyszy (7) podawany jest roztwór wody utlenionej. Dalszy etap oczyszczania spalin odbywa się w kanale łączącym reaktor (1) z odpylaczem (2), gdzie za pomocą injektora (4) dozowany jest dyszą (5) suchy  $\text{Ca(OH)}_2$ . Oczyszczone gazy usuwane są do komina za pomocą wentylatora (3).



Rys. 1. Schemat instalacji pilotowej: 1 – reaktor, 2 – odpylacz, 3 – wentylator, 4 – injektor, 5 – dysza dozująca suchy  $\text{Ca(OH)}_2$ , 6 – zbiornik suchego  $\text{Ca(OH)}_2$ , 7 – dysza dwustrumieniowa do dozowania  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 8 – pompa, 9 – zbiornik  $\text{H}_2\text{O}_2$ , A – A, B – B – przekroje pomiarowe

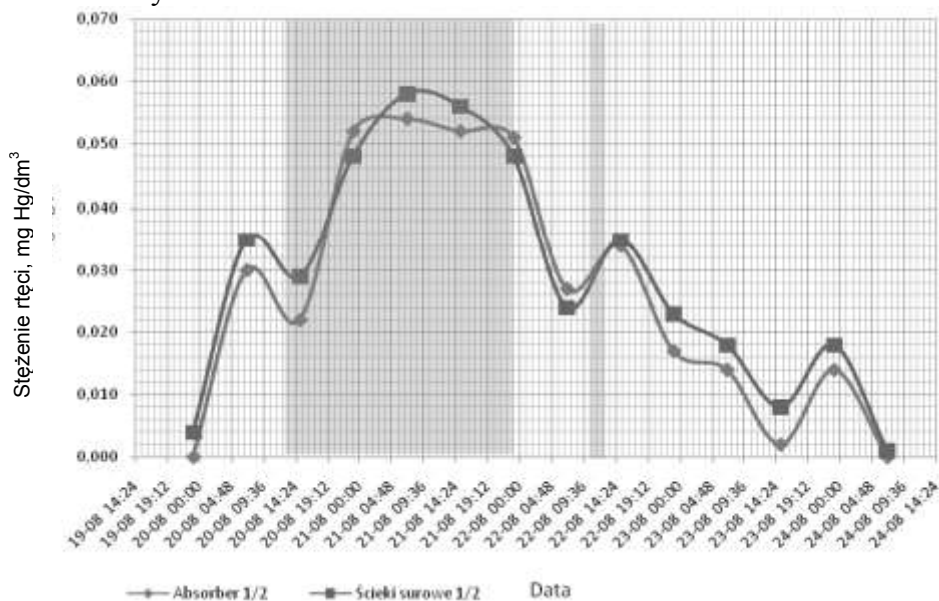
Celem badań było sprawdzenie skuteczności technologii w zakresie ograniczania emisji  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  i rtęci. Na rys. 2 pokazano wpływ iniekcji  $\text{Ca(OH)}_2$  oraz  $\text{H}_2\text{O}_2$  na skuteczność usuwania wybranych zanieczyszczeń spalin.



Rys. 2. Zależność skuteczności usuwania zanieczyszczeń gazowych od strumienia podawanego reagenta

Zgodnie z oczekiwaniami skuteczność redukcji wszystkich trzech zanieczyszczeń rośnie praktycznie liniowo wraz ze wzrostem ilości dozowanego reagenta. Skuteczność usuwania SO<sub>2</sub> przy podawaniu 20 kg/h Ca(OH)<sub>2</sub> wyniosła około 95%. Skuteczność usuwania NO<sub>x</sub> przy podawaniu 20 kg/h H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wyniosła około 56%. Uzyskano skuteczność redukcji Hg na poziomie 94%, co pozwala na ograniczenie stężenia rtęci całkowitej z poziomu 4 μg/m<sup>3</sup><sub>n</sub> do 0,27 μg/m<sup>3</sup><sub>n</sub>.

W sierpniu 2009 r. przeprowadzono badania nad ograniczeniem emisji NO<sub>x</sub> z kotłów 1 i 2 w Elektrowni Dolna Odra. Przy iniekcji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do spalin przed absorberem osiągnięto około 90% skuteczność usuwania rtęci ze spalin [19]. Jakkolwiek nie prowadzono bezpośrednich pomiarów stężenia rtęci w spalinach, to oznaczano zmiany stężenia rtęci w zawieszynie sorpcyjnej. Zmiany stężenia rtęci w zawieszynie sorpcyjnej i ściekach przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Wyniki pomiaru stężenia rtęci w zbiorniku pod absorberem oraz w ściekach surowych



Przed iniekcją H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do spalin przed absorberem IOS w zawieszynie sorpcyjnej nie wykryto rtęci. Iniekcję H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zaczęto dnia 19.08, a zakończono 22.08.2009 r. Widać wyraźny wzrost stężenia rtęci w cieczach i stopniowy spadek po zakończeniu iniekcji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (objętość cieczy w obiegu IOS wynosiła około 7 000 m<sup>3</sup>). Na podstawie wyników badań można założyć, że w badanym okresie w spalinach nie występowała rtęć utleniona (jej stężenie w cieczy obiegowej wynosiło zero), która prawdopodobnie została usunięta w elektrofiltrze. Natomiast występowała rtęć metaliczna Hg<sup>0</sup>, która pod wpływem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utleniła się i przeszła do roztworu. Po 2 dobach od zaprzestania iniekcji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> rtęć ponownie zniknęła z cieczy obiegowej.

#### 4. Podsumowanie

- Źródłem emisji rtęci są przede wszystkim procesy spalania węgla. Ograniczenie udziału tradycyjnych metod spalania węgla poprzez spalanie, np. w cyklu kombinowanym ze zgazowaniem węgla (IGCC), spowoduje zmniejszenie emisji rtęci,
- zawartość rtęci w popiele lotnym rośnie wraz ze zmniejszaniem się średnicy ziaren popiołu,
- zastosowanie wysokosprawnych elektrofiltrów może znacząco ograniczyć emisję rtęci do atmosfery w zakresie drobnych frakcji (poniżej PM<sub>2,5</sub>),
- zastosowanie mokrych i półsuchych technologii odsiarczania spalin pozwoli na ograniczenie emisji Hg o około 70%,
- brak w/w instalacji będzie wymagał stosowania innych metod ograniczania emisji rtęci, np. wtrysku węgla aktywnego do strumienia spalin za kotłem,
- utlenianie rtęci przed instalacjami odsiarczania spalin umożliwia niskokosztowe ograniczenie emisji Hg do atmosfery.

#### Literatura

1. Pacyna E.G. *et al*: Global emission of mercury to the atmosphere from antropogenic sources in 2005 and its future projection until 2020. MEC6-6<sup>th</sup> Int. Experts Workshop, Lubliana, Slovenia, 22-24 April, 2009.
2. Sharon Mc Gee: Current status in USA, MEC6-6<sup>th</sup> Int. Experts Workshop, Lubliana, Slovenia, 22-24 April, 2009.
3. Wojnar K., Wisz J.: Rtęć w polskiej energetyce. Energetyka, 2006.
4. Gale T., Lani B., Offen G.: Mechanisms governing the fate of mercury in coal-fired power systems, Fuel Proces. Technol., 2008, 89, 139-151.
5. Nguyen Y.V., Pessione G.F.: A Three-Year assesment of Mercury mass balance from Lambston's Coal Fired Boilers Equipped with FGD and SCR, Power Plant Air Pollution Control Symposium, Baltimore, August 28-31, 2008.
6. Pavlish J. H., *et al*: Status review of mercury control options for coal-fired power plants, Fuel Proces. Technol., 2003, 82, 89– 165.
7. Lee S.J., *et al*: Speciation and mass distribution of mercury in a bituminous coal-fired power plant, Atmosph. Envir., 2006, 40, 2215-2224
8. Zhang L., *et al*: Mercury emission from six coal-fired power plants in China, Fuel Proces. Technol., 2008, 89, 1033-1040.
9. Wang Y., *et al*: Experimental study on mercury transformation and removal in coal-fired boiler flue gases, Fuel Proces. Technol. 2009, 90, 643-651.

10. Kobyłecki R., Wichliński M., Bis Z.: Badania akumulacji rtęci w popiołach lotnych z kotłów fluidalnych, *Polityka ekologiczna*, 2009, tom 12, zeszyt 2/2, 285-293.
11. Truce R., Wilkins J., Crynack R., Harrison W.: Enhanced mercury collection using the Indigo Agglomerator, *Proc. ICESP-X, Australia 2006*, Paper 4C1.
12. *Todkit for Identification and Quantification of mercury Releases*, pilot draft, 2005 UNEP.
13. Rini M., Vosteen B.: 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, 2008*, Paper No.73.
14. Józewicz W.: Control of mercury Emissions from Coal-fired power Plants, Raleigh, N. Carolina, USA, Oct. 24. 2007.
15. TOXECON, [www.netl.doe.gov](http://www.netl.doe.gov).
16. Kim *et all*: Mercury Oxidation with Electron Beam Irradiation, *MEGA Symposium, Baltimore, August 25-28, 2008, USA*, paper 45.
17. Truce R. Gostomczyk M.A., Jędrusik M.: Report of testing of INDIGO MAPS Technology at Gadsden Plant, December 2007 (niepubl.).
18. Gostomczyk M.A., Jędrusik M.: Doświadczalna instalacja do redukcji emisji SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> i rtęci ze spalin kotłowych, *Archiwum Energetyki*, 2008, tom XXXVIII, Nr 2.
19. Sobusik R., Gostomczyk M.A., Jakubiak M.: Sprawozdanie z badań wstępnych skuteczności ograniczania emisji NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, oraz rtęci w instalacji utleniania spalin w PGE ZEDO w Nowym Czarnowie, sierpień 2009, (niepubl.).