POLITYKA ENERGETYCZNA Tom 14 ♦ Zeszyt 2 ♦ 2011 PL ISSN 1429-6675

Michał WICHLIŃSKI*, Rafał KOBYŁECKI*, Zbigniew BIS**

Emisja rtęci podczas termicznej obróbki paliw

STRESZCZENIE. W pracy przedstawiono wyniki badań emisji rtęci podczas nagrzewania i spalania próbek węgla kamiennego i brunatnego. Wyniki wskazują, że rtęć w badanych próbkach występuje w postaci następujących związków: HgO, Hg₃(SO₄)O₂, Hg₂SO₄, HgO₂ oraz HgCl₂. W efekcie przeprowadzonych badań ustalono także, iż w trakcie obróbki termicznej rtęć zawarta w węglu wydzielana jest w początkowej fazie nagrzewania ziaren paliwa oraz odgazowania i spalania części lotnych. Tym samym istnieją potencjalne możliwości usuwania rtęci w temperaturach poniżej temperatury zapłonu pozostałości koksowej (t.j. około 400°C). Badania wykazały ponadto, że wydzielenie rtęci z paliwa do fazy gazowej poprzedzało emisję innych składników spalin, przede wszystkim CO i CO₂.

SŁOWA KLUCZOWE: węgiel, rtęć, obróbka termiczna, precombustion

Wprowadzenie

Zasoby węgla są ogromne i dość równomiernie rozmieszczone na Ziemi, niestety jego spalanie wiąże się z emisją dwutlenku węgla oraz innych zanieczyszczeń gazowych [5], których ograniczenie wymuszają coraz bardziej restrykcyjne przepisy ochrony środowiska. Poczyniono wiele w celu ograniczenia emisji dwutlenku siarki, pyłu, czy tlenków azotu; obecnie zaś dąży się do ograniczenia emisji dwutlenku węgla, a kolejnym wyzwaniem będzie ograniczenie emisji metali ciężkich, takich jak rtęć, kadm i ołów. W niektórych

^{*} Dr inż., ** Prof. dr hab. inż. — Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska, Katedra Inżynierii Energii, Częstochowa; e-mail: michal.wichlinski@gmail.com, rafalk@is.pcz.czest.pl

krajach (np. w USA) obowiązują już regulacje prawne, dotyczące emisji rtęci z procesów spalania, zaś prace w tym zakresie prowadzone są także m.in. w Unii Europejskiej i Japonii.

Rtęć wprowadzana jest do środowiska głównie w efekcie spalania paliw stałych (rys. 1). Dla krajów takich jak Polska, w których jak podaje Grudziński [6] ponad 93% energii elektrycznej było w 2009 roku produkowane ze spalania węgla, problem ograniczenia emisji rtęci jest więc szczególnie istotny, tym bardziej, że szereg publikacji wskazuje na występowanie prawdopodobnej korelacji między spalaniem węgla a ładunkiem rtęci w środowisku [19, 20], zaś według prognoz Chmielniaka [9] w roku 2030 ilość energii wytworzonej przez szeroko rozumiane technologie węglowe będzie prawie dwukrotnie wyższa niż w roku 2000.



Rys. 1. Emisja rtęci ze źródeł antropogenicznych w Europie w 2000 roku [1] Fig. 1. Emission of mercury from anthropogenic sources in Europe in 2000 [1]

Mimo, że rtęć w węglu występuje w stosunkowo niewielkich ilościach (rzędu 0,1 µg/kg [2]), to biorąc pod uwagę strumienie spalanego paliwa, typowa elektrownia węglowa emituje rocznie do atmosfery około 50 kg Hg [3], co w skali świata daje emisję około 1500 ton/rok [4].

Rtęć może być emitowana w trzech głównych formach: jako rtęć elementarna Hg^0 , rtęć dwuwartościowa Hg^{2+} i rtęć związana na cząstkach popiołu $Hg_{(p)}$. Największy problem, z punktu widzenia ograniczenia emisji, stanowi rtęć elementarna, która jest słabo rozpuszczalna w wodzie i może utrzymywać się w postaci gazowej w atmosferze przez okres kilku lat. Pozostałe dwie formy nie stanowią takiego zagrożenia, gdyż Hg^{2+} jest dobrze rozpuszczalna w wodzie i może być łatwo usuwana ze spalin np. w instalacji mokrego odsiarczania, zaś rtęć związana z cząstkami popiołu jest łatwo usuwana w elektrofiltrze. Niewiele jest danych na temat związków, w jakich rtęć występuje w węglu. Poszczególne publikacje skupiają się raczej jedynie na ustaleniu, czy rtęć jest w formie związków organicznych czy też nieorganicznych. Ustalenie, w jakim związku znajduje się rtęć oraz kiedy następuje jej wydzielenie z paliwa w trakcie jego nagrzewania i spalania jest jednak istotne z punktu widzenia możliwości ograniczania emisji rtęci do atmosfery za pomocą metod tzw. *precombustion*, stosunkowo tanich i polegających przede wszystkim na oddziaływaniu na paliwo przed jego wprowadzeniem do komory paleniskowej. Wiedza na temat form i związ-ków w jakich rtęć występuje w węglu pozwoli na określenie optymalnej temperatury obróbki termicznej, tak aby umożliwić wydzielenie rtęci przy jednoczesnym ograniczeniu utraty części lotnych zawartych w paliwie.

Wiele wyników badań (m.in. [2, 10, 12, 13, 14]) wskazuje, że najwiecej rteci w weglu związane jest z pirytem; jednakże oprócz pirytu źródłem rtęci mogą być także związki organiczne oraz np. sfaleryt [15]. W pracy [18] autorzy wskazują na występowanie korelacji pomiędzy siarką pirytową a rtęcią, dowodząc, że rtęć związana z pirytem (Hg_{pvr}) jest główną formą Hg w węglu. Obecność rtęci w pirycie może być skutkiem kilku procesów, m.in. tego, że piryt może zawierać mikrointruzje cynobru, bądź też że rtęć może być izomorficznie włączona w piryt podczas jego formowania w roztworach hydrotermalnych, ewentualnie z powodu właściwości elektrochemicznych i sorpcyjnych pirytu, który może "pochłaniać" rtęć z otoczenia w temperaturach przekraczających 200°C. Autorzy pracy [16] zakładają, że rtęć występuje w węglu w postaci rtęci związanej z siarczkami, iłami oraz związkami organicznymi twierdząc jednocześnie, że w przebadanych przez nich węglach o wysokiej zawartości siarki (średnio około 2,3%) istnieje korelacja pomiędzy zawartością rtęci a zawartością poszczególnych form siarki, przy czym zawartość rtęci maleje w następujacej kolejności: siarka pirytowa, siarka związana z siarczanami, siarka związana ze związkami organicznymi. Z kolei w pracach [7-8] autorzy dowodzą, że znaczne ilości rtęci zawartej w węglu emitowane jest w temperaturach 200–300°C, co wskazuje na prawdopodobne występowanie rtęci związanej ze związkami organicznymi oraz w postaci cynobru.

Przedstawione skrótowo dane literaturowe wskazują na potencjalne możliwości wydzielania związków rtęci w efekcie obróbki termicznej paliwa w niskich temperaturach, nie przekraczających 400°C. Jednakże – z punktu widzenia technicznej realizacji procesu termicznej obróbki paliwa – istotne jest przede wszystkim ustalenie jak szybko i w trakcie którego etapu procesu nagrzewania i spalania węgla zachodzi wydzielenie rtęci. Uzyskaniu informacji eksperymentalnych na ten temat poświęcono badania, których wybrane wyniki przedstawiono w niniejszej pracy.

1. Metodyka badań

Do badań emisji rtęci podczas termicznej obróbki i spalania paliw stałych wybrano trzy próbki węgli: dwie próbki, A i B, należały do grupy węgli kamiennych, próbkę C zaś stanowił węgiel brunatny. Wyniki analizy technicznej i elementarnej próbek przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Analiza techniczna i elementarna węgli użytych w badaniach

Oznaczenie	Jednostka	Węgiel kamienny A	Węgiel kamienny B	Węgiel brunatny C
Wilgoć przemijająca W _{ex}	%	8,4	6,1	10,3
Wilgoć higroskopijna W _h	%	3,1	7,1	15,9
Popiół A ^a	%	24,8	24,8	5,6
Części lotne VM ^a	%	26,2	20,2	39,6
Fixed carbon FC ^a	%	45,6	47,2	38,7
Ciepło spalania Q _s ^a	kJ/kg	26 246	24 800	21 522
Wartość opałowa Q _i ^a	kJ/kg	25 295	23 794	20 181
Zawartość siarki Sta	%	1,04	0,58	0,5
Zawartość pierwiastka węgla C ^a	%	51,5	53,0	53,3
Zawartość rtęci Hg ^a	ng/g	131	79	231

TABLE 1. Proximate and ultimate analysis of coals used in the experiments

Oznaczania zawartości rtęci w węglach oraz w gazach wydzielających się w efekcie obróbki termicznej próbek dokonywano przy użyciu spektrometru LUMEX RA-915+ wraz z przystawką RP-91C, działającego na zasadzie pomiaru stężenia rtęci realizowanego z zastosowaniem spektroskopii zeemanowskiej z wysokoczęstotliwościową modulacją polaryzacji światła, bez konieczności akumulacji rtęci na złotym sorbencie. Spektrometr umożliwia oznaczanie zawartości rtęci w próbkach stałych oraz w próbkach gazowych *on-line*. Zestaw pomiarowy pokazano na rysunku 2. Więcej szczegółów technicznych zawiera instrukcja obsługi analizatora [17].

Badania laboratoryjne emisji rtęci w trakcie nagrzewania i spalania próbek paliw przeprowadzone zostały na dwóch stanowiskach ogrzewanych elektrycznie. Pierwszym stanowiskiem był poziomy piec przepływowy, w którym na ramieniu termowagi umieszczano próbkę węgla, poddawaną nagrzewaniu i spalaniu. Zastosowana konfiguracja układu pieca oraz organizacja przepływu gazów umożliwiała ciągłe śledzenie oraz rejestrację zmian masy próbek nie zakłóconą przepływem gazów. Jednocześnie możliwe było oznaczanie zawartości rtęci w gazach odlotowych. Drugim stanowiskiem laboratoryjnym wykorzystanym w badaniach było pionowe stanowisko z warstwą fluidalną, w którym możliwy był jednoczesny pomiar zmian zawartości rtęci, dwutlenku węgla, tlenku węgla, tlenu oraz dwutlenku siarki w gazach odlotowych w trakcie spalania węgla.

Rozpoznania form rtęci występujących w badanych węglach dokonano wykorzystując dyfraktometr rentgenowski XRD Seifert 3003T-T. W badaniach zastosowano promieniowanie $k_{\alpha co}$ o długości fali 0,17902 nm.



Rys. 2. Spektrometr do oznaczania zawartości rtęci Lumex RA-915+ wraz z przystawką RP-91C Fig. 2. Mercury spectrometer Lumex RA-915+ with the additional setup RP-91C

2. Wyniki badań

Na rysunkach 3–4 pokazano rentgenogramy wybranych próbek węgla. Wyniki wskazują na występowanie rtęci w postaci następujących związków: HgO, Hg₃(SO₄)O₂, Hg₂SO₄, HgO₂ oraz HgCl₂. Tlenek rtęci (HgO – montroydite), występuje w złożach hydrotermalnych i składa się wagowo z około 92% rtęci i około 8% tlenu [5]. Jego pełny rozpad następuje w temperaturze około 500°C, choć może zachodzić częściowo nawet w 325°C [11]. Z kolei w skład cząsteczki Hg₃(SO₄)O₂ (schuettidite) wchodzi Hg (wagowo ok. 83%), siarka (ok. 4%) oraz tlen (ok. 13%). Związek ten tworzy się na skutek utleniania cynobru (HgS) przez światło słoneczne [5] i ulega dekompozycji w temperaturze 170–290°C. HgCl₂ (sublimat) ulega dekompozycji w niskich temperaturach, t.j. 70–220°C, z maksimum w temperaturze około 120°C [11], natomiast Hg₂SO₄ ulega termicznej dekompozycji w dość szerokim zakresie temperatur (120–480°C) z maksimum w 280°C [11].

Na rysunkach 5–7 pokazano wyniki badania kinetyki wychodzenia rtęci przeprowadzone w stanowisku z poziomym przepływem gazów. Próbki węgli umieszczano na ramieniu termowagi i wprowadzano do stanowiska nagrzanego wstępnie do wymaganej temperatury, dokonując rejestracji ubytku masy próbek węgli oraz zmian stężenia rtęci w gazach odlotowych.

Analiza wyników wskazuje, że emisja rtęci następuje natychmiast po wprowadzeniu próbki do stanowiska i nakłada się częściowo na okres wychodzenia części lotnych. Czas emisji rtęci był jednak znacznie krótszy niż czas spalania próbek i wynosił około 50 sekund dla węgla A oraz około 75 sekund dla węgli B i C. Czasy spalania próbek paliw wynosiły



Rys. 3. Dyfraktogram próbki węgla kamiennego (węgiel A) Fig. 3. XRD profile of the hard coal sample (coal A)

odpowiednio około 175s w przypadku węgli kamiennych oraz około 80s w przypadku próbki węgla brunatnego. Krótszy – w porównaniu do czasu spalania – czas "wychodzenia"



Rys. 4. Dyfraktogram próbki węgla brunatnego (węgiel C) Fig. 4. XRD profile of the lignite sample (coal C)



Rys. 5. Zmiany masy próbki węgla oraz stężenia rtęci w spalinach. Węgiel A, próbka spalana w powietrzu w temperaturze 850°C

Fig. 5. The mass loss of coal sample and the variation of the concentration of mercury in the flue gas. Coal A, combustion in air at 850°C



Rys. 6. Zmiany masy próbki węgla oraz stężenia rtęci w spalinach. Węgiel B, próbka spalana w powietrzu w temperaturze 850°C

Fig. 6. The mass loss of coal sample and the variation of the concentration of mercury in the flue gas. Coal B, combustion in air at 850°C

rtęci wskazuje, że jej emisja zachodzi w początkowym etapie nagrzewania paliwa oraz spalania części lotnych.



Rys. 7. Zmiany masy próbki węgla oraz stężenia rtęci w spalinach. Węgiel C, próbka spalana w powietrzu w temperaturze 850°C

Fig. 7. The mass loss of coal sample and the variation of the concentration of mercury in the flue gas. Coal C, combustion in air at 850°C

Wyniki badań emisji rtęci oraz innych wybranych składników spalin podczas spalania węgla w temperaturze 850°C w stanowisku z warstwą fluidalną pokazano na rysunkach 8–10.

Jak widać na rysunku 8 rtęć wydziela się praktycznie natychmiast po wprowadzeniu próbki węgla do kolumny fluidalnej; koniec procesu wychodzenia rtęci nastąpił praktycznie po 20 s od wprowadzenia próbki. Z kolei proces spalania, sygnalizowany wzrostem stężenia CO oraz spadkiem stężenia O_2 , rozpoczął się dopiero w końcowej fazie emisji rtęci, czyli po około 10 s od wprowadzenia próbki węgla do kolumny fluidalnej. Pojawienie się maksimum emisji CO_2 dopiero po około 15 s świadczy, że w początkowym okresie proces spalania był niezupełny. Maksymalna chwilowa zawartość rtęci w spalinach wynosiła około 700 ng/m_n³, zaś stężenie CO dochodziło do 4500 ppm. Emisja CO_2 była niewielka i nie przekraczała 7%.

Na rysunku 9 pokazano przebiegi zmian stężeń wybranych składników spalin w trakcie spalania próbki węgla B. Podobnie jak poprzednio (rys. 8), emisja Hg nastąpiła natychmiast po wprowadzeniu węgla do kolumny fluidalnej, choć w tym przypadku koncentracja rtęci w spalinach była dużo niższa i wyniosła maksymalnie 40 ng/m_n³. Wzrost stężenia CO zarejestrowano dopiero po około 20 s od wprowadzenia próbki, zaś jego maksymalna zawartość w spalinach dochodziła do 2500 ppm. Wzrost emisji dwutlenku węgla zarejestrowano dopiero po około 20 s; podobnie jak w poprzednim przypadku (rys. 8) maksymalna zawartość tego gazu w spalinach nie przekraczała 7%.

Zmiany zawartości rtęci oraz innych gazów w spalinach podczas nagrzewania i spalania węgla C pokazano na rysunku 10. Kształt krzywych jest podobny jak w przypadku węgli kamiennych A i B (por. rys. 8–9).



Rys. 8. Przebiegi zmian stężenia wybranych gazów w spalinach podczas spalania węgla A w stanowisku z warstwą fluidalną. Materiał warstwy: piasek kwarcowy, temperatura 850°C

Fig. 8. The concentration of some chosen gaseous species in the flue gas during the combustion of coal A in the fluidized bed apparatus. Bed solids: quartz sand, bed temperature 850°C



Rys. 9. Przebiegi zmian stężenia wybranych gazów w spalinach podczas spalania węgla B w stanowisku z warstwą fluidalną. Materiał warstwy: piasek kwarcowy, temperatura 850°C

Fig. 9. The concentration of some chosen gaseous species in the flue gas during the combustion of coal B in the fluidized bed apparatus. Bed solids: quartz sand, bed temperature 850°C

Przedstawione wyniki badań potwierdzają, że w trakcie obróbki termicznej rtęć zawarta w węglu wydzielana jest w początkowej fazie nagrzewania ziaren paliwa oraz odgazowania i spalania części lotnych. Wyniki badań wskazują tym samym na potencjalne możliwości usuwania z węgla rtęci w temperaturach poniżej temperatury zapłonu pozostałości kok-



Rys. 10. Przebiegi zmian stężenia wybranych gazów w spalinach podczas spalania węgla C w stanowisku z warstwą fluidalną. Materiał warstwy: piasek kwarcowy, temperatura 850°C

Fig. 10. The concentration of some chosen gaseous species in the flue gas during the combustion of coal C in the fluidized bed apparatus. Bed solids: quartz sand, bed temperature 850°C

sowej, gdyż rozpad prawie wszystkich (z wyjątkiem HgO) związków rtęci, które zostały zidentyfikowane w badanych węglach (por. rys. 3–4) następuje w temperaturach poniżej 400°C. Wyniki badań wykazały, że rtęć wydzielana była z paliwa praktycznie natychmiast po wprowadzeniu próbki do komory spalania i jej wydzielenie poprzedzało emisję innych składników gazowych.

Podsumowanie

Opierając się na przedstawionych w niniejszym artykule wynikach badań można sformułować następujące wnioski:

1. W przebadanych próbkach węgli kamiennych i brunatnych rtęć występuje w postaci związków takich jak: HgO, Hg₃(SO₄)O₂, Hg₂SO₄, HgO₂, HgCl₂.

 Z wyjątkiem HgO, temperatury rozpadu poszczególnych związków rtęci mieszczą się w zakresie poniżej temperatury zapłonu węgla, co stwarza potencjalne możliwości usunięcia rtęci z węgla przed jego wprowadzeniem do komory paleniskowej.

3. Wykazano (por. rys. 5–10), że rtęć uwalniania jest z węgla praktycznie natychmiast po wprowadzeniu próbki paliwa do stanowiska laboratoryjnego.

4. Wydzielenie rtęci poprzedza emisję innych gazowych składników spalin (CO i CO₂). Potwierdzają to wyniki przedstawione na rysunkach 8–10.

Literatura

- [1] PACYNA E.G., PACYNA J.M., FUDAŁA J., STRZELECKA-JASTRZAB E., HŁAWICZKA S., PANASIUK D., 2006 – Mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe in 2000 and their scenarios until 2020. Science of the Total Environmental 370, 147–156.
- [2] YUDOVICH Y.E., KETRIS M.P., 2005 Mercury in coal: a review Part 1. Geochemistry, Coal Geology 62.
- [3] GŁODEK A., PACYNA J., 2009 Mercury emission from coal-fired power plants in Poland. Atmospheric Environment 43, 5668–5673.
- [4] SWAIN E.B., JAKUS P.M., RICE G., LUPI F., MAXSON P.A., PACYNA J.M., PENN A., SPIEGEL S.J., VEIGA M.M., 2007 – Socioeconomic consequences of mercury use and pollution. Ambio Vol. 36, No. 1, Month 2007.
- [5] MALKO J., 2007 Tendencje w wytwarzaniu energii elektrycznej rola węgla. Polityka Energetyczna t. 10, z. spec. 2, 13–24.
- [6] GRUDZIŃSKI Z., 2010 Konkurencyjność wytwarzania energii elektrycznej z węgla brunatnego i kamiennego. Polityka Energetyczna t. 13, z. 2, 157–170.
- [7] HIGUERAS P., OYARZUN R., BIESTER H., LILLO J., LORENZO S., 2003 A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almaden mining district, Spain. Journal of Geochemical Exploration 80.
- [8] HIGUERAS P., OYARZUN R., LUNAR R., SIERRA J., PARRAS J., 1999 The Las Cuevas deposit, Almaden district (Spain): an unusual case of deep-seated advanced argillic alteration related to mercury mineralization. Miner. Depos. 34.
- [9] CHMIELNIAK T., 2007 Nowe technologie wykorzystania pierwotnych stałych nośników energii. Polityka Energetyczna t. 10, z. spec. 2, 25–39.
- [10] YANG H., XU Z., FAN M., BLAND A.E., JUDKINS R.R., 2007 Adsorbents for capturing mercury in coal-fired boiler flue gas. Journal of Hazardous Materials 146, 1–11.
- [11] LOPEZ-ANTON M.A., YUAN Y., PERRY R., MAROTO-VALER M., 2010 Analysis of mercury species present during coal combustion by thermal desorption, Fuel 89.
- [12] RUCH R.R., GLUSKOTER H.J., KENNEDY E.J., 1971 Illinois State Geological Survey Environment Geology Notes 43.
- [13] TOOLE-O'NEIL B., TEWALT S.J., FINKELMAN R.B., AKRES D.J., 1999 Mercury concentration in coal-unraveling the puzzle. Fuel 78, 47-54.
- [14] DIEHL S.F., GOLDHABER M.B., HATCH J.R., 2004 Modes of occurrence of mercury and other trace elements in coals from the warrior field. Black Warrior Basin, Northwestern Alabama, international Journal of Coal Geology 59, 193–208.
- [15] MUKHERJEE A.B., ZEVENHOVEN R., BHATTACHATYA P., SAJWAN K.S., KIKUCHI R., 2008 Mercury flow via coal and coal utilization by-products: A global perspective, Resources, Conservation and Recycling 52, 571–591.
- [16] ZHENG L., LIU G., CHOU C.-L., 2007 The distribution, occurrence and environmental effect of mercury in Chinese coals. Science of the Total Environmental 384.
- [17] Instrukcja obsługi analizatora rtęci LUMEX RA-915+, LUMEX Ltd, 2004.
- [18] FINKELMAN R.B., BRAGG L.J., TEWALT S.J., 1990 Byproduct recovery from high-sulfur coals. Processing and Utilization of High-Sulfur Coals, vol. III. Elsevier, Amsterdam.

- [19] KOBYŁECKI R., WICHLIŃSKI M., BIS Z., 2007 Emisja rtęci ze spalania polskich węgli energetycznych. Współczesne Technologie i Urządzenia Energetyczne (J. Taler (Ed.)), I Konferencja NaukowoTechniczna WTiUE 2007, Kraków.
- [20] KLOJZY-KARCZMARCZYK B., MAZUREK J., 2007 Zanieczyszczenie gleby związkami rtęci w zasięgu oddziaływania konwencjonalnej elektrowni na paliwo węglowe. Polityka Energetyczna t. 10, z. spec. 2, Kraków, 593–602.

Michał WICHLIŃSKI, Rafał KOBYŁECKI, Zbigniew BIS

Emission of mercury during thermal treatment of fuels

Abstract

The paper presents the results of the investigation focused on the determination of mercury emission during heating and combustion of hard coal and lignite samples. The results indicated the following mercury compounds in the investigated samples: HgO, Hg₃(SO₄)O₂, Hg₂SO₄, HgO₂ and HgCl₂. It was found that mercury was evolved during the initial phase of sample thermal treatment (i.e. the heating, devolatilization and/or combustion of the volatiles) thus indicating that it is possible to remove the mercury compounds from the coal samples at temperatures much lower than the char ignition temperature (roughly 400°C). The results also indicated that the emission of gaseous mercury during the heating and combustion of coal preceded the emission of other flue gas components, particularly CO and CO₂.

KEY WORDS: coal, mercury, thermal treatment, precombustion